

Evaluatie van de pH metingen 2005-2007 met betrekking tot monsterneming, conservering en meetonzekerheid.

Auteur: B.L.Bajema
Rapportcode: VL-IO-AC0702
Volgnummer: 2
Datum: 29-01-2008

Goedgekeurd door:

Afdelingsmanager Chemie

Datum:

Inhoudsopgave

Samenvatting	3
1 Inleiding	7
2 Scope van de methode	7
3 Apparatuur en hulpmiddelen	7
3.1 pH-meter, WTW pH 330 of WTW pH 330i of WTW multi 340i	7
3.2 Gecombineerde glaselektrode (KCl-gevuld), WTW, Sentix 81	7
3.3 pH-meter , Metrohm, Titrino 716.....	7
3.4 Gecombineerde glaselektrode , Metrohm, Ecotrode.....	8
3.5 pH-meter , WTW InoLab level2	8
3.6 Gecombineerde glaselektrode , WTW SenTix 81	8
3.7 pH-meter titratie , Metrohm, Titrino 794	8
3.8 Gecombineerde glaselektrode , Metrohm Aquatrode plus.....	8
4 Reagentia en hulpstoffen	8
4.1 Bufferoplossing pH 4,00 Boom: Merck 94359010.....	8
4.2 Bufferoplossing pH 7,00 Boom: Merck 94399010.....	8
4.3 Bufferoplossing pH 9,00 Boom: Merck 946619010.....	8
4.4 Natriumcarbonaat, Na ₂ CO ₃ , Merck Pro Analyse 6392.....	8
4.5 Natriumwaterstofcarbonaat, NaHCO ₃ , Merck Pro Analyse 6329.....	8
4.6 1 ^e -lijnscontrolemonster (synthetisch matrixmonster)	8
5 Beschrijving onderzoek.....	8
5.1 Procedure veldmeting	8
5.2 Monsterneming en conservering.....	8
5.3 Procedure robotmeting.....	9
5.4 Procedure handmeting	9
5.5 Berekening van meetonzekerheid	10
5.6 Invloed van de temperatuur op het pH-koolzuurevenwicht.....	11
5.7 Evaluatie van de gegevens, verkregen uit heranalyses	11
5.8 Vergelijken van de resultaten van de veld-pH-meting met de laboratorium-pH- metingen	12
5.9 Berekening van meetonzekerheid uit gegevens van ringonderzoeken.....	12
6 Resultaten en discussie van onderzoek	13
6.1 Invloed van de temperatuur op het pH-koolzuurevenwicht.....	13
6.2 Meetonzekerheid van de robotmeting en de laboratorium(hand)meting.....	14
6.3 Meetonzekerheid van de veldmeting	15
6.4 Evaluatie van verschillen tussen Titrino pH-meting en WTW pH-meting	16
6.5 Evaluatie van de heranalyses	19
6.6 Relatie tussen heranalyse en houdbaarheid van monsters	21
6.7 Vergelijk tussen laboratoriummeting en veldmeting	22
6.8 Berekening van meetonzekerheid uit gegevens van ringonderzoeken.....	26
7 Conclusie	28
8 Literatuur.....	33

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702
 Volgnummer : 2
 Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

Samenvatting

De meting van de zuurgraad (pH) heeft in 2006 erg ter discussie gestaan. Deze discussie is toegespitst op de conservering en houdbaarheid van monsters en de meetonzekerheid, die een grote rol speelt in de berekening van de Saturationindex (SI) van water.

In dit onderzoeksrapport zijn de pH-metingen, die zijn uitgevoerd in de periode 2005 t/m 2007, geëvalueerd. De evaluatie moet een antwoord geven op de volgende vragen:

- Wat is de meetonzekerheid van de laboratorium-pH-meting?
- Wat is de meetonzekerheid van de veld-pH-meting (in situ)?
- Zijn er significante verschillen tussen de uitkomst van de veldmeting en de laboratoriummeting?
- Indien er verschillen zijn, kunnen die dan verklaard worden uit de houdbaarheid van de monsters?
- Is er een relatie tussen het matrixtype van het monster en verschil in resultaten tussen veldmeting en laboratoriummeting?
- Wat is de houdbaarheid van monsters?
- Wat is de meetonzekerheid van de SI-berekening?

De volgende resultaten zijn gevonden:

Meetonzekerheid pH meting

	Conc.		X _{gem}	S	n	Meetonzekerheid		
						TV (%)	±	k _v u002
Laboratoriummeting								
pH buffer	9		8.987	0.024	1655		±	0.049
pH controlemonster	9.85		9.805	0.041	738		±	0.083
pH duplometing op Lab								
pH (alle matrices, 2005- 2006)	act.niv.		7.57	0.134	6472		±	0.268
pH (alle matrices, 2007) 1)	act.niv.		7.61	0.103	12268		±	0.205
pH drinkwater 2007 1)	act.niv.		7.83	0.092	8468		±	0.184
pH grondwater 2007 1)	act.niv.		6.98	0.101	2498		±	0.202
pH Oppervlaktewater 2007 1)	act.niv.		7.49	0.110	136		±	0.220
pH Zwemwater 2007 1)	act.niv.		7.33	0.116	524		±	0.232
pH Proceswater 2007 1)	act.niv.		7.55	0.098	482		±	0.195
Veldmeting 2007 pH								
Drinkwater	act.niv.		9.53	0.087	17		±	0.174
Grondwater	act.niv.		5.4	0.076	17		±	0.152
Oppervlaktewater	act.niv.		7.9	0.076	17		±	0.152
Ringonderzoeken pH								
NEN 6411				0.13	30		±	0.26
KIWA VIO's								
Drinkwater	act.niv.			0.145	89		±	0.29
Grondwater	act.niv.			0.315	58		±	0.631
Overige parameters								
EGV	43	mS/m	99.10%	1.10%	148	99.10%	±	2.90%
CO3	60	mg/l	93.10%	4.00%	145	93.10%	±	8.80%
HCO3	170	mg/l	103.30%	2.30%	144	103.30%	±	4.90%
Ca	20	mg/l	101.30%	4.90%	208	101.30%	±	7.10%

1) Alleen monsters waarvan het elektrische geleidingsvermogen groter is dan 5 mS/m zijn meegenomen in berekening.

Code : VL-IO-AC0702
Volgnummer : 2
Datum : 29-01-2008

De meetonzekerheid van de laboratoriummeting voor een kunstmatig drinkwater monster is vastgesteld op 0.083 pH-eenheden. De meting heeft geen significante systematische afwijking.

Tussen de verschillende robot-units en de laboratorium(hand)meting zijn geen significante verschillen.

Er is een correlatie tussen de meetonzekerheid van de pH metingen en het elektrisch geleidingsvermogen.

De meetonzekerheid voor echte praktijkmonster wordt ingeschat op 0.18 tot 0.24 pH eenheden voor monsters met een elektrisch geleidingsvermogen van groter dan 5 mS/m.

De meetonzekerheid van de veldmeting is vastgesteld op 0.17 pH-eenheden. Dit resultaat lijkt beter dan de meetonzekerheid verkregen uit duplo metingen. Hierbij moet men wel bedenken dat veldmeting aan één monster zijn gedaan, die allemaal op dezelfde dag zijn uitgevoerd.

Evaluatie van verschillen tussen Titrino pH-meting en WTW pH-meting

Wanneer het temperatureffect op het koolzuurevenwicht mee in ogenschouw wordt genomen blijkt, dat er geen significant verschil in uitkomst tussen beide meters wordt aangetoond.

Evaluatie van de heranalyses

In 2006 zijn er 29450 pH-analyses op het laboratorium uitgevoerd. Van deze zijn 17739 analyses aangevraagd door de klant. Van deze monster is bij 1660 monsters een heranalyse (tweede) analyse uitgevoerd. Van de heranalysemetingen blijkt 3.1% buiten het betrouwbaarheidsinterval (95%) van de meetonzekerheid (± 0.12) te vallen. Dit betekent, dat het percentage foute analyse ruim binnen de gestelde norm valt.

Relatie tussen heranalyse en houdbaarheid van monsters

Uit de resultaten blijkt, dat er geen significante verschillen in het gemiddelde resultaat, van de oorspronkelijke waarde en de heranalyse waarde kan worden aangetoond. Omdat er niet naar matrix-type is gedifferentieerd, mogen er geen conclusies over de houdbaarheid van het monster worden getrokken. In algemene zin kan worden gezegd, dat het later analyseren dan 24 uur na monsterneming, geen significante andere resultaten oplevert t.o.v. het wel analyseren binnen deze conserveringstermijn.

Vergelijk tussen laboratoriummeting en veldmeting

Voor grondwater (75% anaërobe en 25% aërobe monsters) is er geen significant verschil aantoonbaar tussen de veldmeting en de laboratoriummeting. Voor grondwater is hiermee aangetoond, dat de gehanteerde conserveringstermijn van 24 uur legitiem is.

Proceswater (filtraatwater) is geen stabiel water. Het is belucht grondwater, dat tijdens het zuiveringsproces wordt bemonsterd. De reacties, die tijdens dit proces plaatsvinden, zijn waarschijnlijk nog gaande tijdens de bemonstering. De kans is groot, dat deze processen nog doorgaan in de monsterfles. De verwachting is, dat de pH zal dalen. Voor dit type water wordt er een significant verschil tussen de veldmeting en de laboratoriummeting gevonden.

Code : VL-IO-AC0702
Volgnummer : 2
Datum : 29-01-2008

Voor drinkwater (reinwater) blijkt een significant verschil aanwezig tussen veldmeting en de laboratoriummeting. Een verschil in temperatuur, waarbij het monster is gemeten heeft hierin geen rol. Mogelijk speelt de beperkte dataset met gegevens een rol. Het betreft hier een dataset met monsters van het reine water van een beperkt aantal pompstations. Dit zijn pompstations met problemen met betrekking tot het berekenen van de SI (saturationIndex). Het betreft hier pompstations, die ontharding en pH-correctie toepassen. Het reinwater is direct na productie bemonsterd. Waarschijnlijk vindt er nog na-ontharding plaats in de monsterfles. De dataset is niet representatief voor het matrixtype drinkwater om conclusies te trekken.

Voor oppervlaktewater is er geen significant verschil aantoonbaar tussen de veldmeting en de laboratoriummeting. Voor oppervlaktewater is hiermee aangetoond, dat de gehanteerde conserveringstermijn van 24 uur legitiem is.

Conclusie betreffende conservering en houdbaarheid

De door Vitens gehanteerde bemonsteringsprocedure, houdbaarheidstermijn en laboratorium pH-meting zal tot vergelijkbare resultaten leiden t.o.v. de veldmeting (in-situ), indien het stabiele watermonsters betreft. Niet belucht **grondwater, drinkwater** en **oppervlaktewater** behoren tot de groep "stabiel water". Er is aangetoond, dat dit type monster minimaal 24 uur houdbaar is.

Proceswater (belucht grondwater, filtraatwater, water direct na ontharding/pH-correctie) behoren niet tot de groep "stabiel water". Dit type water moet in-situ (in het veld) worden gemeten.

Er bestaat een direct verband tussen de pH, waterstofcarbonaatgehalte, carbonaatgehalte en elektrische geleidingsvermogen. In NEN-EN-ISO 5667-3 wordt voor de laatste drie parameters een houdbaarheid van 24 uur gegeven. Dit zou ook voor de zuurgraad moeten gelden.

SI (saturation Index) berekening (NEN 6535 en NPR 6538)

De verzadigingsindex is een berekening, die wordt bepaald uit de gemeten pH van het water en het berekende pH-evenwicht van het water:

$$SI = pH - pH_s$$

$$pH_s = pK_2 - pK_s + p(Ca^{2+}) + pf(Ca^{2+}) + p(HCO_3^-) + pf(HCO_3^-)$$

Vitens streefwaarde: $-0,2 < SI < 0,3$

Vitens grenswaarde: $SI > -0,2$

Voor de berekening van de SI heeft men o.a. het waterstofcarbonaatgehalte, de zuurgraad, het elektrisch geleidingsvermogen, calciumgehalte en de temperatuur nodig. De eerste drie zijn evenwichtparameters, die afhankelijk zijn van de temperatuur. Voor een juiste SI-berekening moeten deze alle drie bij dezelfde temperatuur worden bepaald. Het pleit er voor om alle drie metingen op het laboratorium uit te voeren. De afdeling monsterneming is er niet op ingericht om een nauwkeurige meting van het waterstofcarbonaat gehalte in het veld te doen. Uit de resultaten, die zijn verkregen over de meetonzekerheid, wordt ook een nauwkeuriger resultaat op het laboratorium verkregen.

De opdrachtgever wordt voor een dilemma geplaatst, indien hij de SI wil weten van een niet stabiel watertype. De samenstelling van het water zal veranderen tijdens het vervoer naar het laboratorium.

De gemeten pH speelt een belangrijke rol in de berekening van de SI. Ook de berekende evenwichts-pH is onderhevig aan een meetfout. In de berekening van de

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702
 Volgnummer : 2
 Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

evenwichts pH speelt ook de meetonzekerheid van het EGV, carbonaat gehalte, waterstofcarbonaat gehalte en calcium gehalte.

	Conc.	X _{gem}	S	n	Meetonzekerheid		
					TV (%)	±	k _v u002
Laboratoriummeting							
EGV	43 mS/m	99.1%	1.1%	148	99.1%	±	2.9%
CO ₃	60 mg/l	93.1%	4.0%	145	93.1%	±	8.8%
HCO ₃	170 mg/l	103.3%	2.3%	144	103.3%	±	4.9%
Ca	20 mg/l	101.3%	4.9%	208	101.3%	±	7.1%

Het Waterleidingbesluit stelt, dat de SI van het afgeleverde drinkwater groter moet zijn dan - 0.2 SI-eenheden. De oorsprong van deze norm is terug te vinden in KIWA Mededeling 73. Als uitgangspunt is genomen, dat drinkwater niet kalkoplossend mag zijn. Dit komt overeen met een SI > 0. Er is toen ook rekening mee gehouden, dat de bepaling ook een meetfout heeft. Men is er van uitgegaan, dat de meetonzekerheid ca. 0.2 SI eenheden is. Dit betekent, dat indien de absolute waarde van de SI groter is dan 0.2, met een betrouwbaarheid van 95% kan worden gezegd, dat er significant van nul wordt afgeweken.

