

Monitoring en beheer van verontreinigingen aan de hand van macroparameters gemeten met sensoren

Deelrapport fase 1 'Inventarisatie'

MACROSENSE



Adviesbureau
voor water en milieu



Thermo Analytical



Milieudienst Amsterdam



Consortiumdeelnemers

- Nederlands Instituut voor Toegepaste Geowetenschappen TNO (TNO-NITG)
- Adviesbureau IWACO B.V.
- GeoDelft
- Van Essen Instruments en Eijkelkamp Agrisearch Equipment (als 1 partij)
- Sentron CMT
- Lange Group
- Thermo Analytical B.V.
- Waterleidingmaatschappij Overijssel (WMO)
- Gemeentelijk Havenbedrijf Rotterdam (GHR)
- Provincie Zuid Holland (PZH)
- Provincie Noord-Brabant
- Provincie Limburg
- Milieudienst Amsterdam
- Nederlandse Aardoliemaatschappij (NAM)
- Bodemzorg
- VEWIN

Volledige titel van het voorstel:

Monitoring en beheer van verontreinigingen aan de hand van macroparameters gemeten met sensoren

1 Samenvatting

MACROSENSE staat voor 'Monitoring en beheer van verontreinigingen aan de hand van macroparameters gemeten met sensoren'. Het bredere doel van dit project is het verlagen van de drempel voor het doen van macrochemische analyses om de grondwaterkwaliteit te bepalen. De macrochemie van grondwater geeft inzicht in procesomstandigheden in de bodem. Met deze kennis kan het gedrag van (rest)verontreinigingen in de bodem beter voorspeld worden. Door te demonstreren dat het meten van macroparameters met sensoren 1) meer informatie en 2) kostenbesparing oplevert, wil het consortium draagvlak creëren voor het verrichten van dergelijke on-site analyses.

Macrosense bestaat uit 5 fasen. In dit rapport worden de resultaten van fase 1 (Inventarisatie) beschreven. Uit de inventarisatie is gebleken dat binnen de milieutechniek en belendende vakgebieden als procestechniek, land- en tuinbouw en de medische industrie diverse sensoren ontwikkeld zijn en worden voor het meten van macroparameters. Een groot aantal van deze sensoren is momenteel al commercieel beschikbaar.

De parameters Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , NO_3^- , pH, Ec, DO, T en redox kunnen met de sensoren van de sensorleveranciers die deelnemen aan Macrosense (Sentron CMT, Thermo Analytical en Van Essen Instruments) gemeten worden. Uit de technische specificaties blijkt dat grondwatermonsters van verontreinigde locaties met de beschikbare sensoren geanalyseerd kunnen worden. Enkele sensoren zijn echter ook gevoelig voor andere parameters. Dit zal in fase 3 (testfase) nader onderzocht worden.

Voor de parameters Cl^- , NH_4^+ en CO_3^{2-} zijn ook commercieel sensoren verkrijgbaar. De sensorleveranciers die aan Macrosense deelnemen hebben deze sensoren echter niet standaard op de plank liggen. Sentron CMT heeft aangegeven deze sensoren te kunnen ontwikkelen en maken. Bij gebleken geschiktheid zullen ze in het Macrosense meetinstrument ingebouwd worden.

Voor de parameters SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , Fe_{tot} en Mn_{tot} zijn nog geen commerciële sensoren beschikbaar. Er zijn echter wel fotometrische veldtesten om deze parameters te analyseren. Lange Group verkoopt dergelijke testen. Het meetbereik van deze testen komt echter slechts gedeeltelijk overeen met de te verwachten grondwatersamenstelling op verontreinigde locaties. Om processen zoals natuurlijke afbraak te kunnen begrijpen en voorspellen is het vaak voldoende om te weten of een ion wel of niet (hoge of lage gehalten) in het grondwater aanwezig is. Daarom zijn deze veldtesten wel degelijk interessant.

De snelheid waarmee de analyses verricht kunnen worden varieert van enkele seconden tot 15 minuten. De veldtesten van Lange Group zijn tijdrovender dan de sensormetingen. Dit komt doordat het vaak enkele minuten duurt voordat kleurreacties tot stand zijn gekomen. De tijd waarbinnen het totale pakket aan macroparameters geanalyseerd kan worden met het Macrosense meetinstrument, is kleiner dan 1 uur.

De analyse van de set macroparameters in een gecertificeerd laboratorium kost circa 625 NLG. Met het Macrosense meetinstrument kunnen deze kosten naar

verwachting gereduceerd worden met maximaal 70%. De mate van kostenreductie hangt sterk af van de toekomstige ontwikkelingskosten voor het marktrijp maken van het meetinstrument en van de hoeveelheid metingen die met het instrument verricht zullen worden.

De technische specificaties waaraan het te ontwikkelen meetinstrument dient te voldoen worden globaal beschreven in dit rapport. Enkele belangrijke specificaties zijn:

geen 'lekkage' van zuurstof, de eenvoud in gebruik en robuustheid. De hoeveelheid zuurstof in het opgepompte grondwater mag niet veranderen ('lekkage' zuurstof). Als de pompslangen zuurstofdoorlatend zijn, kunnen er neerslagreacties plaatsvinden. Hierdoor verandert de macrosamenstelling. Bij de keuze van de pompslangen dient hierop gelet te worden. Het apparaat dient voorzien te zijn van zo min mogelijk knoppen. Met 'één druk op de knop' moet de analyse gestart kunnen worden. Tevens dient de uitlezing van de meetresultaten eenvoudig te zijn. Aangezien het meetinstrument sensoren bevat van drie verschillende leveranciers, zullen er drie uitleespunten zijn. Het apparaat dient redelijk robuust te zijn. Omdat het in Nederland behoorlijk kan regenen en de toegankelijkheid van de peilbuizen slecht kan zijn dient het apparaat water- en schokbestendig te zijn. Omdat het meetinstrument wordt samengesteld uit reeds bestaande sensoren, zal het gewicht en de afmeting (nog) niet optimaal zijn. Grootte en gewicht kunnen in de toekomst sterk worden teruggebracht.

Inhoud

1	Samenvatting	iii
1	Inleiding.....	1
2	Werkwijze.....	2
3	Resultaten en discussie	4
4	Conclusies	16
	Bijlage 1 – Relatie tussen de macro-samenstelling van grondwater en bodemprocessen	18
	Bijlage 2 – Specificaties van de macrosensoren.....	25

1 Inleiding

De afgelopen jaren is de benadering van bodemverontreiniging in Nederland veranderd. Tegenwoordig is het onder strenge voorwaarden mogelijk om (een gedeelte van) de verontreiniging in de bodem te laten zitten. In dit kader is ook het concept 'stabiele eindsituatie' ontwikkeld. Een belangrijke voorwaarde is: risico's verbonden aan de aanwezigheid van bodemverontreiniging dienen voldoende beheerst te worden. Deze verandering in benadering heeft geleid tot veranderingen in de manier waarop bodems worden onderzocht en gesaneerd. Een van de veranderingen is dat we niet alleen geïnteresseerd zijn in het gehalte aan verontreiniging in de bodem maar meer en meer in het gedrag van de verontreiniging in de bodem. Dit gedrag zal namelijk in veel gevallen de mate van risico bepalen. Zo willen we van sommige verontreinigingen (zoals minerale olie of gechloreerde koolwaterstoffen) weten of ze kunnen afbreken in de bodem in het kader van Natuurlijke Afbraak (NA) waardoor het risico na verloop van tijd zal verdwijnen.

Om het gedrag van verontreinigingen in de bodem te kunnen voorspellen is het nodig om de bodemcondities te bepalen. Voor NA is het van belang om te weten wat de oxidatie toestand van de bodem is; hiervoor is het belangrijk om bijvoorbeeld inzicht te hebben in de concentraties van de redox gevoelige macrocomponenten zoals zuurstof, nitraat, nitriet, opgelost ijzer, sulfaat, sulfide, methaan, etc. Om te begrijpen hoe de verspreiding van zware metalen optreedt is het nodig om inzicht te hebben in de zuurgraad van de bodem, maar ook in de algemene macro samenstelling van het grondwater omdat deze samenstelling in grote mate het gedrag van deze zware metalen bepaalt.

Het gevolg van deze verschuiving naar een benadering die meer gericht is op het gedrag van de verontreiniging (oftewel een procesgerichte benadering), is dat in de praktijk ook de macrokwaliteit van het grondwater zou moeten worden gemeten. De macrokwaliteit kan kosteneffectief bepaald worden door sensoren in te zetten in het veld.

Het doel van dit project is tweeledig:

- (1) Verlagen van de drempel voor het doen van macrochemische analyses om de grondwaterkwaliteit te bepalen binnen de bodemverontreinigingsproblematiek en
- (2) Vergroten van draagvlak voor het gebruik van sensoren in het bodemonderzoek.

Het gehele project bestaat uit 5 fasen. In dit rapport worden de resultaten van fase 1 (inventarisatie) beschreven. In deze inventarisatie fase is een 'internetsearch' gedaan naar macrosensoren. Tevens is een overzicht gemaakt van de commercieel beschikbare sensoren. Hierbij is gebruik gemaakt van de ontwikkelingen in andere markten en vakgebieden (waaronder de landbouw en de procesindustrie). Daarnaast zijn grondwater monitoringsgegevens van de onderzoekslocaties verzameld en samengevat. Door de specificaties van de sensoren te koppelen aan de grondwatersamenstelling van de onderzoekslocaties is vastgesteld of de beschikbare sensoren geschikt zijn om de grondwatersamenstelling te analyseren.

Na de selectie van de bruikbare macrosensoren zal een meetinstrument ontwikkeld en gebouwd worden waarmee de macrosamenstelling van grondwatermonsters bepaald kan worden. De specificaties waaraan dit meetinstrument dient te voldoen worden ook in dit rapport beschreven.

2 Werkwijze

2.1 Internetsearch naar macrosensoren

Op internet is gezocht op trefwoorden (zowel in het Engels als Nederlands) zoals sensoren, chemisch, analytisch, laboratorium, milieu, geneeskunde, landbouw, water, stortplaatsen, etc.

2.2 Vaststellen van de macroparameters en de sensorspecificaties

In onderling overleg hebben GeoDelft, IWACO, Thermo Analytical, Sentron CMT, Van Essen Instruments / Eijkelkamp, Lange Group en TNO-NITG bepaald 1) welke macroparameters relevant zijn voor de bodemverontreinigingsproblematiek en 2) welke sensorspecificaties bekend moeten zijn om te bepalen of de macrosensoren geschikt zijn voor de beoogde toepassing.

De geselecteerde macroparameters zijn: Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Fe_{tot} , Mn_{tot} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HCO_3^- (of CO_3^{2-}), NO_3^- , pH, Ec, alkaliteit, redox en O_2 (DO). In Bijlage 1 is in het kort de relatie tussen macroparameters en processen die in de ondergrond plaatsvinden weergegeven. Bovengenoemde macroparameters worden alom beschouwd als de totale set van macroparameters voor grondwatermonsters. In het laboratorium van IWACO worden bovengenoemde parameters in het zogenaamde totaalpakket (waaronder microverontreinigingen) geanalyseerd.

Informatie over de volgende eigenschappen van de sensoren is gewenst: meetbereik, resolutie, nauwkeurigheid, pH-bestendigheid, storende invloeden, sensortype, materiaal, stabiliteit, benodigde stroomsnelheid, meetsnelheid, sensorafmetingen, methode dataopslag en verwerking, aanschaffkosten, kosten per meting (verbruiksartikelen) en huidig toepassingsgebied.

2.3 Vaststellen van de macrosamenstelling van het grondwater van de beoogde onderzoekslocaties

De beoogde onderzoekslocaties zijn de voormalige stortplaats De Volgermeerpolder en de voormalige DOW-terminal te Rotterdam. De Volgermeerpolder is gekozen omdat op deze locatie reeds veel macroparameters in het grondwater zijn geanalyseerd. Tevens is deze voormalige stortplaats ook de testlocatie voor het SKB project MAXIMA. In dit SKB project wordt onderzocht welk inzicht macroparameters geven in bodemprocessen (zoals verspreiding, vastlegging en NA). De voormalige DOW terminal is gekozen omdat het hier een industriële verontreiniging betreft. Hier heersen wellicht andere condities dan om en nabij vuilstorten. Kortom, bovengenoemde locaties zijn gekozen om een zo breed mogelijk beeld te krijgen van de inzetbaarheid van de sensoren.