Zowel NEN 6411 als ook de resultaten, die in dit rapport zijn gepresenteerd, duiden aan, dat de meetonzekerheid veroorzaakt door alleen de pH-meting al meer is dan 0.2 eenheden. Hierbij moet de meetfout van de berekening van de evenwichts-pH nog worden opgeteld.

Op grond van deze resultaten moet men concluderen, dat de norm in het Waterleidingbesluit voor de SI erg scherp staat.

Code : VL-IO-AC0702
Volgnummer : 2
Datum : 29-01-2008

1 Inleiding

De meting van de zuurgraad (pH) heeft in 2006 erg ter discussie gestaan. Deze discussie is toegespitst op de conservering en houdbaarheid van monsters en de meetonzekerheid, die een grote rol speelt in het berekenen van de Saturationindex (SI) van water.

Internationaal wordt voor de conservering NEN-EN-ISO 5667-3 gehanteerd. Deze zegt dat de houdbaarheid van grond-, drink- en oppervlaktewater monsters slechts 6 uur is. Nationaal wordt veel het SIKB-protocol 3001 gehanteerd. Deze zegt dat, de houdbaarheid van grond-, drink- en oppervlaktewater monsters 14 dagen is.

Vitens hanteert een conserveringstermijn van 24 uur. De Raad voor Accreditatie (RvA) heeft commentaar geleverd op de conserveringstermijn, die in het SIKB-protocol 3001 staat. De RvA stelt, dat, indien een laboratorium een conserveringstermijn hanteert, die afwijkt van NEN-EN-ISO 5667, deze afwijking moet onderbouwen.

Voor de berekening van de SI (Saturation Index) is een nauwkeurige pH-meting nodig. De meetonzekerheid van de SI-berekening wordt voor het overgrote deel bepaald door de meetonzekerheid van de pH-meting. Indien de SI-waarde niet voldoet aan de norm, wordt het drinkwaterbedrijf geconfronteerd met forse investeringen.

In dit onderzoeksrapport zijn de pH-metingen, die zijn uitgevoerd in de periode 2005 t/m 31-03-2007 geëvalueerd. De evaluatie moet een antwoord geven op de volgende vragen:

- Wat is de meetonzekerheid van de laboratorium-pH-meting?
- Wat is de meetonzekerheid van de veld-pH-meting (in situ)?
- Zijn er significante verschillen tussen de uitkomst van de veldmeting en de laboratoriummeting?
- Indien er verschillen zijn, kunnen die dan verklaard worden uit de houdbaarheid van de monsters?
- Is er een relatie tussen het matrixtype van het monster en verschil in resultaat tussen veldmeting en laboratoriummeting?
- Wat is de houdbaarheid van monsters?
- Wat is de meetonzekerheid van de SI-berekening?

2 Scope van de methode

De scope van de laboratoriummethode staat beschreven in VL-W-AC01 en de in-situ-methode in VL-W-MN17. Deze voorschriften zijn van toepassing voor de bepaling van de zuurgraad van alle soorten drinkwater, grondwater, oppervlaktewater, proceswater en afvalwater met een pH tussen de 4,0 en 9,5 binnen een temperatuurtraject van 0 tot 50 C°.

3 Apparatuur en hulpmiddelen

Er wordt gebruik gemaakt van de apparatuur en hulpmiddelen, zoals vermeld in het werkvoorschrift VL-W-AC01 en VL-M-MN17.

Veld pH-meting:

- 3.1 pH-meter, WTW pH 330 of WTW pH 330i of WTW multi 340i
- 3.2 Gecombineerde glaselektrode (KCl-gevuld), WTW, Sentix 81.

Laboratorium handmeting:

- 3.3 pH-meter, Metrohm, Titrino 716

Code : VL-IO-AC0702
Volgnummer : 2
Datum : 29-01-2008

3.4 Gecombineerde glaselektrode , Metrohm, Ecotrode

Laboratorium robotmeting:

3.5 pH-meter , WTW InoLab level2

3.6 Gecombineerde glaselektrode , WTW SenTix 81

3.7 pH-meter titratie , Metrohm, Titrino 794

3.8 Gecombineerde glaselektrode , Metrohm Aquatrode plus

4 Reagentia en hulpstoffen

Er wordt gebruik gemaakt van de reagentia en hulpstoffen, zoals vermeld in het analysevoorschrift VL-W-AC01 en VL-W-MN17.

4.1 Bufferoplossing pH 4,00 Boom: Merck 94359010

4.2 Bufferoplossing pH 7,00 Boom: Merck 94399010

4.3 Bufferoplossing pH 9,00 Boom: Merck 946619010

4.4 Natriumcarbonaat, Na_2CO_3 , Merck Pro Analyse 6392

4.5 Natriumwaterstofcarbonaat, NaHCO_3 , Merck Pro Analyse 6329

4.6 1^e-lijnscontrolemonster (synthetisch matrixmonster)

Los 0,550 g Na_2CO_3 (4.4) en 1,200 g NaHCO_3 (4.5) op in circa 4000 ml water, vul aan met milli-Q water tot 5000 ml en homogeniseer. Deze oplossing is 1 week houdbaar.

5 Beschrijving onderzoek

5.1 Procedure veldmeting

Voordat een meting wordt uitgevoerd, wordt de pH-meter (3.1) gekalibreerd. Dit gebeurt bijvoorbeeld op het steunpunt bij pH 4,00 en pH 7,00. Vervolgens wordt direct een controlemeting uitgevoerd in een buffer pH 9,00. Het resultaat moet liggen tussen de 8,90 en 9,10 pH-eenheid. Het monster wordt direct na monsterneming in de monsterfles gemeten. Bij elke serie metingen (metingen op één locatie) wordt een controlemonster (buffer pH 8.0) gemeten. Het resultaat moet liggen tussen de 7.9 en 8.1 pH eenheid.

5.2 Monsterneming en conservering

De monsterfles is geschikt voor het bemonsteren van evenwichtsparameters (koolzuur, waterstofcarbonaat, pH en zuurstof). Deze fles en flesdop zijn van een kunststof, die niet permeabel is voor zuurstof en koolzuur. De dop heeft een dusdanige vorm, dat de fles geheel afgevuld en zonder gasbel kan worden gesloten. Dit wordt bereikt met een dop, die een deel van het monster verdringt, wanneer hij op de fles wordt geschroefd. Vitens maakt gebruik van een PET-fles (**Polyetheentereftalaat**) met een conische dop. Het is van belang, dat flessen op de juiste wijze en tot het juiste niveau worden gevuld. Voor bovengenoemde evenwichtsparameters wordt de fles van onderaf gevuld, met behulp van een slang van geschikt materiaal en een debiet van $\pm 0,2$ l/min. Men laat de fles ca. 10 seconden overstromen. De fles wordt daarna volledig gevuld en zo spoedig mogelijk afgesloten met de dop. Er mag zich na het aanbrengen van de dop géén gasbel bovenin de fles bevinden. Het monster wordt gekoeld en in donker vervoerd naar het laboratorium.

Code : VL-IO-AC0702
Volgnummer : 2
Datum : 29-01-2008

5.3 Procedure robotmeting

De monsters, die in de loop van de dag zijn genomen, worden in een koelcel verzameld. 's Avonds en 's nachts worden de monsters geanalyseerd. De analyse vindt plaats tussen de 6 en 24 uur na monsterneming.

Het monster wordt vanuit de koelcel via een lopende band vervoerd naar de analyserobot. In de robot wordt het monster automatisch gemeten. De robot is uitgerust met twee pH-meters. De eerste pH-meter (3.5) met electrode (3.6), deze bevindt zich in een doorstroomcel. De tweede pH-meter (3.7) met electrode (3.8) bevindt zich in het titratievat. Het titratievat is dubbelwandig en wordt gethermostreerd op ca. 12 °C. Het monster wordt via een slangenpomp opgezogen en naar de doorstroomcel ¹⁾ en het titratievat ²⁾ getransporteerd. Het monster wordt geroerd. Indien de pH-waarde minder dan 4 mV/minuut drift, wordt de waarde afgelezen. De roerder wordt nu gestopt. Opnieuw wordt de pH bepaald zonder het monster te roeren. Deze waarde wordt gerapporteerd.

1) Indien de klant alleen de pH wil weten, wordt alleen de doorstroomcel gevuld en geen titratie uitgevoerd. Het resultaat van de eerste pH-meter wordt gerapporteerd.

2) Indien de klant zowel de pH als ook het waterstofcarbonaat gehalte wil weten, wordt de doorstroomcel als ook het titratievat gevuld. De pH-meting in de doorstroomcel wordt nu gebruikt als controlemeting op de meting in het titratievat. Het resultaat, dat is gemeten in het titratievat wordt aan de klant gerapporteerd.

Kalibratie en controles

De pH-meters worden wekelijks gekalibreerd op buffer pH 4 en pH 7. Dagelijks wordt de kalibratie gecontroleerd op buffer pH 9. Indien het resultaat niet binnen pH 8.95 en pH 9.05 ligt, wordt opnieuw gekalibreerd. Voor aanvang van de metingen wordt de kwaliteit gecontroleerd met een synthetisch matrixmonster. Dit monster wordt automatisch om de ca. 20 monsters opnieuw gemeten. Ook wordt de meetserie afgesloten met dit controlemonster. De controlemetingen moeten voldoen aan de criteria van de shewhartkaart.

Van ieder monster wordt ook altijd het elektrische geleidingsvermogen gemeten. Monsters, waarvan het geleidingsvermogen lager is dan 3 mS/m worden met de hand overgemeten. Het geleidingsvermogen van de monsters wordt dan eerst met kaliumchloride omhoog gebracht, zoals NEN 6411 voorschrijft.

Indien het verschil tussen de meting op de eerste en de twee pH-meter meer dan 0.2 pH-eenheden bedraagt, wordt het monster overgemeten met de handmeter. Het criterium van 0.2 pH-eenheden is gebaseerd op de meetonzekerheid die in 2005 is vastgesteld. Dit criterium is op de volgende manier opgebouwd uit de som van de volgende onderdelen:

- 0.05; Systematische fout tussen beide meters als gevolg van kalibratieprocedure (NEN 6411 staat een maximale systematische fout van 0.05 toe)
- 0.02; Systematisch verschil, doordat het monster niet bij de zelfde temperatuur wordt gemeten (zie paragraaf 6.1 voor nadere uitleg)
- 0.12; meetonzekerheid van de verschilmeting (95% betrouwbaarheidsinterval. $(2 \times S_{\text{verschil}} = 2 \times \text{Wortel}(S_1^2 + S_2^2))$)

5.4 Procedure handmeting

De pH-meter wordt wekelijks gekalibreerd op buffer pH 4 en pH 7. Dagelijks wordt de kalibratie gecontroleerd op buffer pH 9. Indien het resultaat niet binnen pH 8.95 en pH 9.05 ligt, wordt opnieuw gekalibreerd. Voor aanvang van de metingen wordt de kwaliteit gecontroleerd met een synthetisch matrixmonster. Ook wordt de meetserie

Code : VL-IO-AC0702
Volgnummer : 2
Datum : 29-01-2008

afgesloten met dit controlemonster. De controlemetingen moeten voldoen aan de criteria van de shewhartkaart.

5.5 Berekening van meetonzekerheid

De meetonzekerheid wordt berekend uit de gegevens, die zijn verkregen uit de controlemetingen, die zijn uitgevoerd. De automatisering bestaat uit vier robots (Unit1A, Unit 1B, Unit 1C en Unit 1D). Per robot is van de twee pH-meters het resultaat voor buffer pH 9 en het synthetisch matrix monster beschikbaar. Deze beide monsters zijn ook gemeten op de handmeter.

Ook de meetonzekerheid van de veldmeters wordt jaarlijks bepaald. Dit wordt gedaan tijdens de interne audit van de monsterneming. Alle monsternemers meten een grondwater-, een drinkwater- en een oppervlaktewatermonster. Deze zelfde monsters worden ook op de laboratorium-pH-meter gemeten. Uit de verschilmetingen wordt de meetonzekerheid berekend.

Omdat de robots zijn uitgevoerd met twee pH-meters, is een hele grote reeks praktijkmonsters in duplo gemeten. Uit deze gegevens kan de dupliceerbaarheid worden berekend.

De meetonzekerheid wordt berekend volgens concept NEN 7779 (versie 1).

De totale meetonzekerheid (TMO) wordt:

$$TMO = (\%) Tv \pm k \sqrt{u_{00}^2}$$

Hierin is:

Tv = Terugvinding

k = Dekkingsfactor (t-toets coëfficiënt ($t_{(n)}$)) bij $n > 7$ wordt bij benadering $k = 2$)

n = Aantal waarnemingen

u_0 = Reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie (SR)

u_m = Standaarddeviatie ten gevolge van monsternaming

u_d = Herhaalbaarheidsstandaarddeviatie van het terugvindingsexperiment

d = Systematische afwijking

u_{00} = Samengestelde standaardonzekerheid

$u_{00}^2 = u_0^2 + u_m^2 + u_d^2$

$TMO = 2 * \sqrt{u_{00}^2}$

Er worden een paar aannames gebruikt om de berekening te vereenvoudigen.