Van de voormalige DOW-terminal te Rotterdam zijn geen gegevens over de macrosamenstelling. Omdat de dataset aan macrogegevens van De Volgermeerpolder niet representatief voor heel Nederland is, is besloten om de gemiddelde grondwatersamenstelling van 80 vuilstorten in Nederland als maat te nemen.

2.4 Vaststellen van de specificaties van het meetinstrument

De specificaties van het meetinstrument zijn vastgesteld op basis van 1) de specificaties van de sensoren en 2) de kennis van de sensorleveranciers.

3 Resultaten en discussie

3.1 Internetsearch

De kwantiteit aan informatie is overweldigend. De kwaliteit van de informatie laat echter te wensen over. Zo is er nauwelijks informatie te vinden over de specificaties en prestatiekenmerken van de sensoren. De informatie kan grofweg worden verdeeld in informatie afkomstig van 1) universiteiten/ onderzoeksinstituten en 2) commerciële sensorleveranciers. Deze worden hieronder afzonderlijk besproken.

3.1.1 Universiteiten / onderzoeksinstituten

De volgende instituten zijn actief op het gebied van ontwikkeling van macrosensoren:

- Institute for the Future (ITF)- USA – (<http://www.bmj.com/cgi/content/full/319/7220/1288>)
- Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) – USA – (http://www.llnl.gov/sensor_technology/STR30.html)
- Institute of Microtechnology (IMT-SamLab) – CH – (<http://www.samLab.unine.ch>)
- Institut für Chemo- und Biosensorik (ICB) – DE (<http://www.icb-online.de>)
- National Centre for Sensor Research (NCSR), Biomedical and Environmental Sensor Technology (BEST) Centre –IE –(<http://www.dcu.ie/~ncsr/>)
- University of Washington (UW) –USA – (<http://www.newswise.com/articles/1997/9/sensors.uwa.html>)
- University of Leoben (UNILEOB) – DE – (<http://www.unileoben.ac.at/~automat/cd-lab-optic.html>)
- University of Malta, Faculty of Medicine and Surgery (UM) – MT – (<http://www.cis.um.edu.mt/~phcy/symp98/SharonVella.html>)
- University of Tokyo, Department of Chemistry (U-TOKYO) – JP – (<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/~analyt/sel.html>)
- University of Regensburg, Institute of Analytical Chemistry, Chemo- and Biosensors (UNI-REGENSBURG) – DE – (<http://www-analytik.chemie.uni-regensburg.de:80/Wolfbeis/ik/ikmain.html>)
- Technische Universiteit Twente, Faculteit Chemische Technologie (UT) – NL – (<http://www.ct.utwente.nl/vakgr/linde.html>)
- Warsaw University of Technology, Faculty of Chemistry (WUT) – PL – (<http://www.ch.pw.edu.pl/~dybko/csrg/isfet.html>)
- University of Zurich (ETH) – CH – (<http://www.rereth.ethz.ch/anbi/pharmazeutische/folkers/pj.15.html>)

Het is onmogelijk om alle sensorontwikkelingen te beschrijven in dit verslag. Hieronder volgt een globaal overzicht.

LLNL geeft aan dat de ontwikkeling van electrochemische sensoren de afgelopen 10 tot 15 jaar stormachtig is verlopen. Op dit moment is de vraag naar sensoren voor real-time analyses in het veld het grootst. Met name draagbaarheid en gebruikersvriendelijkheid zijn van belang. LLNL heeft een opstelling ontwikkeld van micro-electrodes waarmee in het veld 8 parameters gemeten kunnen worden (onder andere Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , CN^- , Ag^+ , Cl^- , Br^- en pH). Het

meetinstrument weegt 0,76 kg en is uitgerust met een accu. Radio communicatie is mogelijk met een UHF link.

ICB heeft ion selectieve conductometrische microsensoren (ISCOM) ontwikkeld. De analyse kwaliteit is goed en de sensoren kunnen voor ten minste een maand zonder toezicht gebruikt worden. De volgende parameters zijn getest: pH, NH_4^+ , Li^+ , K^+ , Na^+ , Ag^+ , Hg^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} en Fe^{2+} . In samenwerking met onder andere FLUKA, RIZA en INFREMER heeft ICB een NH_4^+ sensor ontwikkeld en toegepast. In Nederland wordt de sensor gebruikt om de waterkwaliteit van de Rijn en de Maas continu te monitoren. De sensor is selectief, gevoelig, reproduceerbaar, goedkoop en onderhoudsvriendelijk.

BEST centre ontwikkelt ion selectieve elektrodes (ISE¹) waarmee onder andere het zuurstofgehalte in bloed en het natriumgehalte in zweet bepaald kan worden. Hoge natriumgehalten in zweet bij kinderen kan wijzen op Cystic Fibrosis (CF). CF is een dodelijke erfelijke ziekte waarbij de klieren stoffen uitscheiden welke onder andere de longen en de alveolairklier kunnen aantasten. Naast biomedische toepassingen van sensoren, werkt het BEST centre aan de ontwikkeling van sensoren voor milieutoepassingen. Zo zijn optische sensoren ontwikkeld voor de analyse van zware metalen (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} en Cd^{2+}) in zeewater en nitraat en opgelost zuurstof in oppervlaktewater. Het is echter nog moeilijk om reproduceerbare gehalten aan zware metalen te meten in zeewater met de ontwikkelde sensoren.

UW heeft 'surface plasmon resonance' sensoren ontwikkeld. Deze optische sensoren belichten een monster met een specifieke golflengte. De reflectie van het licht is karakteristiek voor de hoeveelheid van bepaalde parameters. Met deze sensoren kunnen op ppb niveau (half)metalen als lood, arseen en koper in water en grond geanalyseerd worden. Het gehele meetinstrument heeft de grootte van een laptop en kost minder dan 2000 USD.

UM heeft een ISE ontwikkeld waarmee Ca^{2+} in bloed geanalyseerd kan worden. Met deze sensor is het mogelijk om het calciumgehalte in het bloed van patiënten continu te monitoren. De sensoren zijn gebruiksvriendelijk, onderhoudsvriendelijk, snel en gevoelig.