De pH is de negatieve logaritme van de waterstofactiviteit. Het rekenen met deze logaritmische schaal is erg lastig. In de literatuur (NEN 6411 en diverse ringonderzoeken) wordt gerekend met de pH schaal waarbij de standaarddeviatie ook in pH eenheden wordt uitgedrukt. Er wordt aangenomen dat absolute standaarddeviatie van toepassing is op de hele pH range die in de scope van de methode wordt genoemd. De methode laat geen significante systematische afwijking zien ten opzichte van gecertificeerde buffers. Voor praktijk monsters zullen wel systematische afwijkingen kunnen optreden. Bij een duplo metingen met twee verschillende pH meters en twee verschillende (typen) pH elektroden te werken, wordt aangenomen dat systematische verschillen een onderdeel van de standaarddeviatie worden, die berekend is uit de dupliceerbaarheid.

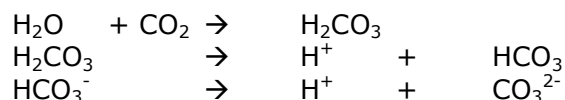
De bijdrage van de monsterneming in de meetonzekerheid is heel moeilijk in te schatten. De bijdrage wordt niet meegenomen in de verdere berekeningen. Bij de resultaten van de interne audits en ringonderzoeken wordt verondersteld dat deze bijdrage een onderdeel is van de reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie. In de vereenvoudigde rekening wordt:

$$TMO = 2 * \sqrt{u_{00}^2} = 2 * \sqrt{u_0^2}$$

Code : VL-IO-AC0702
Volgnummer : 2
Datum : 29-01-2008

5.6 Invloed van de temperatuur op het pH-koolzuurevenwicht

NEN 6411 stelt: "Voor vergelijken van op verschillende tijden en plaatsen gemeten pH's is herleiding op één temperatuur nodig". De pH is een onderdeel van de koolzuur-evenwichtreacties.



Dit evenwicht verandert onder invloed van de temperatuur. In NEN 6411 wordt gewerkt met een conversiegrafiek. Hierop kan worden geschat, wat een bepaalde pH zal zijn bij een andere temperatuur.

NEN 6523 biedt een nauwkeurigere manier om het effect te berekenen. Deze norm beschrijft een methode voor de berekening van het gehalte aan waterstofcarbonaat, koolstofdioxide en carbonaat uit het totaal gehalte aan koolstofdioxide en de pH, waarbij de invloed van de temperatuur en de ionensterkte in rekening wordt gebracht. De norm is van toepassing op alle soorten water met een ionensterkte, die de waarde van 20 mmol/l niet overschrijdt in het temperatuurtraject van 0 °C tot 30 °C. Het gehalte aan waterstofcarbonaat, kooldioxide en carbonaat wordt berekend aan de hand van het gehalte aan totaal kooldioxide, bepaald volgens NEN 6522, en de pH, bepaald volgens NEN 6411, de waarden van de protolyseconstanten (k_1 en k_2) bij temperaturen van 0 °C tot 30 °C en de ionensterkte, berekend volgens NEN 6535. Als de soortelijke geleiding (NEN 6412) van een watermonster is bepaald en kleiner is dan 100 mS/m, kan de ionensterkte worden geschat met de formule:

$$I_{\text{egv}} = 0.165 * \text{EGV}20^\circ\text{C}$$

De formule geldt voor Nederlandse drinkwatersoorten en voor water met ongeveer dezelfde samenstelling en alleen bij benadering, daar de bijdrage van een ionensoort in de ionensterkte evenredig is met het kwadraat van het ladingsgetal en de bijdrage van een ionensoort in de soortelijke geleiding evenredig is met de eerste macht van het ladinggetal en verder nog afhankelijk is van de aard van het ion.

Voor de twee voorbeelden wordt het temperatuur effect op de pH uitgewerkt.

Voorbeeld 1: Het synthetische matrixmonster (4.6), dat voor de eerstelijnscontrole wordt gebruikt.

Voorbeeld 2: Grondwatermonster.

5.7 Evaluatie van de gegevens, verkregen uit heranalyses

Op basis van de kwaliteitscontroles, die worden uitgevoerd, is een bepaald gedeelte van de analyseresultaten afgekeurd. Van ieder monster wordt een duplo monsterfles bewaard in de koeling. In deze monsterfles wordt een heranalyse uitgevoerd. Deze heranalyse wordt de volgende dag uitgevoerd. Soms is de heranalyse uitgevoerd binnen de conserveringstermijn van 24 uur, maar vaak ook niet. De resultaten van de heranalyse worden vergeleken met de resultaten van de eerste analyse. Het volgende zal worden onderzocht:

- Met behulp van de T-toets voor gepaarde waarnemingen wordt gekeken of er een significant verschil zit tussen beide groepen resultaten.
- Op basis van de meetonzekerheid mag worden verwacht, dat 5% van alle metingen buiten het 95% betrouwbaarheidsinterval zal liggen. Er wordt getoetst of het aantal heranalyses in overeenstemming is met deze voorspelling.

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702

Volgnummer : 2

Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

5.8 Vergelijken van de resultaten van de veld-pH-meting met de laboratorium-pH-metingen

Uit de LIMS database worden alle resultaten gehaald van monsters, waarvan zowel de veld-pH-meting als de laboratorium-pH-meting is uitgevoerd. Met behulp van de T-toets voor gepaarde waarnemingen wordt getoetst of er een significant verschil tussen beide methoden aanwezig is. De beschikbare resultaten worden gesorteerd op matrixtype grondwater, proceswater (Filtraat), drinkwater en oppervlaktewater. Binnen ieder matrixtype wordt getoetst op significante verschillen.

In 1996/1997 heeft Waterleiding Friesland een zelfde soort onderzoek uitgevoerd. Hierbij is van een zevental anaërobe grondwaterpompstations de pH tijdens de monsterneming gemeten. De volgende dag (ca. na 24 uur) is de pH op het laboratorium bepaald. Ook deze resultaten worden getoetst op significante verschillen.

5.9 Berekening van meetonzekerheid uit gegevens van ringonderzoeken

Naast de eigen metingen kan ook de meetonzekerheid berekend worden uit ringonderzoek. Jaarlijks wordt er door het Vitens laboratorium mee gedaan aan het KIWA (keuringsinstituut voor waterleiding artikelen). De gegevens van de laatste vier jaar zijn digitaal beschikbaar gesteld op de KIWA website. Deze gegevens worden geëvalueerd en de meetonzekerheid wordt hieruit berekend.

6 Resultaten en discussie van onderzoek

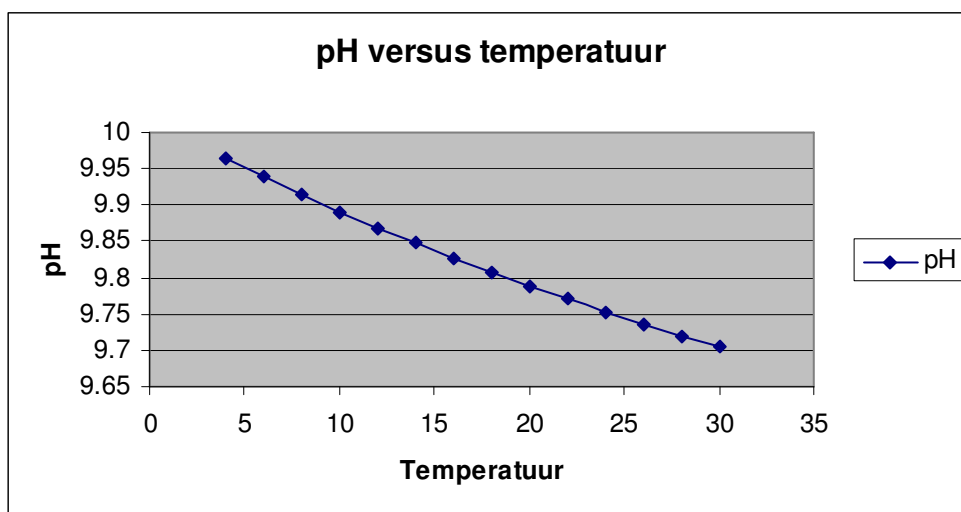
6.1 Invloed van de temperatuur op het pH-koolzuurevenwicht

Het temperatuur effect op de zuurgraad is voor twee voorbeelden uitgewerkt.

Voorbeeld 1: Het synthetische matrixmonster (4.6), dat voor de eerstelijnscontrole wordt gebruikt.

Samenstelling bij 20 °C:

HCO_3^-	= 178 mg/l
CO_3^{2-}	= 58.5 mg/l
CO_2	= nihil
pH	= 9.788
EGV	= 43.0 mS/m



Voorbeeld 2: Grondwatermonster.

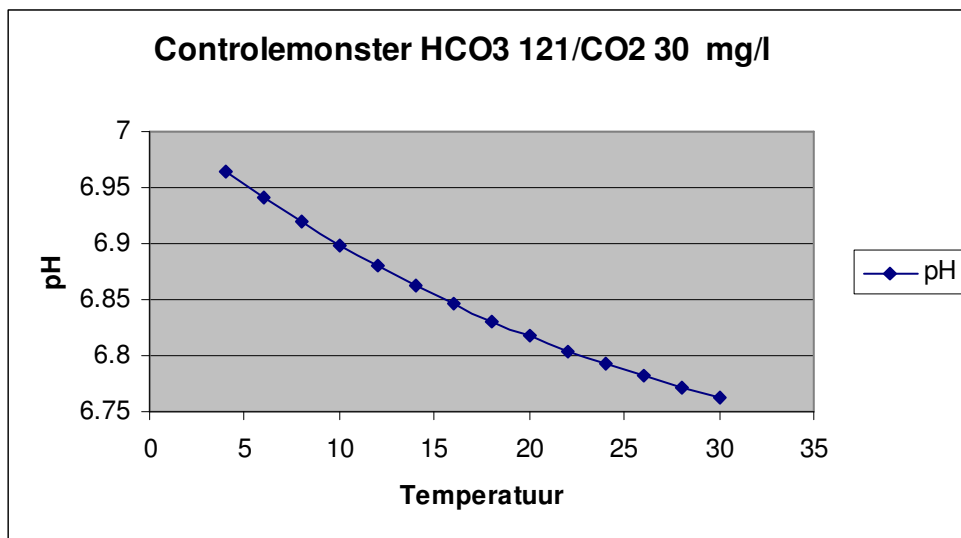
Samenstelling bij 20 °C:

HCO_3^-	= 121 mg/l
CO_3^{2-}	= verwaarloosbaar
CO_2	= 30 mg/l
pH	= 6.817
EGV	= 25.5 mS/m

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702
 Volgnummer : 2
 Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium



Uit de twee voorbeelden blijkt, dat het temperatuureffect redelijk vergelijkbaar is. De voorbeelden zullen daarom representatief zijn voor het gemiddelde grondwater-, drinkwater- en oppervlaktewatermonster.

NEN 6523 geeft aan, dat er een direct verband bestaat tussen de pH, waterstofcarbonaatgehalte, carbonaatgehalte en elektrische geleidingvermogen. Indien de zuurgraad van het water verandert, wijzigt ook het gehalte van de andere parameters. Ook het EGV verandert, omdat de equivalente geleidbaarheid van het H₃O⁺-ion vele malen hoger is dan van het HCO₃⁻-ion. Dit pleit er voor om de houdbaarheid voor deze drie parameters gelijk te houden. (NEN-EN-ISO 5667-3:2004 stelt een houdbaarheid voor EGV en "Acidity en alkalinity" van 24 uur).

6.2 Meetonzekerheid van de robotmeting en de laboratorium(hand)meting

Voor het bepalen van de meetonzekerheid zijn alle resultaten in 2006 voor buffer pH 9 en het synthetisch controlemonster gebruikt. De resultaten zijn per robotunit vermeld per type pH-meter. Voor het synthetische controlemonster is altijd de laatste meting op het einde van de meetserie vermeld in de controlekaart. Uit de gezamenlijke resultaten is de "overall" standaarddeviatie en juistheid berekend. Op basis van deze gegevens is de meetonzekerheid bepaald. De meetonzekerheid van het synthetische controlemonster is als representatief voor het laboratorium aangemerkt, omdat deze gegevens meer representatief zijn voor praktijkmonsters dan (geconcentreerde) pH buffers.

WTW meter	Gemiddelde	S	N	Juistheid
Synthetisch controlemonster				
Unit 1A	9.814	0.042	224	100.0%
Unit 1B	9.801	0.034	226	99.9%
Unit 1C	9.81	0.04	173	100.0%
Unit 1D	9.797	0.041	178	99.9%
Handmeter	nvt			

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702
 Volgnummer : 2
 Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

Titrimo	Gemiddelde	S	N	Juistheid
Synthetisch controlemonster				
Unit 1A	9.82	0.036	220	100.1%
Unit 1B	9.811	0.043	226	100.0%
Unit 1C	9.811	0.037	174	100.0%
Unit 1D	9.81	0.037	178	100.0%
Handmeter	9.784	0.041	102	99.7%

WTW meter	Gemiddelde	S	N	Juistheid
Buffer pH 9				
Unit 1A	8.988	0.024	222	99.9%
Unit 1B	8.985	0.023	226	99.8%
Unit 1C	8.994	0.026	180	99.9%
Unit 1D	8.988	0.025	192	99.9%
Handmeter	nvt			

Titrimo	Gemiddelde	S	N	Juistheid
Buffer pH 9				
Unit 1A	8.989	0.024	220	99.9%
Unit 1B	8.979	0.023	225	99.8%
Unit 1C	8.988	0.026	180	99.9%
Unit 1D	8.986	0.023	192	99.8%
Handmeter	8.986	0.022	149	99.8%

Samengevoegde resultaten over 2006	Meetonzekerheid		
	X_{gem}	STV (%)	$\pm k\sqrt{u_{00}^2}$
Buffer pH 9	8.987	0.024	0.049
Synthetisch controlemonster	9.805	0.041	0.083

6.3 Meetonzekerheid van de veldmeting

De meetonzekerheid van de veldmeting is bepaald tijdens de interne groepsaudit, welke jaarlijks wordt uitgevoerd in aanwezigheid van alle monsternemers. De meetonzekerheid is bepaald in grondwater, drinkwater en oppervlaktewater. Van iedere matrix is één groot monster genomen. Dit monster is verdeeld over een aantal monsterflessen. Van drie van deze flessen is, van ieder type de pH bepaald op het laboratorium. Van één fles van ieder type is de pH bepaald door de monsternemer, ieder op zijn eigen pH-meter. Uit de verschillen van de resultaten van de monsternemers ten opzichte van de laboratoriummeting is de meetonzekerheid van de veldmeting bepaald.

Resultaten pH-meting interne audit monsternemers 2007

Datum	Monsternemer	DW	Ref DW	Vershil	GW	Ref GW	Vershil	OW	Ref OW	Vershil	pH-meter
22-3-2007	Monsternemer 1	9.38	9.48	-0.10	5.28	5.20	0.08	7.87	7.90	-0.03	VL-A-MN17.17
5-4-2007	Monsternemer 2	9.55	9.56	-0.01	5.96	5.80	0.16	8.00	7.93	0.07	VL-A-MN17.03
15-3-2007	Monsternemer 3	9.54	9.60	-0.06	5.34	5.25	0.09	7.92	8.00	-0.08	VL-A-MN17.26
15-3-2007	Monsternemer 4	9.59	9.60	-0.01	5.31	5.25	0.06	8.03	8.00	0.03	VL-A-MN??
22-3-2007	Monsternemer 5	9.50	9.48	0.02	5.46	5.20	0.26	7.93	7.90	0.03	VL-A-MN17.05

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702
 Volgnummer : 2
 Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

Datum	Monsternemer	DW	Ref DW	Verschil	GW	Ref GW	Verschil	OW	Ref OW	Verschil	pH-meter
15-3-2007	Monsternemer 6	9.62	9.60	0.02	5.46	5.25	0.21	8.05	8.00	0.05	VL-A-MN??
22-3-2007	Monsternemer 7	9.56	9.48	0.08	5.38	5.20	0.18	8.00	7.90	0.10	VL-A-MN17.08
5-4-2007	Monsternemer 8	9.26	9.56	-0.30	5.76	5.80	-0.04	7.86	7.93	-0.07	VL-A-MN17.06
22-3-2007	Monsternemer 9	9.40	9.48	-0.08	5.43	5.20	0.23	7.82	7.90	-0.08	VL-A-MN17.14
15-3-2007	Monsternemer 10	9.63	9.60	0.03	5.40	5.25	0.15	8.22	8.00	0.22	VL-A-MN17.21
15-3-2007	Monsternemer 11	9.66	9.60	0.06	5.36	5.25	0.11	8.08	8.00	0.08	VL-A-MN17.24
5-4-2007	Monsternemer 12	9.60	9.56	0.04	5.90	5.80	0.10	8.00	7.93	0.07	VL-A-MN17.10
5-4-2007	Monsternemer 13	9.58	9.56	0.02	5.88	5.80	0.08	7.99	7.93	0.06	VL-A-MN17.01
5-4-2007	Monsternemer 14	9.50	9.56	-0.06	5.83	5.80	0.03	8.00	7.93	0.07	VL-A-MN17.16
22-3-2007	Monsternemer 15	9.52	9.48	0.04	5.29	5.20	0.09	7.97	7.90	0.07	VL-A-MN17.16
22-3-2007	Monsternemer 16	9.57	9.48	0.09	5.34	5.20	0.14	8.04	7.90	0.14	VL-A-MN17.15
22-3-2007	Monsternemer 17	9.45	9.48	-0.03	5.37	5.20	0.17	7.90	7.90	0.00	VL-A-MN17.02
Gem. (juistheid)		9.52	9.54	-0.01		5.4	0.12		7.9	0.04	
Std dev		0.10	0.05	0.09			0.08			0.08	
RSD				0.96			1.40			0.99	
n				17			17			17	

De referentiewaarden voor grondwater zijn niet betrouwbaar. Het is gebleken, dat de pH hierin langzaam verliep, want na nameten van de pH op het laboratorium, direct nadat de monsters door de monsternemers waren gemeten, leverde ca. 0,1 pH hoger op dan de 's morgens gemeten referentiewaarde op het lab. Doordat bij het uitgieten zuurstof bij de monsters is gekomen, is ijzerhydroxide gaan neerslaan. Bij dit proces komen H⁺ ionen vrij. Dit verklaart de lagere pH waarde gemeten door de monsternemers.

Voor drinkwater en oppervlaktewater wordt geen significant verschil gevonden tussen de laboratoriummeting en de gemiddelde veldmeting.

De meetonzekerheid van de veldmeting wordt op de volgende manier berekend:
 De standaarddeviatie van de verschilmeting is berekend. Deze standaarddeviatie van het verschil is opgebouwd uit de standaarddeviatie van de laboratoriummeting en de standaarddeviatie van de veldmeting.
 Hiervoor geldt de volgende formule:

$$S_{\text{verschil}} = \text{Wortel}(S_1^2 + S_2^2)$$

S_1^2 = variantie van veldmeting

S_2^2 = variantie van gemiddelde van drie laboratoriummetingen

S_3^2 = variantie van één laboratoriummeting

$S_2^2 = S_3^2/3$

Veldmeting						Meetonzekerheid	
	2007	Sverschil	S ₃	S ₃ ²	S ₂ ²	S ₂	TV (%) ± k√u ₉₉ ²
Drinkwater		0.09	0.041	0.00168	0.01	0.0868	± 0.173663
Grondwater		0.08	0.041	0.00168	0.01	0.0764	± 0.152835
Oppervlaktewater		0.08	0.041	0.00168	0.01	0.0764	± 0.152835

6.4 Evaluatie van verschillen tussen Titrino pH-meting en WTW pH-meting

In 2006 zijn 6472 monsters geanalyseerd, waarbij de zuurgraad op hetzelfde moment met de Titrino pH-meter en met de WTW pH-meter zijn gemeten. Met behulp van de T-

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702
 Volgnummer : 2
 Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

toets voor gepaarde waarnemingen is gekeken, of er een significant verschil tussen beide resultaten is aan te tonen.

T-toets: twee steekproeven met gelijke varianties

	<i>pH115_Titrino</i>	<i>pH1045_WTWmeter</i>
Gemiddelde	7.576438738	7.544617884
Variantie	0.842254405	0.81681969
Waarnemingen	6464	6464
Gepaarde variatie	0.829537047	
Schatting van verschil tussen gemiddelden	0	
Vrijheidsgraden	12926	
T- statistische gegevens	1.986230348	
P(T<=t) eenzijdig	0.023514416	
Kritiek gebied van T-toets: eenzijdig	1.644971235	
P(T<=t) tweezijdig	0.047028832	
Kritiek gebied van T-toets: tweezijdig	1.960147529	

Er wordt een significant verschil aangetoond. De temperatuur, waarbij is gemeten, verschilt voor beide meters. Er is uitgerekend, dat de gemiddelde temperatuur van de Titrino-meting 12.067 °C en van de WTW-meter 16.429 °C is. Het koolzuurevenwicht is temperatuur afhankelijk. Er zal een verschuiving optreden tussen HCO₃⁻, CO₃-CO₂-verhouding en pH. Op grond van de berekening volgens NEN 6523 (paragraaf 6.1) kan de evenwichtinstelling bij verschillende temperaturen worden geschat. Op grond van deze berekening is te verwachten, dat de pH bij 12.6 ca. 0.02 pH-eenheid hoger zal zijn, dan bij 16.4 graden.

In dat geval kan de T-toets nogmaals worden uitgevoerd met een verwacht verschil van 0.02 pH-eenheid.

T-toets: twee steekproeven met gelijke varianties

	<i>pH115_Titrino</i>	<i>pH1045_WTWmeter</i>
Gemiddelde	7.576438738	7.544617884
Variantie	0.842254405	0.81681969
Waarnemingen	6464	6464
Gepaarde variatie	0.829537047	
Schatting van verschil tussen gemiddelden	0.02	
Vrijheidsgraden	12926	
T- statistische gegevens	0.737847542	
P(T<=t) eenzijdig	0.230310247	
Kritiek gebied van T-toets: eenzijdig	1.644971235	
P(T<=t) tweezijdig	0.460620494	
Kritiek gebied van T-toets: tweezijdig	1.960147529	

Wanneer het temperatureffect mee in ogenschouw wordt genomen blijkt, dat er geen significant verschil in uitkomst tussen beide meters wordt aangetoond.

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702
 Volgnummer : 2
 Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

Het resultaat van beide meters is een duplometing van hetzelfde monster gelijktijdig gemeten. Met behulp van de volgende formule kan de standaarddeviatie uit de duplo-meting worden berekend:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_1 - X_2)^2}{2N}$$

N Aan vrijheidsgraden (Aantal duplo's-1)
 X₁ Meting met Titrino pH-meter
 X₂ Meting met WTW meter

De gegevens over 2005 en 2006 zijn op deze manier berekend. Het betreft hier 6472 duplo metingen. De berekende standaarddeviatie wordt 0.134 pH-eenheden. Deze standaarddeviatie is aanmerkelijk hoger, dan die is berekend voor het synthetisch controlemonster.

De meetonzekerheid op basis van de de duplometing wordt 0.27 pH-eenheden. In deze meetonzekerheid zijn meer variatiebronnen op genomen. Het gaat om gegevens van twee verschillende typen meters, met een veel grotere variatie in matrixtypen (EGV van 0.2 mS/m tot 200 mS/m, pH waarde van pH 4.4 tot pH 12.43).

Na het presenteren van de eerste versie van dit rapport zijn er een aantal vragen gesteld: Alle resultaten zijn op één hoop gegooid. Zijn er ook verschillen tussen matrix typen aan te geven. In de NEN 6411 en de ISO/CD 26149 wordt er een verschil gezien tussen monsters met een elektrische geleidingsvermogen (EGV) groter dan 3 a 5 mS/m en monsters met een lager EGV. In het kader van de SI berekening drinkwater is de pH van water met een waterstofcarbonaat > 60 mg/l interessant. Voor dit onderzoek zijn alle duplo meting over het 2007 geëvalueerd.

Overzicht van dupliceerbaarheid van de pH meting.				
Jaar 2007				
Onderverdeling naar matrix, HCO ₃ en geleidingsvermogen van monster				
Matrix	Gemiddelde	S duplo's	N	Opmerkingen
Alles	7.612147375	0.102603	12268	Alle monsters
Alles	7.517663551	0.416824	107	EGV < 3 mS/m
Alles	7.480068027	0.362081	147	EGV < 5 mS/m
Alles	7.146976744	0.130058	129	3 < EGV < 10 mS/m
Alles	7.04247191	0.12984	89	5 < EGV < 10 mS/m
Alles	7.613749196	0.095211	12121	EGV > 5 mS/m
Drinkwater	7.825265824	0.091801	8468	EGV > 5 mS/m
Drinkwater	7.840788765	0.090643	8242	HCO ₃ > 60 mg/l
Grondwater	6.9773751	0.10109	2498	EGV > 5 mS/m
Oppervlaktewater	7.487058824	0.110057	136	EGV > 5 mS/m
Zwemwater (chloor)	7.325954198	0.115816	524	EGV > 5 mS/m
Proceswater	7.545207469	0.097575	482	EGV > 5 mS/m

Er worden geen grote verschillen gevonden tussen de verschillende matrix typen. Er wordt wel een correlatie gevonden tussen het EGV van het monster en de standaarddeviatie.

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702
Volgnummer : 2
Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

De standaarddeviatie voor drinkwater monsters, die is berekend uit de duplo metingen, is ca. 0.09 pH eenheden. De resultaten voor ringenonderzoeken (NEN 6411 0.13 pH en KIWA 0.145 pH) liggen hiermee goed in lijn. Dat de standaarddeviatie in ringonderzoeken wat hogere ligt kan worden verklaard uit het feit dat bij duplo metingen systematische afwijkingen niet tot nauwelijks een rol spelen. Beide elektrode zijn op hetzelfde moment met dezelfde buffers gekalibreerd. Bij duplo metingen is ook geen sprake van een monsternemingsfout omdat op hetzelfde moment in hetzelfde monster wordt gemeten. Op basis van deze gegevens wordt een schatting van de meetonzekerheid ($2 \times \sqrt{S^2}$) verkregen die zal liggen tussen 0.18 a 0.29 pH eenheden.

6.5 Evaluatie van de heranalyses

In 2006 zijn er 29450 pH analyses op het laboratorium uitgevoerd. Van deze zijn 17739 analyses aangevraagd door de klant. Van de 29450 zijn 11711 controle metingen. Dit betreft voor een deel controlemonsters, die in verband met de kwaliteitscontrole zijn uitgevoerd. Voor het overgrote deel zijn het controlemetingen, die zijn uitgevoerd ter preventie van mogelijke problemen (interferentie) bij andere analyses technieken, zoals discreetanalyser, autoanalyser enz.

Van 1660 monsters is een heranalyse (tweede analyse) uitgevoerd.

De heranalyse is aangevraagd n.a.v. één van de volgende redenen:

- Storing van de robot
- De meetserie is afgekeurd, omdat de 1e lijnscontrole niet in orde was. 1)
- KCl-methode moet worden toegepast, omdat het elektrisch geleidingsvermogen kleiner is dan 3 mS/m
- De meting is afgekeurd, omdat verschil tussen de meting en de back-up-meting meer dan 0.2 pH bedroeg.
- Het resultaat afweek van de historische waarden.
- Het resultaat niet voldeed aan de verwachtingswaarde.

1) Ook indien gedurende de meetrun een slang kapot is gegaan, worden deze monsters afgekeurd met de vermelding "QC voldoet niet". Hierdoor kunnen hele afwijkende waarden als eerste resultaat in de database staan.

Van 208 monsters is de originele fles niet geanalyseerd door een storing van de robot. Van 1454 monsters is een heranalyses van de reserve fles aangevraagd omdat er twijfel was over het analyse cijfer.