WUT ontwikkelt potentiometrische (ISFETS² en CHEMFETS³) sensoren voor de bepaling van Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} en Cl^- in bloedplasma. De sensoren zijn gekoppeld aan doorstroomcellen. In dergelijke cellen kunnen de sensoren eenvoudig gekalibreerd worden. Hierdoor is het mogelijk om snel en nauwkeurig de samenstelling van bloedplasma te analyseren. Monstervoorbehandeling en transport wordt overbodig.

¹ ISE = ion selectieve elektrode, vergelijkbaar met de welbekende pH-elektrode, maar geschikt gemaakt voor detectie van ionen door middel van een membraan (PVC, kristal).

² ISFET = Ion Sensitive Field Effect Transistor (zie www.sentron.nl). Solid state sensor, halfgeleider ("chip"), met een pH-gevoelig oppervlak. Tussen twee gebieden ("source" en "drain") op de chip wordt een spanning gezet, waardoor er een stroom kan gaan lopen door het halfgeleidende materiaal ertussen. Boven dit gebied, gescheiden door een isolator, ligt de zogenaamde "gate". Deze gate kan, afhankelijk van de zuurgraad van de te meten oplossing, waterstofionen opnemen of afstaan (zie document). Daardoor verandert de lading van de gate, en wordt de stroom tussen source en drain beïnvloed (afstoting of aantrekking van elektronen richting gate). Deze beïnvloeding wordt gecompenseerd door de spanning tussen source en drain aan te passen. Dit is het meetsignaal.

³ CHEMFET = Chemically Modified Field Effect Transistor. De ion-selectieve variant van de ISFET. Zie www.sentron-cmt.nl. Ionherkenning d.m.v. chemisch laagje dat op de gate van de ISFET wordt aangebracht. Door een ion te binden ontstaat een ladingsverandering op de gate, die wederom de stroom tussen source en drain beïnvloedt.

ETH houdt zich ook bezig met de ontwikkeling van potentiometrische sensoren voor de analyse van biologische vloeistoffen waaronder bloedplasma. Zij hebben Mg^{2+} sensoren getest. Omdat de selectiviteit van deze sensoren onvoldoende is, is nader onderzoek noodzakelijk.

Op de website van U-TOKYO is een mooi overzicht weergegeven van bestaande ISE's. Per parameter, opgesplitst naar anionen en kationen, zijn de selectiviteitscoëfficiënten weergegeven. Deze website is een handig naslagwerk.

3.1.2 Sensorleveranciers

De volgende bedrijven zijn actief op het gebied van sensorontwikkeling en sensorverkoop:

Thermo Analytical – NL - (<http://www.thisanalytical.nl>)
 Sentron CMT – NL – (<http://www.sentron-cmt.nl>)
 Van Essen Instruments – NL – (<http://www.vanessen.com>)
 Eijkelkamp Agrisearch Equipment – NL – (<http://www.eijkelkamp.com>)
 Metrohm – CH – (<http://www.metrohm.ch>)
 Analytical Sensors – USA - (<http://asi-sensors.com>)
 Fluka – CH – (<http://www.sigma-aldrich.com/saws.nsf/Home?OpenFrameset>)
 AVL List GmbH – (<http://www.avl.com>)
 Weiss Research – USA - (<http://www.weissresearch.com>)
 Thermo Orion – USA – (<http://www.thermoorion.com>)
 UMS - DE – (<http://www.ums-muc.de>)
 LAVAL LAB – CAN – (<http://www.lavallab.com>)
 Applikon – NL – (<http://www.applikon.nl/>)

Thermo Analytical, Sentron CMT, Van Essen Instruments en Eijkelkamp nemen deel aan Macrosense.

Thermo Analytical verkoopt multi-parameter probes die uitgerust kunnen worden met sensoren (ISE) als pH, redox, geleidbaarheid, opgelost zuurstof, ammonium, nitraat en chloride. De sensoren zijn verwerkt in een robuuste, corrosie bestendige pakking. De probes kunnen worden uitgelezen met een datalogger.

Sentron CMT ontwikkelt en verkoopt onbreekbare pH-meters en probes welke werken volgens het ISFET principe. Momenteel wordt gewerkt aan de ontwikkeling van ISFET sensoren voor de bepaling van Ca^{2+} , K^+ , Na^+ en NO_3^- in kassenvloeistof.

Van Essen Instrument ontwikkelt en verkoopt zogenaamde divers. Met de diver kan de diepte, temperatuur, elektrische geleidbaarheid en het gehalte aan opgelost zuurstof in (grond)water bepaald worden.

Eijkelkamp verkoopt diverse chemische sensoren. Het merendeel van de sensoren is en wordt ontwikkeld door andere bedrijven. Zo verkoopt Eijkelkamp onder andere de sensoren van Van Essen Instruments, Hanna en Metrohm.

Metrohm, Applikon, Fluka, Analytical Sensors, LAVAL LAB, Weiss Instruments en UMS verkopen allen ion selectieve elektrodes. Met deze elektrodes kunnen de volgende macroparameters gemeten worden: NH_4^+ , Ca^{2+} , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , K^+ en S^{2-} . Op de websites van Metrohm, LAVAL LAB, UMS zijn diverse specificaties van de verschillende ISE's weergegeven. Op de website van Weiss Research worden diverse relevante boeken en artikelen over de toepassing van ISE's genoemd.

3.2 Sensorspecificaties in relatie tot de grondwatersamenstelling

De geselecteerde macroparameters binnen Macrosense zijn Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Fe_{tot} , Mn_{tot} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HCO_3^- (of CO_2), NO_3^- , pH, Ec, alkaliteit, redox en O_2 (DO). Deze parameters worden alom beschouwd als de totale set van macroparameters voor grondwatermonsters.