Er zijn 213 monsters overgemeten, omdat het elektrisch geleidingsvermogen lager was dan 3 mS/m. Bij een zo lage geleidingsvermogen is de kans groot, dat de robot geen stabiele waarde kan aflezen binnen de gestelde tijd. Standaard wordt dan de handmethode uit gevoerd, waarbij kaliumchloride aan het monster wordt toegevoegd volgens de methode, die NEN 6411 voorschrijft. In de evaluatie zijn deze monsters apart behandeld en worden niet gezien als een foute analyse. Omdat het EGV van ieder monster altijd wordt bepaald, behoren deze pH-resultaten niet tot de populatie, waarop de meetonzekerheid moet worden gerekend.

Opmerking: Er is alleen een heranalyse uitgevoerd, indien het om een pH-waarde gaat, die aan de klant wordt gerapporteerd.

Gegevens jaar 2006	Aantal	Totaal	Gerapporteerd
Totaal aantal pH-metingen uitgevoerd	29450	100.0%	
Totaal aantal gerapporteerde pH-metingen	17739	60.2%	100.0%
Totaal aan heranalyses	1660		9.4%
Storing robot	208	0.7%	

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702
 Volgnummer : 2
 Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

Monsters met EGV < 3 mS/m	213		1.2%	
Aantal twijfel over analyse resultaat	1452	4.9%	8.2%	
Aantal verschil > 1 pH-eenheden	67	0.2%	0.4%	
Aantal verschil > 1 pH-eenheden (minus EGV < 3 mS/m)	22	0.1%		0.1%
Aantal verschil > 0.5 pH < 1 eenheden	85	0.3%	0.5%	
Aantal verschil > 0.5 pH < 1 eenheden (minus EGV < 3 mS/m)	54	0.2%		0.3%
Aantal verschil > 0.12 pH < 0.5 eenheden	564	1.9%	3.2%	
Aantal verschil > 0.12 pH < 0.5 eenheden (minus EGV <3 mS/m)	476	1.6%		2.7%
Aantal verschil < 0.12 pH-eenheden	738	2.5%	4.2%	
Aantal verschil < 0.12 pH-eenheden (minus EGV <3 mS/m)	689	2.3%		
	Som		8.2%	3.1%

In het bovenstaande overzicht zijn de resultaten van de heranalyses vergeleken met de oorspronkelijke resultaten. Het verschil tussen beide metingen is onderverdeeld in groepen.:

Groep 1; resultaten, waarbij het verschil groter is dan 1 pH-eenheid. Dit betreft metingen van monsters met een laag EGV, metingen waarbij door slangbreuk een storing/vergiftiging van pH-elektrode is opgetreden. Dit zijn metingen die niet representatief zijn voor gerapporteerde monsters, omdat deze fouten door de kwaliteitscontrole er altijd uit worden gehaald.

Groep 2; meting, waarbij het verschil tussen de 0.5 en 0.12 pH-eenheden in zit. In de meeste gevallen kan van deze groep geen oorzaak van de afwijking worden gevonden. Deze groep is te wijten aan toevallige fouten, die onderdeel zijn van de meetonzekerheid.

Groep 3; meting, waarbij het verschil kleiner is dan 0.12 pH-eenheden. Van deze groep kan worden gezegd, dat er op basis van de meetonzekerheid geen significant verschil tussen de oorspronkelijke meting en het heranalyseresultaat kan worden aangetoond.

Het gaat hierom de meetonzekerheid van de verschilmeting. De meetonzekerheid van de laboratorium-pH-meting is vastgesteld op 0.083 pH. De meetonzekerheid van het verschil kan met de volgende formule worden berekend:

$$m_{\text{verschil}} = \text{Wortel}(m_1^2 + m_2^2)$$

m_1^2 = meetonzekerheid van oorspronkelijke meting

m_2^2 = meetonzekerheid van heranalyse

$$m_{\text{verschil}} = \text{Wortel}(0.083^2 + 0.083^2) = 0.117 \text{ pH-eenheden}$$

De meetonzekerheid is gebaseerd op een overschrijdingskans van 5%. In de praktijk blijkt dit 3.1% van de metingen te zijn. Er kan geconcludeerd worden, dat de meetonzekerheid, die wij hanteren op het laboratorium, goed overeen komt met de praktijk.

Gegevens jaar 2006	Aantal	Percentage
Totaal aan heranalyses	1660	100.0%
Robot storing	208	12.5%
Monsters met EGV < 3 mS/m	213	12.8%
Heranalyse om andere reden	1239	74.6%

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702
 Volgnummer : 2
 Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

Heranalyse om andere reden	1239	
Aantal verschil > 1 pH-eenheden (minus EGV < 3 mS/m)	22	1.8%
Aantal verschil > 0.5 pH > 1 eenheden (minus EGV < 3 mS/m)	54	4.4%
Aantal verschil > 0.12 pH > 0.5 eenheden (minus EGV 3 mS/m)	476	38.4%
	Som	44.6%

Een aantal heranalyses wordt uitgevoerd om duidelijke reden; het elektrisch-geleiding-vermogen is te laag om een goede (automatische meting te kunnen uitvoeren. Van 1239 metingen is er om een andere reden een heranalyse aangevraagd. In 45% van de gevallen blijkt achteraf, dat dit terecht is gebeurd.

6.6 Relatie tussen heranalyse en houdbaarheid van monsters

De heranalyses worden later uitgevoerd, dan de oorspronkelijke analyse. De eerste analyse vindt plaats tussen de 6 en 24 uur na monsterneming. De gemiddelde heranalyse vindt plaats na ca. 24 uur. De vraag wordt gesteld of het gemiddelde resultaat van de heranalyse een andere waarde oplevert ten opzichte van de oorspronkelijke meting. Indien het verschil meer dan gemiddeld aan een bepaalde kan ligt, zou dit een aanwijzing kunnen geven, dat er een relatie ligt met de houdbaarheid van de monsters.

Het behulp van de gepaarde T-toets wordt getoetst of er ook een significante verschil tussen de gemiddelden van beiden metingen zijn. Dit wordt uitgerekend voor de in paragraaf 6.5 gedefinieerde groepen.

T-toets: twee steekproeven met gelijke varianties

<i>Verskil < 1 pH-eenheden</i>	<i>OUDE_WAARDE</i>	<i>HERH_WAARDE</i>
Gemiddelde	7.545998558	7.6011031
Variantie	0.570433833	0.57066985
Waarnemingen	1387	1387
Gepaarde variatie	0.570551841	
Schatting van verschil tussen gemiddelden	0	
Vrijheidsgraden	2772	
T- statistische gegevens	-1.921157964	
P(T<=t) eenzijdig	0.027407116	
Kritiek gebied van T-toets: eenzijdig	1.645403245	
P(T<=t) tweezijdig	0.054814232	
Kritiek gebied van T-toets: tweezijdig	1.960820555	

T-toets: twee steekproeven met gelijke varianties

<i>Verskil < 0.5 pH-eenheden</i>	<i>OUDE_WAARDE</i>	<i>HERH_WAARDE</i>
Gemiddelde	7.552926267	7.597357911
Variantie	0.561824098	0.569147972

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702
 Volgnummer : 2
 Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

Waarnemingen	1302	1302
Gepaarde variatie	0.565486035	
Schatting van verschil tussen gemiddelden	0	
Vrijheidsgraden	2602	
T- statistische gegevens	-1.507550716	
P(T<=t) eenzijdig	0.065895476	
Kritiek gebied van T-toets: eenzijdig	1.645439625	
P(T<=t) tweezijdig	0.131790951	
Kritiek gebied van T-toets: tweezijdig	1.960875124	

T-toets: twee steekproeven met gelijke varianties

<i>Verskil < 0.12 pH-eenheden</i>	<i>OUDE WAARDE</i>	<i>HERH WAARDE</i>
Gemiddelde	7.621680217	7.628319783
Variante	0.528183333	0.535370307
Waarnemingen	738	738
Gepaarde variatie	0.53177682	
Schatting van verschil tussen gemiddelden	0	
Vrijheidsgraden	1474	
T- statistische gegevens	-0.174899352	
P(T<=t) eenzijdig	0.43059137	
Kritiek gebied van T-toets: eenzijdig	1.645887551	
P(T<=t) tweezijdig	0.86118274	
Kritiek gebied van T-toets: tweezijdig	1.961575435	

Uit de resultaten blijkt, dat er geen significante verschillen in het gemiddelde resultaat, van de oorspronkelijke waarde en de heranalyse waarde kan worden aangetoond. Omdat er niet naar matrix-type is gedifferentieerd, mogen er geen conclusies over de houdbaarheid van het monsters met een specifiek matrix-type worden getrokken. In algemene zin kan worden gezegd, dat het later analyseren dan 24 uur na monsterneming, geen significant andere resultaten oplevert t.o.v. van het wel analyseren binnen de conserveringstermijn.

6.7 Vergelijk tussen laboratoriummeting en veldmeting

Uit de LIMS database zijn alle resultaten opgevraagd van monsters, waarbij zowel de laboratorium-pH-meting als ook de veld-pH-meting is uitgevoerd. In de database zijn 3206 monsters gevonden in de periode 2005 t/m 31-03-2007. Deze monsters zijn opgedeeld in de matrix-typen; grondwater, proceswater, drinkwater en oppervlaktewater.

Grondwater

Er zijn 2815 resultaten gevonden van monsters van het matrixtype grondwater. Het betreft hier de resultaten van ca. 80 verschillende pompstations en hun ruwwaterbronnen. Ca. 75% van de bronnen kunnen worden gekenschetst als anaëroob grondwater.

Proceswater

Er zijn 186 resultaten gevonden van monsters van het type proceswater. Dit zijn monsters, die zijn genomen tijdens zuiveringsproces van grondwater naar drinkwater. Het zijn hoofdzakelijke monsters van beluchte grondwater na filtratie of tijdens het filtratieproces over zandfilters.

Drinkwater

Er zijn 84 resultaten gevonden van monsters van het matrix type drinkwater. Dit betreft reinwater, dat diverse pompstations leveren aan het distributienet.

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702
 Volgnummer : 2
 Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

Oppervlaktewater

Er zijn 87 resultaten gevonden van monsters van het matrixtype oppervlaktewater. Dit betreft oppervlaktewater van het kanaal of sloot, waarop een pompstation haar spoelwater loost.

Met behulp van de T-toets voor gepaarde waarnemingen is getoetst of er een significant verschil aantoonbaar is tussen het gemiddelde van de veld-pH-meting en de laboratoriummeting. Uit de dataset zijn alle waarnemingen verwijderd, waarvan het verschil groter is dan 1 pH-eenheid. De temperatuur, waarbij het monster is gemeten, kan ook een rol spelen in de pH van het monster. De gemiddelde temperatuur, waarbij de veldmeting resp. de laboratoriummeting is uitgevoerd, is meegenomen in het trekken van conclusies. In 2005 werd temperatuur, waarbij de laboratoriummeting is uitgevoerd, nog niet in het LIMS vermeld. Hierdoor zijn hiervan minder waarnemingen, dan dat er pH-metingen in de overzichten zijn vermeld. Er wordt aangenomen, dat de temperatuurmetingen in 2005 hetzelfde beeld vertonen als in 2006.

T-toets: twee steekproeven met ongelijke varianties

<i>Grondwater</i>	<i>PHLAB</i>	<i>PHSITU</i>	<i>TEMPLAB</i>	<i>TEMPSITU</i>
Gemiddelde	6.9825724	6.96212642	12.33018167	10.76226
Variantie	0.6138259	0.642357335	1.07601145	1.38288
Waarnemingen	2729	2729	2422	2422
Schatting van verschil tussen gemiddelden	0		0	
Vrijheidsgraden	5453		4842	
T- statistische gegevens	0.9529774		49.2087297	
P(T<=t) eenzijdig	0.1703219		0	
Kritiek gebied van T-toets: eenzijdig	1.6451327		1.64516905	
P(T<=t) tweezijdig	0.3406438		0	
Kritiek gebied van T-toets: tweezijdig	1.9603976		1.960452209	

Voor grondwater is er geen significant verschil aantoonbaar tussen de veldmeting en de laboratoriummeting. Indien het monster niet houdbaar is (uitvloeking van ijzer o.a. zie bijlage 1), wordt verwacht dat de laboratoriummeting een lagere pH-waarde zal geven dan de veldmeting. Dit is niet het geval. Omdat mogelijk de temperatuur, waarbij het monsters is gemeten, een rol speelt, is, voor zover aanwezig, ook de gemiddelde temperatuur, waarbij de monsters zijn gemeten, berekend. Het temperatuurverschil is ca. 2 °C. Op grond van de berekening in paragraaf 6.1 is het effect dan 0.01 pH.

In 1996/1997 heeft Waterleiding Friesland een zelfde soort onderzoek uitgevoerd. Hierbij is van een zevental anaëroobe grondwaterpompstations de pH tijdens de monsterneming gemeten. De volgende dag (ca. na 24 uur) is de pH op het laboratorium bepaald. Ook deze resultaten zijn getoetst op significante verschillen.

Er is dezelfde monsternemingsprocedure gevolgd zoals beschreven in 5.2. Er is toen geen kunststoffles gebruikt, maar een glazen fles met een geslepen glazendop (Model BOD/Zuurstoffles).

T-toets: twee steekproeven met gelijke varianties

<i>Grondwater (onderzoek WLF 1997)</i>	<i>Lab</i>	<i>Veld</i>
Gemiddelde	7.098131	7.028505

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702
 Volgnummer : 2
 Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

Variante	0.066987	0.078473
Waarnemingen	107	107
Gepaarde variatie	0.07273	
Schatting van verschil tussen gemiddelden	0	
Vrijheidsgraden	212	
T- statistische gegevens	1.888392	
P(T<=t) eenzijdig	0.030169	
Kritiek gebied van T-toets: eenzijdig	1.652074	
P(T<=t) tweezijdig	0.060339	
Kritiek gebied van T-toets: tweezijdig	1.971216	

Er wordt met behulp van de T-toets geen significant verschil aangetoond.