Het is ondoenlijk om de sensorspecificaties van alle bovengenoemde sensorleveranciers (zie paragraaf 3.1.2) op te zoeken en weer te geven. Alleen de sensorspecificaties van de sensorleveranciers die deelnemen aan Macrosense en van Fluka, Applikon en Metrohm zijn onderzocht. De deelnemende sensorleveranciers leveren vergelijkbare sensoren om alle macroparameters, genoemd in paragraaf 3.1.1, te analyseren. Er hoeven geen additionele sensoren van andere leveranciers ingezet te worden. Een overzicht is weergegeven in Bijlage 2. De belangrijkste specificaties om te bepalen of de sensoren geschikt zijn om de macrosamenstelling van het grondwater mee te bepalen zijn:

1. Het meetbereik. Met de sensoren moeten bij voorkeur alle mogelijk voorkomende gehalten aan macroparameters gemeten kunnen worden.
2. De zuurgraad waarbij de sensoren functioneren volgens de opgegeven specificaties.
3. De storende invloeden (met name andere elementen). De ion-selectieve sensoren mogen zeker niet gevoeliger zijn voor andere macroparameters dan de te meten parameter

Als er meerdere sensoren voor de bepaling van één parameter voldoen aan de bovengenoemde specificaties dan worden meetsnelheid, stabiliteit en kostprijs bepalend voor de uiteindelijke selectie van de meest geschikte sensor.

In tabel 1 is aangegeven welke firma, gebaseerd op de specificaties in Bijlage 2, de meest geschikte sensor heeft voor de desbetreffende macroparameter. Tevens is de gemiddelde grondwatersamenstelling van 80 vuilstorts in Nederland en van voormalig stortplaats 'De Volgermeerpolder weergegeven.

De parameters NO_3^- , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ en pH kunnen bepaald worden met de sensoren van Sentron CMT. Qua meetbereik kunnen de sensoren de diverse grondwatertypes in Nederland analyseren. De pH-range (2-13) waarbinnen de sensoren functioneren is ook goed. De meetsnelheid is <20 s. De storende invloeden van andere parameters op de sensoranalyses is beperkt. Sentron CMT heeft geen gegevens over de invloed van andere parameters op de Ca^{2+} bepaling. Op de website van U-TOKYO wordt echter wel melding gemaakt van storende parameters op metingen met Ca-ISFETS. De storende invloed is onder andere afhankelijk van het ionofoor⁴ en de membraansamenstelling. De storende parameters die zij noemen zijn Na^+ , K^+ en Mg^{2+} . De ISFETS zijn echter allen ten minste een factor 1000 gevoeliger voor Ca^{2+} dan voor de storende parameters. Dit betekent dat alleen bij extreem hoge gehalten aan Na^+ , K^+ en Mg^{2+} en lage gehalten aan Ca^{2+} grote meetfouten kunnen optreden. NH_4^+ kan storen op de kaliumbepaling met de ISFETS van Sentron CMT. De kaliumsensor is circa 30 keer gevoeliger voor K^+ dan voor NH_4^+ . K^+ kan storen op de natriumbepaling. De natriumsensor is circa 400 maal gevoeliger voor Na^+ dan voor K^+ . Sentron CMT meldt dat Cl^- kan storen op de nitraatbepaling. De nitraatsensor is circa 400 maal gevoeliger voor NO_3^- dan voor Cl^- . De sensor is volgens Sentron CMT ook gevoelig voor I^- en HCO_3^- . Volgens Fluka is de nitraatsensor gevoeliger voor I^- en HCO_3^- dan voor NO_3^- . Jodiumconcentraties in grondwater zijn over het

⁴ Ionofoor = chemische verbinding die in staat is een bepaald ion te "herkennen" en selectief te binden (complexeren).

algemeen echter verwaarloosbaar laag. HCO_3^- kan echter in grote hoeveelheden aanwezig zijn. In de testfase dient dit onderzocht te worden.

Macro Parameters	Firma	Meetbereik	Gemiddelde grondwater-samenstelling van 80 vuilstorts		Monitoring 2001 Volgermeerpolder	
			<i>Totaal</i>	<i>25-95 percentiles</i>	<i>gem.</i>	<i>Min-max</i>
NO_3^- (mg/l)	Sentron CMT	0,62-6200	0 – 94	0 - 40,6	0.36	0.04 - 3.9
K^+ (mg/l)	Sentron CMT	0,39-3900	0 – 540	2,3 – 540	25	5 - 190
Ca^{2+} (mg/l)	Sentron CMT	0,4-4000	0 – 1800	24 – 552,5	58	32 - 216
Na^+ (mg/l)	Sentron CMT	0,23-2300	0 – 710	11 – 710	295	15 - 1300
PH	Sentron CMT	0-14	< 10,8	4,5 - 8,1	6.9	6.1 - 10
DO (O_2) (mg/l)	Thermo Analytical / Van Essen	0-20	0 -14,5	0,1 - 9,9	0.0002	0 - 0.002
Redox (mV)	Thermo Analytical	-999 tot 999	-	-	-136	-316 tot 157
Ec (mS/cm)	Thermo Analytical / Van Essen	0-100	-	-	3.9	0.3 - 13.5
T (°)	Alle	-5 tot 105	< 24	9,6 – 20,7	12.9	10.9 - 17.6
SO_4^{2-} (mg/l)	Lange Group	40-150 en 150-900	0 – 2000	1,9 – 1700	48	0.1 - 680
PO_4^{3-} (mg/l)	Lange Group	5-90	-	-	-	-
Mg^{2+} (mg/l)	Lange Group	0,5-50	0-1000	2,5-830	-	-
Fe_{tot} (mg/l)	Lange Group	0,2-6	0 – 220	0,1 – 144,5	11.9	14 - 480
Mn_{tot} (mg/l)	Lange Group	0,02-1; 0,2-5	0 – 16	0,3 – 16	1.5	0.07 - 21
Cl^- (mg/l)	Fluka	>0,36	0 – 30000	0 – 12500	886	29 – 3900
CO_3^{2-} (mg/l)	Fluka	42,5-600	-	-	820	260 – 2400
NH_4^+ (mg/l)	Fluka	0,18-18000	0 – 1820	0 - 423,1	-	-

Tabel 1. De 'meest geschikte' macrosensoren in relatie tot de macrosamenstelling van grondwater om en nabij stortplaatsen (waaronder De Volgermeerpolder).

Thermo Analytical en Van Essen Instruments hebben sensoren voor de bepaling van DO, redox, Ec, pH en de temperatuur. Qua meetbereik kunnen de sensoren de diverse grondwatertypes in Nederland analyseren. De temperatuur en de geleidbaarheid worden al frequent in het veld gemeten. Dit zijn geaccepteerde en bewezen meetmethodes. Dit geldt nog niet voor opgelost zuurstof en redox.