Wanneer in ogenschouw wordt genomen dat de pH op het laboratorium bij een lagere temperatuur is gemeten dan in het veld, komen de resultaten nog dichter bij elkaar te liggen. De gemiddelde temperatuur bij de veldmeting was ca. 12 °C. Op het laboratorium was de temperatuur ca. 6 °C. Op grond van de temperatuurgrafiek in paragraaf 6.1 wordt een pH (laboratorium) verwacht die ca. 0.05 pH eenheden hoger ligt.

De grond van dit verschil is nogmaals de T-toets uitgevoerd.

T-toets: twee steekproeven met gelijke varianties

<i>Grondwater (onderzoek WLF 1997)</i>	<i>Lab</i>	<i>Veld</i>
Gemiddelde	7.098131	7.028505
Variante	0.066987	0.078473
Waarnemingen	107	107
Gepaarde variatie	0.07273	
Schatting van verschil tussen gemiddelden	0.05	
Vrijheidsgraden	212	
T- statistische gegevens	0.532298	
P(T<=t) eenzijdig	0.297538	
Kritiek gebied van T-toets: eenzijdig	1.652074	
P(T<=t) tweezijdig	0.595077	
Kritiek gebied van T-toets: tweezijdig	1.971216	

Er wordt geen significant verschil aangetoond.

T-toets: twee steekproeven met gelijke varianties

<i>Proceswater</i>	<i>PHLAB</i>	<i>PHSITU</i>	<i>TEMPLAB</i>	<i>TEMPSITU</i>
Gemiddelde	7.1145181	7.27963855	12.55625	11.22523438

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702
 Volgnummer : 2
 Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

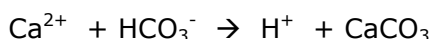
Variantie	0.6191146	0.75311866	2.900905512	1.52271963
Waarnemingen	166	166	128	128
Gepaarde variatie	0.6861166			
Schatting van verschil tussen gemiddelden	0		0	
Vrijheidsgraden	330		232	
T- statistische gegevens	-1.8161053		7.159768491	
P(T<=t) eenzijdig	0.0351307		5.29143E-12	
Kritiek gebied van T-toets: eenzijdig	1.6494846		1.651446837	
P(T<=t) tweezijdig	0.0702615		1.05829E-11	
Kritiek gebied van T-toets: tweezijdig	1.9671779		1.97024292	

Proceswater geeft geen significant verschil, wanneer tweezijdig wordt getoetst. Proceswater is geen stabiel water. Het is belucht grondwater, dat tijdens het zuiveringsproces wordt bemonsterd. De reacties, die tijdens dit proces plaatsvinden, gaan waarschijnlijk nog door tijdens de bemonstering. De kans is groot, dat deze processen ook nog door gaan in de monsterfles. De verwachting is, dat de pH zal dalen (zie bijlage 1). Daarom moet worden getoetst met een eenzijdige overschrijdingskans. Wanneer er eenzijdig wordt getoetst, blijkt er een significant verschil tussen de veldmeting en de laboratoriummeting aanwezig te zijn. Een verschil in de gemiddelde temperatuur, waarbij het monster is gemeten, blijkt geen rol hierin te spelen.

T-toets: twee steekproeven met gelijke varianties

<i>Reinwater</i>	<i>PHLAB</i>	<i>PHSITU</i>	<i>TEMPLAB</i>	<i>TEMPSITU</i>
Gemiddelde	7.9535714	8.01	10.65555556	10.58889
Variantie	0.0276136	0.0234964	0.263333333	0.734872
Waarnemingen	84	84	27	27
Gepaarde variatie	0.025555			
Schatting van verschil tussen gemiddelden	0		0	
Vrijheidsgraden	166		43	
T- statistische gegevens	-2.28763		0.346721462	
P(T<=t) eenzijdig	0.0117105		0.365245835	
Kritiek gebied van T-toets: eenzijdig	1.6540844		1.681071353	
P(T<=t) tweezijdig	0.0234211		0.73049167	
Kritiek gebied van T-toets: tweezijdig	1.9743584		2.016690814	

Voor drinkwater (reinwater) blijkt een significant verschil aanwezig tussen veldmeting en de laboratoriummeting. Een verschil in temperatuur, waarbij het monster is gemeten speelt hierin geen rol. Mogelijk speelt de beperkte dataset met gegevens een rol. Het betreft hier een dataset met monsters van het reinwater van een beperkt aantal pompstations. Dit zijn pompstations met problemen met betrekking tot het berekeningen van de SI (saturationIndex). Het betreft hier pompstations, die ontharding en pH-correctie toepassen. Het reinwater is direct na productie bemonsterd. Waarschijnlijk vindt er nog na-ontharding plaatst in de monsterfles.



Deze dataset met gegevens is niet representatief voor het matrixtype drinkwater.

T-toets: twee steekproeven met gelijke varianties

<i>Oppervlaktewater</i>	<i>PHLAB</i>	<i>PHSITU</i>	<i>TEMPLAB</i>	<i>TEMPSITU</i>
Gemiddelde	7.7566667	7.819285714	12.46904762	10.50595

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702
 Volgnummer : 2
 Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

Variantie	0.1082731	0.147074182	2.330837636	39.04804
Waarnemingen	84	84	84	84
Gepaarde variatie	0.1276736			
Schatting van verschil tussen gemiddelden	0		0	
Vrijheidsgraden	166		93	
T- statistische gegevens	-1.135744		2.796994923	
P(T<=t) eenzijdig	0.1288504		0.003134174	
Kritiek gebied van T-toets: eenzijdig	1.6540844		1.66140353	
P(T<=t) tweezijdig	0.2577008		0.006268347	
Kritiek gebied van T-toets: tweezijdig	1.9743584		1.985799827	

Voor oppervlaktewater is er geen significant verschil aantoonbaar tussen de veldmeting en de laboratoriummeting. Het gemiddelde temperatuurverschil is ca. 2 °C. Het verschil in pH, dat dit oplevert, is maximaal 0.02 pH-eenheden.

6.8 Berekening van meetonzekerheid uit gegevens van ringonderzoeken

De resultaten van de KIWA ringonderzoeken van 2004, 2005, 2006 en 2007 zijn in het onderzoek meegenomen. De ringonderzoeken zijn uitgevoerd in drinkwater en grondwater.

Met betrekking tot de conservering en houdbaarheid zijn enkele kant tekeningen te maken. Voor het drinkwater is een stabiel monsterpunt gekozen. Het grondwater betreft een aërobe grondwater. Bij dit type grondwater zijn problemen met monsterneming (beluchting) en houdbaarheid (pH verandering, door beluchting uitvloeking van ijzer) minder groot dan bij anaërobe grondwater. Dit omdat het niet mogelijk is de monsters te bereiden en te distribueren en te laten meten binnen 6 uur na monsterneming. Er is met de deelnemende laboratoria afgesproken dat de monsters op een woensdag op het laboratorium worden afgeleverd en de laboratoria op donderdag de monsters meet. Voor beide typen water heeft het KIWA een houdbaarheidsonderzoek uitgevoerd. Is vastgesteld dat beide monsters een houdbaarheid van 14 dagen hebben.

Uit de verschillende onderzoeken is een gezamenlijke standaarddeviatie berekend. Hiervoor is de volgende formule toegepast:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^k (n_i - 1) S_i^2}{\sum_{i=1}^k (n_i - k)}$$

De volgende resultaten zijn gevonden:

Meetonzekerheid berekend uit de VIO van 2004 t/m 2007

Alle resultaten		X gemid.	S	N	N - 1	(N-1)*S^2
VIO 04-03	Drinkwater	9.1625	0.0641	12	11	0.045197
VIO 04-03	Drinkwater	8.1275	0.1003	12	11	0.110661
VIO 04-13	Grondwater	7.7859	0.3334	11	10	1.111556
VIO 04-13	Grondwater	7.9228	0.321	11	10	1.03041
VIO 05-03	Drinkwater	9.2289	0.1183	11	10	0.139949
VIO 05-03	Drinkwater	8.902	0.1984	11	10	0.393626

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702
 Volgnummer : 2
 Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

VIO 05-13	Grondwater	7.4269	1.4198	13	12	24.18998
VIO 05-13	Grondwater	7.9346	0.2105	13	12	0.531723
VIO 06-03	Drinkwater	9.097	0.0876	10	9	0.069064
VIO 06-03	Drinkwater	8.7364	0.2581	11	10	0.666156
VIO 06-13	Grondwater	7.8915	0.3516	13	12	1.483471
VIO 06-13	Grondwater	7.8208	0.3525	10	9	1.118306
VIO 07-03	Drinkwater	7.86	0.1174	11	10	0.137828
VIO 07-03	Drinkwater	7.6909	0.1177	11	10	0.138533
		Som		146	31.16646	
		Som(N-1)*S^2/SOM(N-1)		0.213469		
		Wortel		0.462027		
S van gezamenlijke VIO's		0.462026973 pH				
Meetonzekerheid $\pm k\sqrt{u_{00}^2}$		0.924053946 pH				

Het KIWA geeft ook een overzicht na verwijdering van uitschieters. Er worden dan diverse uitschietertoetsen op de resultaten los gelaten; Grubbs-toets, Veglia-toets of handmatig uitschieter aanwijzen.

Resultaten na verwijderen van uitschieters door KIWA.

Alles na verwijderen uitschieters KIWA	X gemid.	S	N	N - 1	(N-1)*S^2	
VIO 04-03	Drinkwater	9.1625	0.0641	12	11	0.045197
VIO 04-03	Drinkwater	8.1275	0.1003	12	11	0.110661
VIO 04-13	Grondwater	7.8845	0.1413	10	9	0.179691
VIO 04-13	Grondwater	8.0151	0.102	10	9	0.093636
VIO 05-03	Drinkwater	9.2598	0.0624	10	9	0.035044
VIO 05-03	Drinkwater	8.9522	0.1137	10	9	0.116349
VIO 05-13	Grondwater	7.93	0.0894	10	9	0.071931
VIO 05-13	Grondwater	8.0064	0.1215	11	10	0.147623
VIO 06-03	Drinkwater	9.0588	0.028	8	7	0.005488
VIO 06-03	Drinkwater	8.812	0.0641	10	9	0.036979
VIO 06-13	Grondwater	7.829	0.0597	10	9	0.032077
VIO 06-13	Grondwater	7.6433	0.0436	10	9	0.017109
VIO 07-03	Drinkwater	7.829	0.0597	10	9	0.032077
VIO 07-03	Drinkwater	7.6433	0.0436	9	8	0.015208
		Som		128	0.939069	
		Som(N-1)*S^2/SOM(N-1)		0.007336		
		Wortel		0.085653		
S van gezamenlijke VIO's		0.08565324 pH				
Meetonzekerheid $\pm k\sqrt{u_{00}^2}$		0.171306481 pH				

Na verwijdering van de "uitschieters" is de meetonzekerheid sterk verbeterd. De vraag is of het beeld dat overblijft na verwijdering van uitschieters wel representatief is voor de meetonzekerheid. Het blijkt dat in ieder onderzoek wel één of meer uitschieters zijn verwijderd. Meer dan 10% van alle waarnemingen is als uitschieter verwijderd. Gezien dit hoge percentage en het in iedere meetserie terugkeren van deze uitschieter moet geconcludeerd worden dat waarschijnlijk deze toch wel tot de natuurlijke populatie horen.

De meetonzekerheid wordt nogmaals uitgerekend. Uit de data zonder verwijdering van uitschieter blijkt dat grondwater een significant hogere spreiding (F-toets) geeft dan

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702
 Volgnummer : 2
 Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

drinkwater. De resultaten van drinkwater en grondwater worden gescheiden verwerkt. Er wordt een andere uitschieter toets op de beide datasets toegepast. Met de Dixon toets wordt gekeken of één van de uitgevoerde VIO's een significant andere standaarddeviatie heeft ten opzicht van de andere onderzoeken. Dit is het geval voor grondwater in VIO 05-13. Tussen de drinkwater onderzoeken zijn geen significante verschillen aangetoond.

Alle drinkwater resultaten		X gemid.	S	N	N - 1	(N-1)*S^2	
VIO 04-03	Drinkwater	9.1625	0.0641	12	11	0.045197	
VIO 04-03	Drinkwater	8.1275	0.1003	12	11	0.110661	
VIO 05-03	Drinkwater	9.2289	0.1183	11	10	0.139949	
VIO 05-03	Drinkwater	8.902	0.1984	11	10	0.393626	
VIO 06-03	Drinkwater	9.097	0.0876	10	9	0.069064	
VIO 06-03	Drinkwater	8.7364	0.2581	11	10	0.666156	
VIO 07-03	Drinkwater	7.86	0.1174	11	10	0.137828	
VIO 07-03	Drinkwater	7.6909	0.1177	11	10	0.138533	
Som						81 1.701013	
Som(N-1)*S^2/SOM(N-1)						0.021	
Wortel						0.144914	
S van gezamenlijke VIO's		0.144914314 pH					
Meetonzekerheid							
$\pm k\sqrt{u_{00}^2}$		0.289828629 pH					

Alle grondwater resultaten na dixon		X gemid.	S	N	N - 1	(N-1)*S^2	
VIO 04-13	Grondwater	7.7859	0.3334	11	10	1.111556	
VIO 04-13	Grondwater	7.9228	0.321	11	10	1.03041	
VIO 05-13	Grondwater						
VIO 05-13	Grondwater	7.9346	0.2105	13	12	0.531723	
VIO 06-13	Grondwater	7.8915	0.3516	13	12	1.483471	
VIO 06-13	Grondwater	7.8208	0.3525	10	9	1.118306	
Som						53 5.275466	
Som(N-1)*S^2/SOM(N-1)						0.099537	
Wortel						0.315495	
S van gezamenlijke VIO's		0.315494986 pH					
Meetonzekerheid							
$\pm k\sqrt{u_{00}^2}$		0.630989972 pH					

De standaarddeviatie in grondwater is aanzienlijk hoger dan voor drinkwater. Een mogelijk verklaring hiervoor kan zijn dat meeste laboratoria gebruik maken van een analyse automaat voor het bepalen van de pH. Hiervoor moeten standaardflessen worden gebruikt. KIWA levert de monsters niet aan in deze standaardflessen. De laboratoria zullen het monster overgieten in hun eigen monsterfles. Dit komt de kwaliteit van het onderzoek niet ten goede. Grondwater is minder stabiel dan drinkwater. Dit verklaart mogelijk de grotere spreiding in grondwater.

7 Conclusie

Meetonzekerheid

De meeste laboratoria geven een meetonzekerheid op dit is gemeten aan een controle monster. Dit monster is een buffer of een kunstmatig drinkwater monster. Voor ons laboratorium is deze meetonzekerheid vastgesteld op 0.083 pH-eenheden. Deze meting

Code : VL-IO-AC0702
Volgnummer : 2
Datum : 29-01-2008

heeft geen significante systematische afwijking. Tussen de verschillende robot-units en de laboratorium(hand)meting zijn geen significante verschillen aangetoond.

Indien de standaarddeviatie wordt uitgerekend op basis van echte praktijkmonsters (met als extra variatiebron wisselen van typen pH-meters en elektroden) is de meetonzekerheid veel groter. De meetonzekerheid op basis van deze gegevens wordt 0.27 pH-eenheden.

In deze meetonzekerheid zijn meer variatiebronnen opgenomen. Het gaat om gegevens van twee verschillende typen meters, een veel groter variatie in matrixtypen (EGV van 0.2 mS/m tot 200 mS/m, pH waarde van pH 4.4 tot pH 12.43). Deze meetonzekerheid is van dezelfde orde grote die voor ringonderzoeken (drinkwater) wordt gevonden.

De NEN 6411 en ISO 10523 en concept norm ISO 26159 liggen een relatie tussen het EGV en de meetonzekerheid. In monsters met een EGV kleiner dan 5 mS/m wordt een grotere meetonzekerheid verwacht. Wanneer alleen monsters met een EGV groter dan 5 mS/m in ogenschouw worden genomen is de meetonzekerheid ca. 0.18 a 0.24 pH eenheden. Er zijn geen grote verschillen tussen de diverse matrix type die zijn onderzocht.

De standaarddeviatie voor drinkwater monsters, die is berekend uit de duplo metingen, is ca. 0.09 pH-eenheden. De resultaten voor ringonderzoeken (NEN 6411 0.13 pH en KIWA 0.145 pH) liggen hiermee goed in lijn. Dat de standaarddeviatie in ringonderzoeken wat hoger ligt kan worden verklaard uit het feit, dat bij duplometingen systematische afwijkingen niet tot nauwelijks een rol spelen. Beide elektrodes zijn op hetzelfde moment met dezelfde buffers gekalibreerd. Bij duplometingen is ook geen sprake van een monsternemingsfout, omdat op hetzelfde moment in hetzelfde monster wordt gemeten. Op basis van deze gegevens wordt een schatting van de meetonzekerheid ($2 \times \sqrt{S^2}$) verkregen, die zal liggen tussen 0.18 a 0.29 pH-eenheden.

De meetonzekerheid van de veldmeting is vastgesteld op 0.17 pH-eenheden. Dit resultaat lijkt beter dan de meetonzekerheid verkregen uit duplo metingen. Hierbij moet men wel bedenken dat veldmeting aan één monster zijn gedaan, die allemaal op dezelfde dag zijn uitgevoerd.

Het laboratorium werkt conform NEN 6411. In de norm wordt een herhaalbaarheidsstandaarddeviatie van 0.02 pH-eenheden genoemd en een systematische fout van 0.05 pH-eenheden. Er wordt geen norm voor de reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie gegeven.

In de toelichting wordt een tussenlaboratoriumstandaarddeviatie van 0.13 pH-eenheden genoemd als haalbaar met deze norm.

De meetonzekerheid, die hierbij hoort, is 0.26 pH-eenheden.

Het blijkt, dat wij als laboratorium minimaal even goed als beter kunnen analyseren als dit criterium.

Relatie tussen heranalyse en meetonzekerheid

Van 8.2 % van de pH-analyses wordt een heranalyse aangevraagd. Uit de evaluatie van de heranalyses blijkt, dat slechts 3.1% van de metingen een groter verschil dan 0.12 pH-eenheden geeft tussen de eerste meting en een tweede meting. Bij een meetonzekerheid van 0.12 pH-eenheden mag theoretisch 5% buiten dit interval liggen.

Relatie tussen heranalyse en houdbaarheid van monsters

Code : VL-IO-AC0702
Volgnummer : 2
Datum : 29-01-2008

Uit de resultaten blijkt, dat er geen significante verschillen in het gemiddelde resultaat, tussen de oorspronkelijke waarde en de heranalysewaarde kan worden aangetoond. Omdat er niet naar matrix-type is gedifferentieerd, mogen er geen conclusies over de houdbaarheid van het monster worden getrokken. In algemene zin kan worden gezegd, dat het later analyseren dan 24 uur na monsterneming, geen significant andere resultaten oplevert t.o.v. het wel analyseren binnen de conserveringstermijn.

Vergelijk tussen laboratoriummeting en veldmeting m.b.t. houdbaarheid

Voor grondwater is er geen significant verschil aantoonbaar tussen de veldmeting en de laboratoriummeting. Voor grondwater is hiermee aangetoond dat de gehanteerde conserveringstermijn van 24 uur legitiem is.

Proceswater (filtraatwater) is geen stabiel water. Het is belucht grondwater, dat tijdens het zuiveringsproces wordt bemonsterd. De reacties, die tijdens dit proces plaats vinden, zijn waarschijnlijk nog gaande op moment van monsterneming. De kans is groot dat deze processen nog door gaan in de monsterfles. De verwachting is, dat de pH zal dalen. Voor dit type water wordt er een significant verschil tussen de veldmeting en de laboratoriummeting gevonden.

Voor drinkwater (reinwater) blijkt een significant verschil aanwezig tussen veldmeting en de laboratoriummeting. Een verschil in temperatuur, waarbij het monster is gemeten, heeft hierin geen rol. Mogelijk speelt de beperkte dataset met gegevens een rol. Het betreft hier een dataset met monsters van het reinwater van een beperkt aantal pompstations. Dit zijn pompstations met problemen met betrekking tot het berekeningen van de SI (saturationIndex). Het betreft hier pompstations die ontharding en pH-correctie toepassen. Het reinwater is direct na productie bemonsterd. Waarschijnlijk vindt er nog na-ontharding plaatst in de monsterfles. De dataset is niet representatief genoeg, voor het matrixtype drinkwater, om conclusies te trekken.

Voor oppervlaktewater is er geen significant verschil aantoonbaar tussen de veldmeting en de laboratoriummeting. Voor oppervlaktewater is hiermee aangetoond, dat de gehanteerde conserveringstermijn van 24 uur legitiem is.

Conclusie over conservering en houdbaarheid

De door Vitens gehanteerd bemonsteringsprocedure en houdbaarheidstermijn en laboratorium pH-meting zal tot vergelijkbare resultaten leiden t.o.v. de veldmeting (in-situ), indien het stabiele watermonsters betreft. Niet belucht **grondwater, drinkwater** en **oppervlaktewater** behoren tot de groep "stabiel water". Er is aangetoond, dat dit type monster minimaal 24 uur houdbaar is.

Proceswater (belucht grondwater, filtraatwater, water direct na ontharding/pH correctie) behoren niet tot de groep "stabiel water". Dit type water moet in het veld worden gemeten.

NEN 6523 geeft aan, dat er een direct verband bestaat tussen de pH, het waterstofcarbonaatgehalte, het carbonaatgehalte en het elektrische geleidingvermogen. Indien de zuurgraad van het water verandert, wijzigt ook het gehalte van de andere parameters. Ook het EGV verandert, omdat de equivalente geleidbaarheid van het H_3O^+ -ion vele malen hoger is dan van het HCO_3^- -ion. Dit pleit er voor om de houdbaarheid voor deze drie parameters gelijk te houden. In NEN-EN-ISO 5667-3 wordt voor de "Acidity and alkalinity" en geleidingsvermogen een houdbaarheid van 24 uur gegeven. Dit zou ook voor de zuurgraad moeten gelden.

SI (saturation Index) berekening (NEN 6535 en NPR 6538)

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702
 Volgnummer : 2
 Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

De verzadigingsindex is een berekening en wordt bepaald uit de gemeten pH van het water en het berekende pH-evenwicht van het water:

$$SI = pH - pH_s$$

$$pH_s = pK_2 - pK_s + p(Ca^{2+}) + pf(Ca^{2+}) + p(HCO_3^-) + pf(HCO_3^-)$$

Vitens streefwaarde: $-0,2 < SI < 0,3$

Vitens grenswaarde: $SI > -0,2$

Voor de berekening van de SI heeft men o.a. het waterstofcarbonaatgehalte, de zuurgraad, het elektrisch geleidingsvermogen, calciumgehalte en de temperatuur nodig. De eerste drie zijn evenwichtparameters, die afhankelijk zijn van de temperatuur. Voor een juiste SI berekening moeten deze alle drie bij dezelfde temperatuur worden bepaald. Het pleit er voor om alle drie metingen op het laboratorium uit te voeren. Afdeling Monsterneming is er niet op ingericht om een nauwkeurige waterstofcarbonaatmeting in het veld te doen. Uit de resultaten van de meetonzekerheid, die betreffende de pH-meting zijn verkregen, wordt op het lab ook een nauwkeuriger resultaat dan in situ geleverd.

De opdrachtgever wordt voor een dilemma geplaatst, indien hij de SI wil weten van een niet stabiel watertype. De samenstelling van het water zal veranderen tijdens het vervoer naar het laboratorium.

Meetonzekerheid van de SI

De gemeten pH speelt een belangrijke rol in de berekening van de SI. Ook de berekende evenwichts-pH is onderhevig aan een meetfout.

Het Waterleidingbesluit stelt, dat de SI van het afgeleverde drinkwater groter moet zijn dan -0.2 SI-eenheden. De oorsprong van deze norm is terug te vinden in KIWA mededeling 73. Als uitgangspunt is genomen, dat drinkwater niet kalkoplossend mag zijn. Dit komt overeen met een $SI > 0$. Er is (toen ook) rekening mee gehouden, dat de bepaling ook een meetfout heeft. Men is er van uitgegaan, dat de meetonzekerheid ca. 0.2 SI-eenheden is. Dit betekent, dat indien de absolute waarde van de SI groter is dan 0.2 , met een betrouwbaarheid van 95% kan worden gezegd, dat er significant van nul wordt afgeweken.

Zowel NEN 6411 als de resultaten, die in dit rapport zijn gepresenteerd, duiden aan, dat de meetonzekerheid, veroorzaakt door alleen de pH-meting, al meer is dan 0.2 SI-eenheden. Hierbij moet de meetfout van de berekening van de evenwichts-pH nog worden opgeteld.

Overzicht van meetonzekerheid van verschillende parameters

	Conc.	X_{gem}	S	n	Meetonzekerheid		
					TV (%)	±	$k\sqrt{u002}$
Laboratoriummeting							
pH buffer	9	8.987	0.024	1655		±	0.049
pH controlemonster	9.85	9.805	0.041	738		±	0.083
pH praktijkmonsters (duplo's)	act.niv.	7.570	0.134	6472		±	0.268
EGV	43 mS/m	99.1%	1.1%	148	99.1%	±	2.9%
CO3	60 mg/l	93.1%	4.0%	145	93.1%	±	8.8%
HCO3	170 mg/l	103.3%	2.3%	144	103.3%	±	4.9%
Ca	20 mg/l	101.3%	4.9%	208	101.3%	±	7.1%
Veldmeting 2007 pH							
Drinkwater	act.niv.	9.530	0.087	17		±	0.174
Grondwater	act.niv.	5.400	0.076	17		±	0.152

Evaluatie van de pH metingen 2006-2007.

Code : VL-IO-AC0702

Volgnummer : 2

Datum : 29-01-2008

Vitens Laboratorium

Oppervlaktewater	act.niv.	7.900	0.076	17	±	0.152
NEN 6411 (ringonderzoek)			0.130	30	±	0.260
KIWA ringonderzoeken						
Drinkwater	act.niv.		0.145	89	±	0.290
Grondwater	act.niv.		0.315	58	±	0.631

Op grond van deze resultaten moet men concluderen, dat de norm in het Waterleidingbesluit voor de SI erg scherp staat.