Er zijn diverse firma's die sensoren verkopen voor de analyse van opgelost zuurstof, redox, elektrische geleidbaarheid en de temperatuur. De specificaties van diverse sensoren ontlopen elkaar nauwelijks (zie Bijlage 2).

SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , Mn_{tot} en Fe_{tot} kunnen nog niet met commercieel beschikbare chemische sensoren geanalyseerd worden. Op internet wordt wel melding gemaakt van chemische sensoren voor de bepaling van SO_4^{2-} , Mg^{2+} en Fe^{2+} . Op de website van U-TOKYO wordt melding gemaakt van ion-selectieve sulfaatelektrodes. Op basis van de selectiviteitscoëfficiënten van deze sensoren kan geconcludeerd worden dat deze sensoren gevoeliger zijn voor HCO_3^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , Cl^- en voor OH^- dan voor SO_4^{2-} zelf. Dit is wellicht de reden dat sulfaatelektrodes niet commercieel verkrijgbaar zijn. Op de website van ETH wordt melding gemaakt van de ontwikkeling van magnesium-selectieve elektrodes voor de analyse van biologische

vloeistoffen. Uit de tekst blijkt dat verdere ontwikkeling noodzakelijk is. Op de website van ICB wordt melding gemaakt van een chemische sensor voor de analyse van Fe^{2+} . Er wordt alleen melding gemaakt dat een dergelijke sensor getest is. De resultaten worden niet beschreven. Om een volledig beeld te krijgen van de voorspellende waarde van de macrochemie voor het gedrag van milieuvreemde stoffen in de ondergrond worden de parameters PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Fe_{tot} en Mn_{tot} toch gemeten. Hiervoor zullen de veldkits van Lange Group worden ingezet. De bepaling van deze parameters is gebaseerd op spectrofotometrische bepalingen. Bij gebleken geschiktheid kunnen deze veldkits ook on-line ingezet worden. Lange Group is niet de enige leverancier van spectrofotometrische veldkits. Andere leveranciers zijn onder andere Machery Nagel en Merck.

In Bijlage 2 en tabel 1 zijn de specificaties van de fotometrische veldtesten van Lange Group weergegeven. Uit tabel 1 blijkt dat het meetbereik van de veldkits van Lange Group niet overeenkomt met de te verwachten grondwatersamenstelling op verontreinigde locaties. Alvorens 'hoge' gehalten aan SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , Fe_{tot} en Mn_{tot} gemeten kunnen worden moet het monster eerst verdund worden. Echter om processen zoals natuurlijke afbraak te kunnen begrijpen en voorspellen is het vaak voldoende te weten of een ion in het grondwater aanwezig is. Een dergelijke meting heeft dan een signaalfunctie. Bijvoorbeeld: Als ijzer in het grondwater aanwezig is dan kan er sprake zijn van ijzerreducerende omstandigheden. De storende werking van andere parameters op de fotometrische bepalingen van Lange Group is goed onderzocht. In Bijlage 2 zijn deze storingen gekwantificeerd. In de testfase in het laboratorium zullen deze storende invloeden nader onderzocht worden.

De sensorleveranciers die aan Macrosense deelnemen leveren geen chloride-, ammonium- en carbonaatsensoren. Deze sensoren kunnen gekocht worden bij o.a. Fluka, Applikon of Metrohm. Sentron CMT heeft echter aangeboden om tegen een aantrekkelijke prijs de sensoren zelf te maken en in te bouwen in hun meetopstelling. Zowel financieel als technisch gezien, verdient dit de voorkeur boven de aanschaf van sensoren bij sensorleveranciers die niet zijn betrokken bij dit project. Sentron CMT heeft van het consortium een opdracht gekregen om deze sensoren te ontwikkelen en te testen. Bij gebleken geschiktheid zullen de sensoren in het meetinstrument ingebouwd worden. Het ionofoor wordt bij Fluka gekocht. De specificaties van de te ontwikkelen sensoren komen daarom globaal overeen met de specificaties die Fluka heeft opgegeven (Bijlage 2).

De chloridesensor is net zo gevoelig voor Cl^- als voor Br^- . Aangezien bromidegehalten in grondwater over het algemeen zeer laag zijn, zal dit geen problemen geven. Andere parameters waarvoor de sensor gevoelig is zijn thiocynaat (SCN^-), salicylzuur (Sal^-) en chloraat (ClO_4^-) (zie Bijlage 2). Voor deze parameters geldt hetzelfde als voor Br^- . De sensor functioneert volgens de opgegeven specificaties tussen een pH van 4 en 9.

De ammoniumsensor is behalve voor NH_4^+ ook gevoelig voor K^+ en Na^+ . De ammoniumsensor is ongeveer een factor 8 gevoeliger voor NH_4^+ dan voor K^+ en een factor 100 gevoeliger voor NH_4^+ dan voor Na^+ . Dit kan problemen opleveren. In het laboratorium zal dit getest worden. De pH dient lager te zijn dan 9,25. Immers bij een hogere pH wordt NH_4^+ omgezet naar NH_3 . De carbonaatsensor is behalve voor CO_3^{2-} ook gevoelig voor Br^- , NO_3^- , SCN^- , Sal^- , I^- en ClO_4^- (zie Bijlage 2). Met uitzondering van NO_3^- komen de overige parameters over het algemeen slechts in zeer lage concentraties voor in grondwater. De pH heeft een grote invloed op de hoeveelheid CO_3^{2-} . Boven een pH van 10,35 is CO_3^{2-} het dominerende deeltje, en pas bij een pH hoger dan 11,3 is meer dan 90% in deze vorm. Dat betekent dat het heel moeilijk is om een experiment zo in te richten dat er een fatsoenlijk, slechts aan CO_3^{2-} toe te schrijven signaal verkregen kan worden. Voor de praktijk betekent dit dat er waarschijnlijk niet of nauwelijks CO_3^{2-} aangetoond zal worden, tenzij een monstervoorbereiding (pH naar 12 brengen) wordt

toegepast. Dit zal echter in een online toepassing niet zo eenvoudig gerealiseerd worden en zou meer middelen en ontwikkelkosten vergen dan het project toestaat. Het meest voorkomende deeltje zal bicarbonaat (HCO_3^-) zijn. Hiervoor is echter geen ion-selectieve elektrode dan wel ionofoor beschikbaar.

Het meetbereik van de chloride- en ammoniumsensor is voldoende om de diverse grondwatersamenstellingen op verontreinigde locaties te kunnen analyseren. Het meetbereik van de carbonaatsensor is onvoldoende.

Drie macroparameters worden al frequent in het veld gemeten ten behoeve van monitoringsdoeleinden. Dit zijn de pH, de temperatuur en de Ec. Voor aanvang van dit project is besloten dat ten minste 3 tot 5 andere macroparameters met sensoren gemeten moeten kunnen worden in het grondwater. Dan is er sprake van een go-situatie. Deze 3 tot 5 macroparameters dienen wel inzicht te geven in locatie-specifieke omstandigheden.

Bijvoorbeeld voor drinkwaterwinbedrijven zijn de macroparameters nitraat, chloride, ijzer, mangaan en calcium van groot belang, terwijl bij NA locaties de redoxgevoelige parameters ijzer, sulfaat, nitraat en opgelost zuurstof inzicht geven in afbraakprocessen.

Uit bijlage 2 en tabel 1 blijkt dat naast de pH, de Ec en de temperatuur ook NO_3^- , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , DO en redox snel en nauwkeurig gemeten kunnen worden en tevens geschikt zijn om wat betreft meetbereik de diverse grondwatertypes bij stortplaatsen in Nederland te kunnen analyseren.

Voor Fe_{tot} , Mn_{tot} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} en CO_3^{2-} is het meetbereik van de veldkits niet altijd toereikend. Het meetbereik is echter voldoende om de parameters in te zetten als signaalfunctie voor processen (natuurlijke afbraak, uitspoeling, etc.) die in de bodem plaatsvinden.

3.3 Analysepreizen voor de bepaling van de macroparameters: sensorisch meten versus laboratorium metingen

In tabel 2 zijn de analysepreizen voor de bepaling van macroparameters van 4 grote laboratoria weergegeven. Alleen de macroparameters die geselecteerd zijn voor dit onderzoek (zie paragraaf 3.1) zijn weergegeven. De kosten voor het totale macroparameter pakket is voor de genoemde laboratoria zeer vergelijkbaar. De analysepreizen van Analytico en Tauw lijken goedkoper dan die van IWACO en TNO-NITG. Echter, deze preizen zijn niet volledig. De kosten voor de voorbehandeling voor de bepaling van anionen, de voorbehandeling voor de bepaling van bicarbonaat en de Eh-bepaling zijn van Analytico en Tauw niet bekend.

Bij de tabel dient opgemerkt te worden dat laboratoria aanzienlijke kortingen kunnen geven als het om de analyse van een groot aantal monsters en parameters gaat. Hiermee is in dit onderzoek geen rekening gehouden.

Als go-no go criteria is in fase 1 van dit project opgenomen dat de potentiële analyseprijs van de macroparameters in het veld (met sensoren en/of veldkits) ten minste 30% goedkoper moet zijn dan de analyseprijs van dezelfde set parameters in het laboratorium. Omdat de analysepreizen van de set macroparameters van IWACO het meest volledig zijn, wordt deze als maatgevend beschouwd.

Parameter (pakket)	Analyseprijzen 2001 (NLG)			
	IWACO	Analytico	Tauw	TNO
Ontsluiting koningswater	53	48	44	70
Ammonium	48	42	50	25
Calcium	22	25	19	30
Voorbehandeling anionen	53	?	?	50
Chloride	30	31	35	20
Fosfaat-totaal	83	73	55	20
Geleidbaarheid	19	18	23	20
Natrium	22	25	19	30
Nitraat	30	46	42	40
Sulfaat	30	77	61	20
Voorbehandeling bicarbonaat	18	?	?	0
Bicarbonaat	42	42	42	40
Kalium	22	25	19	30
Ijzer	22	25	19	50
Mangaan	22	25	19	30
Magnesium	22	25	19	30
DO (O ₂)	36	31	42	80
Redox	30	?	?	20
PH	19	18	25	20
T	?	?	?	?
Totaal	623	576^{#1}	533^{#1}	625

^{#1}De genoemde prijzen zijn exclusief de kosten voor 1) de voorbehandeling voor de bepaling van bicarbonaat, 2) de voorbehandeling voor de bepaling van de anionen en 3) de bepaling van de redox (Eh).

Tabel 2. De analyseprijzen van een geselecteerde set macroparameters van een viertal grote laboratoria in Nederland.

In tabel 3 is de berekening van de analyseprijs voor de bepaling van macroparameters met sensoren (in het veld) weergegeven.

Deze prijs is tot stand gekomen door een berekening te maken van:

1. De kostprijs van het te maken meetinstrument (circa 230.000 NLG). Hierbij is uitgegaan van een levensduur van 5 jaar.
2. De afschrijvings- en rentekosten van het meetinstrument (circa 50.000 NLG).
3. De personeelskosten. Het kost een veldwerker tijd om de metingen in het veld te verrichten (inclusief monsternamen). Naar verwachting kost het de veldwerker 1 uur om de metingen te verrichten. Als een veldwerker 5 metingen op een dag verricht, 5 dagen per week, 5 jaar lang voor de prijs van 75 NLG per uur dan zijn de personeelskosten 375.000 NLG. De tijd om naar de veldwerklocatie te gaan (mobilisatietijd) is niet meegenomen.
4. De ontwikkelingskosten voor een marktrijp product worden geschat op 100.000 NLG.
5. Het aantal analyses in 5 jaar. Uitgaande van de aannames onder 3) dan kunnen in 5 jaar tijd 5000 analyses uitgevoerd worden.
6. De winstmarge op de macro-analyses met het te bouwen meetinstrument is gesteld op 25%.

Gebaseerd op bovengenoemde uitgangspunten komt de analyseprijs op circa 190 NLG. Dit is circa 70% goedkoper dan de analyseprijs van dezelfde set macroparameters in het laboratorium van IWACO. Als er van uit wordt gegaan dat het meetinstrument slecht 1 dag per week wordt ingezet dan wordt de analyseprijs circa 510 NLG per monster. Dit is nog altijd 20% goedkoper dan de meting van dezelfde set macroparameters in het laboratorium van IWACO.