Code : VL-IO-AC0702
Volgnummer : 2
Datum : 29-01-2008

8 Literatuur

VL-W-AC01: Vitens werkvoorschrift robotanalyses
VL-W-MN17: Vitens werkvoorschrift veldmeting van de zuurgraad
NEN 6411: Bepaling van pH
NEN-EN-ISO 5667-3: Monsterneming; Richtlijn voor conservering en behandeling van monsters.
SIKB protocol 3001: Conserveringsmethoden en conserveringstermijnen voor milieumonsters.
Waterleiding besluit
Concept NEN 7779 versie 1: Meetonzekerheid
NEN 6412: Bepaling van het elektrisch geleidingsvermogen
NEN 6523: Een methode voor de berekening van het gehalte aan waterstofcarbonaat, koolstofdioxide en carbonaat uit het gehalte aan totaal koolstofdioxide en de pH
NEN 6535: Berekening of schatting van de ionensterkte
NEN 6533: Toelichting bij de bepaling van agressiviteit ten opzichte van calciumcarbonaat en de berekeningen ten behoeve van de ontzuring volgens NEN 6533 en NEN 6536
NPR 6538: Toelichting bij de bepaling van agressiviteit ten opzichte van calciumcarbonaat en de berekeningen ten behoeve van de ontzuring volgens NEN 6533 en NEN 6536

Bijlagen

Bijlage 1: Notitie: Conservering en houdbaarheid zuurgraad (pH) in grondwater

Bijlage 2: Resultaatverwerking veldmetingen audit monsternemers 2007

Bijlage 3: Ruwe data vergelijk pH-lab en pH-veld 2005-2007

Bijlage 4: Ruwe data vergelijk pH en Temperatuur 2006 2007

Bijlage 5: Ruwe data pH meting heranalyses 2006

Bijlage 6: Ruwe data Robot pH meting versus backup pH meting

Bijlage 7: Vergelijk pH veld - pH lab Friesland 1996-1997

Bijlage 8: pH meetonzekerheid VIO 2004-2005-2006-2007

Bijlage 1: Notitie: Conservering en houdbaarheid zuurgraad (pH) in grondwater

Code : VL-IO-AC0702

Volgnummer : 1

Datum : 27-05-2007

Vitens Laboratorium & Procestechologie

Aan : Overleg vertegenwoordigers bedrijfstak en RvA m.b.t. SIKB protocol 3001

Van : B.L.Bajema

Betreft : Conservering en houdbaarheid zuurgraad (pH) in grondwater

Datum : 16 oktober 2006

1. Inleiding

Naar aanleiding van het commentaar, dat de RvA heeft gegeven op het SIKB protocol 3001, is er een gesprek geweest met een aantal vertegenwoordigers van de marktpartijen. Dit gesprek heeft plaats gevonden op 14 maart 2006 bij de RvA te Utrecht. Aanwezig bij dit gesprek zijn: de heren Henk van der Wiel en Peter Kootstra (vakdeskundigen voor de RvA) en de heren Ko Baas, Ido dijkstra (RvA) Hans de Kok (AL-west), Arjan Veldhuizen (Analytico), Bernard Bajema (Vitens), Herman van den Berg (Waterschap Groot Salland) en Arthur de Groof (SIKB). Eén van de onderwerpen, die is besproken, is de conserveringstermijn van de zuurgraad (pH) in grondwater. Het SIKB protocol refereert naar houdbaarheidsonderzoek, dat door het KIWA is uitgevoerd. Uit dit onderzoek blijkt, dat de onderzochte monster(s) 14 dagen houdbaar zijn. Dhr van der Wiel stelt, dat de onderzochte monsters niet representatief zijn voor de hele matrix grondwater. Het KIWA heeft aëroob grondwater onderzocht. Dit type grondwater geeft niet de problemen, die bij anaëroob grondwater kunnen worden verwacht. De aanwezigen zijn het eens met deze conclusie.

Bij de drinkwaterlaboratoria wordt een bemonstering en conserveringsmethode gebruikt voor anaëroob grondwater, waarbij wel een langere houdbaarheidstermijn mogelijk is.

Dhr van der Wiel onderkent de mogelijkheden van deze werkwijze. Het individuele laboratorium zal met validatieonderzoek moeten aantonen, dat deze werkwijze valide is. Indien er voldoende informatie beschikbaar is, zou in het SIKB protocol deze werkwijze en bij behorende houdbaarheid kunnen worden opgenomen. Vitens (Bernard Bajema) zal de werkwijze beschrijven en beschikbaar stellen aan het SIKB. Tevens zal hij kijken of de drinkwaterlaboratoria hun validatiegegevens beschikbaar willen stellen.

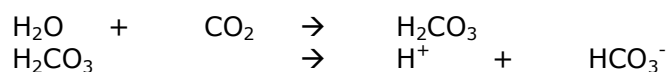
2. Probleemstelling anaëroob grondwater

Licht anaëroob grondwater wordt gevonden, wanneer het grondwater zich onder een afsluitende laag bevindt en kenmerkt zich door het ontbreken van zuurstof en de aanwezigheid van ammonium, ijzer, mangaan en koolzuur. In diep anaëroob grondwater is daarnaast ook geen nitraat meer aanwezig en wordt organisch materiaal afgebroken met sulfaat als oxidator. IJzer, mangaan en vooral ammonium komen in hoge gehalten voor, terwijl ook waterstofsulfide en methaan in het grondwater voorkomen.

Wanneer de monsterneming niet goed wordt uitgevoerd, hebben deze parameters direct of indirect invloed op de zuurgraad van het water.

2.1 Koolzuur

In anaëroob grondwater zal komt koolzuur voor in concentraties van 10 tot enkele honderden milligrammen per liter. Koolzuurgas is opgelost in het water. Koolzuur is een onderdeel van het (kalk)koolzuurevenwicht:



Door het beluchten van het grondwater zal koolzuurgas ontsnappen aan het water. De zuurgraad (pH) van het water zal hierdoor hoger worden:

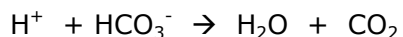
Bijlage 1: Notitie: Conservering en houdbaarheid zuurgraad (pH) in grondwater

Code : VL-IO-AC0702

Volgnummer : 1

Datum : 27-05-2007

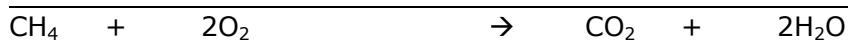
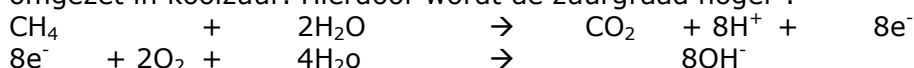
Vitens Laboratorium & Procestechologie



Indien het grondwater voldoende koolzuur en waterstofcarbonaat bevat, zal de pH-verandering erg gering zijn. Dit komt, omdat we te maken hebben met een evenwichtsreactie. Het water heeft een zeker bufferend vermogen.

2.2 Methaan

Methaan komt in grondwater voor in concentraties tot enkele milligrammen per liter. Methaan kan door methaanoxiderende bacteriën (methanotrofen) worden "verbrand". Het wordt omgezet in koolzuur. Hierdoor wordt de zuurgraad hoger :

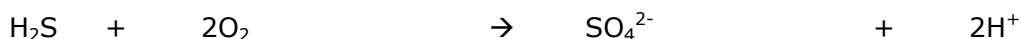
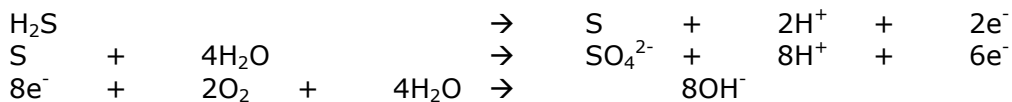


Zonder bacteriën verloopt de oxidatie van methaan niet snel. Alhoewel deze bacteriën in de vrije natuur voorkomen, is het niet waarschijnlijk, dat dit proces vanzelf opgang komt. Drinkwaterbedrijven maken gebruik van filters. Pas als er voldoende bacteriemassa op het filtermateriaal zit, zal het proces optreden. Dit kan dagen tot weken duren [1] blz 244. Het is zeer onwaarschijnlijk, dat dit proces zich spontaan in een monsterfles zal voordoen.

2.3 Waterstofsulfide

Waterstofsulfide kan tot enkele milligrammen per liter in grondwater voorkomen.

Waterstofsulfide wordt door een aantal zwaveloxiderende bacteriën omgezet naar elementair zwavel (S) en daarna naar sulfaat. Hierdoor wordt de zuurgraad hoger:



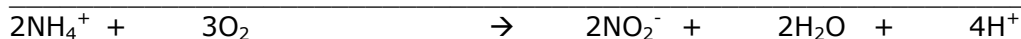
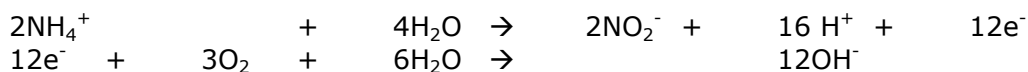
Zonder bacteriën verloopt de oxidatie van waterstofsulfide niet snel. Drinkwaterbedrijven maken gebruik van filters. Pas als er voldoende bacteriemassa op het filtermateriaal zit, zal het proces optreden. Dit kan dagen tot weken duren [1] blz 244. Het is zeer onwaarschijnlijk, dat dit proces zich spontaan in een monsterfles zal voordoen.

2.4 Ammonium (NH₄⁺)

Ammonium komt in grondwater voor met een concentratie van enkele milligrammen per liter en in uitzonderlijke gevallen tot 10 mg/l. Ammonium (NH₄⁺) is een zwak zuur (pKa = 9.24). Indien er koolzuur in het water aanwezig is, zal de zuurgraad van het water zo laag zijn (pH < 7.5) dat ammonium niet zal dissociëren.

Ammonium kan via nitriet in nitraat worden geoxideerd.

Ammonium wordt eerste door de Nitrosomas-bacterie geoxideerd naar nitriet. Hierdoor wordt de zuurgraad hoger:



Vervolgens wordt nitriet door de Nitrobacterbacterie naar nitraat geoxideerd:

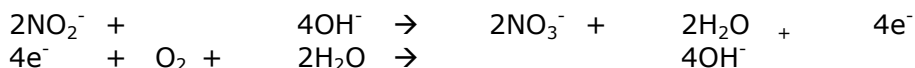
Bijlage 1: Notitie: Conservering en houdbaarheid zuurgraad (pH) in grondwater

Code : VL-IO-AC0702

Volgnummer : 1

Datum : 27-05-2007

Vitens Laboratorium & Procestechologie

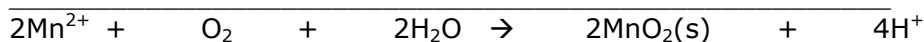
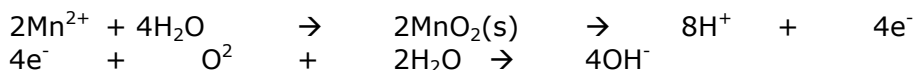


Drinkwaterbedrijven maken gebruik van filters waarop deze bacteriën leven. Alleen bij een juiste bedrijfsvoering blijven deze bacteriën hun werk doen [1] blz 245. Het is zeer onwaarschijnlijk, dat dit proces zich spontaan in een monsterfles zal voordoen.

2.5 Mangaan

Mangaan komt in grondwater voor in concentraties van minder dan 1 mg/l en in uitzonderlijke gevallen tot 2 mg/l.

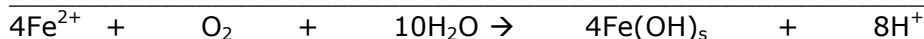
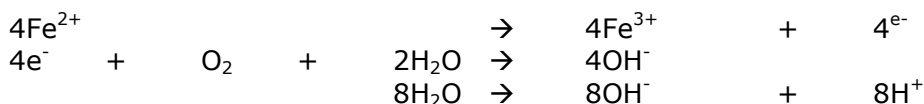
Mangaan (Mn^{2+}) kan in een zandfilter worden geoxideerd tot Mn^{4+} . Hierdoor wordt de zuurgraad hoger:



De snelheid van deze omzetting is zeer laag, tenzij reeds een zekere hoeveelheid MnO_2 is afgezet, het geen katalytisch werkt voor verdere omzetting. [1] blz 245. Het is zeer onwaarschijnlijk, dat dit proces zich spontaan in een monsterfles zal voordoen.

2.5 IJzer

IJzer komt in grondwater voor in concentraties van enkele milligrammen per liter en in uitzonderlijke gevallen tot 25 mg/l. Bij de oxidatie en hydrolyse van ijzer wordt eerst het 2-waardige ijzer geoxideerd, waarna hydrolyse optreedt en ijzerhydroxidevlokken ontstaan. Hierdoor wordt de zuurgraad van het water hoger:



Zodra er zuurstof bij het grondwater komt zal dit proces opgang komen. De snelheid, waarmee oxidatie en hydrolyse van ijzer optreedt, is sterk afhankelijk van de pH. Bij een lage pH verloopt het proces langzamer, dan bij een hoge pH.

3. Strategie monsterneming en conservering van grondwater

Uit de analyse van de problemen van anaëroob grondwater komen twee reële risico's naar voren:

- Door verlies van koolzuurgas wordt de zuurgraad (pH) hoger.
- Door de intrede van zuurstof vinden er oxidatieprocessen plaats, waardoor de zuurgraad (pH) omlaag gaat.

De monsternemings- en conserveringsstrategie moet er op gericht zijn, dat het verlies van koolzuurgas en het opnemen van zuurstof wordt voorkomen. Biologische processen zullen geen rol spelen. Anaëroob grondwater is vrij van aërobe bacteriën. Indien er geen insluiting van zuurstof optreedt, kan ook een eventueel groei van aërobe bacteriën niet optreden.

Code : VL-IO-AC0702

Volgnummer : 1

Datum : 27-05-2007

Vitens Laboratorium & Procestechologie

4. Monsterfles en dop

Een monsterfles, die geschikt is voor het bemonsteren van koolzuur en of zuurstofgehalte in water, is ook zeer geschikt voor de bemonstering van de zuurgraad. Deze fles en flesdop mag van glas of een kunststof zijn, die niet permeabel is voor zuurstof en koolzuur. De dop moet een dusdanige vorm hebben, dat de fles geheel afgevuld en zonder gasbel kan worden gesloten. Dit kan worden bereikt met een dop, die een deel van het monster verdringt, wanneer hij op de fles wordt geschroefd. Vitens maakt gebruik van een PET fles (**Polyetheentereftalaat**) met een conische dop.

5. Bemonsteringsmethode

Het is van belang, dat flessen op de juiste wijze en tot het juiste niveau worden gevuld. Voor bovengenoemde evenwichtsparameters en vluchtige (organische) verbindingen moet een fles van onderaf worden gevuld met behulp van een slang van geschikt materiaal en een debiet van $\pm 0,2$ l/min. Laat de fles ca. 10 seconden overstromen. De flessen moeten ook volledig worden gevuld. Sluit de fles zo spoedig mogelijk. Er mag zich na het aanbrengen van de dop géén gasbel bovenin de fles bevinden.

6. Literatuur

[1] Drinkwater – principes en praktijk ; P.J. de Moel, J.Q.J.C. Verberk, J.C. van Dijk: Sdu uitgevers ISBN 90 12 10101 8

Vitens, 16-10-2006

B.L.Bajema