Als de ontwikkelingskosten 2 keer zo hoog uitvallen (200 kf in i.p.v. 100 kf) dan komt de analyseprijs bij 5000 analyses in 5 jaar op circa 215 NLG en bij 1000 analyses in 5 jaar op circa 635 NLG. Dit is respectievelijk 65% en 0% goedkoper dan dezelfde set macroparameters in het laboratorium van IWACO.

In de praktijk worden niet altijd alle macroparameters gemeten. Er wordt vaak gekozen voor een beperkt aantal parameters, afhankelijk van het type onderzoek (stortplaats, NA locatie, etc.). In bovengenoemde berekening is ervan uitgegaan dat de gehele set macroparameters gemeten wordt.

	Onderdeel	Leverancier	Kostprijs (NLG)	Levensduur (jaar)	Kosten (5 jaar)
Aanschafprijs	Kleppen	-	3500	5	3500
	PC	-	2500	5	2500
	Pomp	-	3000	5	3000
	Electronica	-	1000	5	1000
	Doorstroomcel	-	500	5	500
	Materiaal	-	500	5	500
	Aggregaat	-	2000	5	2000
	Ca ²⁺	Sentron CMT	800	0.5	8000
	Cl ⁻	Sentron CMT	800	0.5	8000
	CO ₃ ²⁻	Sentron CMT	800	0.5	8000
	K ⁺	Sentron CMT	800	0.5	8000
	Na ⁺	Sentron CMT	800	0.5	8000
	NH ₄ ⁺	Sentron CMT	1000	0.75	6667
	NO ₃ ⁻	Sentron CMT	800	0.5	8000
	pH	Sentron CMT	800	1	4000
	Redox	Thermo Analytical	1041	1	5205
	Ec	Thermo Analytical	1041	1	5205
	DO	Thermo Analytical	1875	1	9375
	T	Sentron CMT	800	1	4000
	Verbruikskosten	Sentron CMT	2	Pst ^{#1}	10000
	Photometer	Lange Group	6800	5	6800
	Fe _{tot}	Lange Group	4.54	Pst ^{#1}	22700
	Mn _{tot}	Lange Group	3.99	Pst ^{#1}	19950
	SO ₄ ²⁻	Lange Group	4.88	Pst ^{#1}	24400
	Mg ²⁺	Lange Group	4.60	Pst ^{#1}	23000
	PO ₄ ³⁻	Lange Group	6.06	Pst ^{#1}	30300
					232602
Aanschafprijs					232602
Restwaarde					0
Basis voor restwaarde					232602
Geschatte gebruiksduur in jaren					5
Rentepercentage					3.50%
Anniteitsfactor (5 jaar tegen 3.5 %)					0.221
Afschrijvings- en rentekosten (5 x 8)					51517
Personeelskosten					375000
Ontwikkelingskosten					100000 #2
Totaal					759119
n analyses in 5 jaar					5000 #3
Kostprijs					≈ 150
Verkoopprijs (25% toeslag)					≈ 190
#1 5000 stuks in 5 jaar					
#2 1 uur per monster; 5 monsters per dag; 200 dagen per jaar; 5 jaar lang; uurloon veldwerker 75 nlg					
5 analyses per dag; 200 werkdagen per jaar; 5 jaar					

Tabel 3. Berekening van de analyseprijs voor macroparameters gemeten met sensoren en veldkits in het veld in een doorstroomcel.

Uit bovengenoemde berekeningen blijkt dat de kostprijs van het meten van macroparameters met sensoren sterk afhangt van het gebruik van het meetinstrument en de ontwikkelingskosten. Omdat er geen nieuwe sensoren ontwikkeld hoeven te worden, alleen wat 'kleine' aanpassingen, kunnen de ontwikkelingskosten laag blijven. Hoeveel het meetinstrument gebruikt zal worden in de toekomst, is moeilijk in te schatten. Een kostenbesparing van 30% tot 70% ten opzichte van de laboratoriumkosten is haalbaar.

Als het in de toekomst mogelijk wordt om continu on-line te monitoren, kunnen verdere besparingen gerealiseerd worden. Immers, als uit de sensormetingen blijkt dat er geen verspreiding van de verontreiniging plaatsvindt hoeven er ook geen (of minder) laboratoriummetingen te worden verricht.

3.4 Meetsnelheid: sensorisch meten versus laboratorium metingen

Als go - no go beslismoment is voor de start van dit project afgesproken dat de snelheid waarmee de macro-analyses uitgevoerd worden vergelijkbaar moet zijn aan de snelheid waarmee nu grondwatermonsters worden genomen, met de bijbehorende veldmetingen van de pH, de temperatuur en de geleidbaarheid (dit duurt circa 1 uur).

In Bijlage 2 is de meetsnelheid per macroparameter weergegeven. De meetsnelheid varieert van enkele seconden (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , CO_3^{2-} , pH, Ec, redox en DO) tot 15 minuten (Fe_{tot} , Mn_{tot} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} en Mg^{2+}). De veldtesten van Lange Group zijn tijdrovender dan de sensormetingen. Dit komt doordat het spectrofotometrische bepalingen betreft. Het duurt vaak enkele minuten voordat de kleurreacties tot stand zijn gekomen. De snelheid waarmee Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , CO_3^{2-} , pH, Ec, redox en DO bepaald kunnen worden met het te bouwen meetinstrument kunnen naar grote waarschijnlijkheid binnen 1 uur uitgevoerd worden. Dit is vergelijkbaar met de snelheid waarmee nu grondwatermonsters worden genomen, inclusief bijbehorende veldmetingen. De analyses van Fe_{tot} , Mn_{tot} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} en Mg^{2+} met de veldkits kunnen in de tijd dat de sensormetingen aan het stabiliseren zijn uitgevoerd worden. Dit is opgenomen in het ene uur dat voor de metingen geraamd is. Kortom, de sensor- en veldkit-metingen zullen naar verwachting geen extra tijd in beslag nemen.

3.5 Specificaties van het MACROSENSE meetinstrument

3.5.1 Inleiding

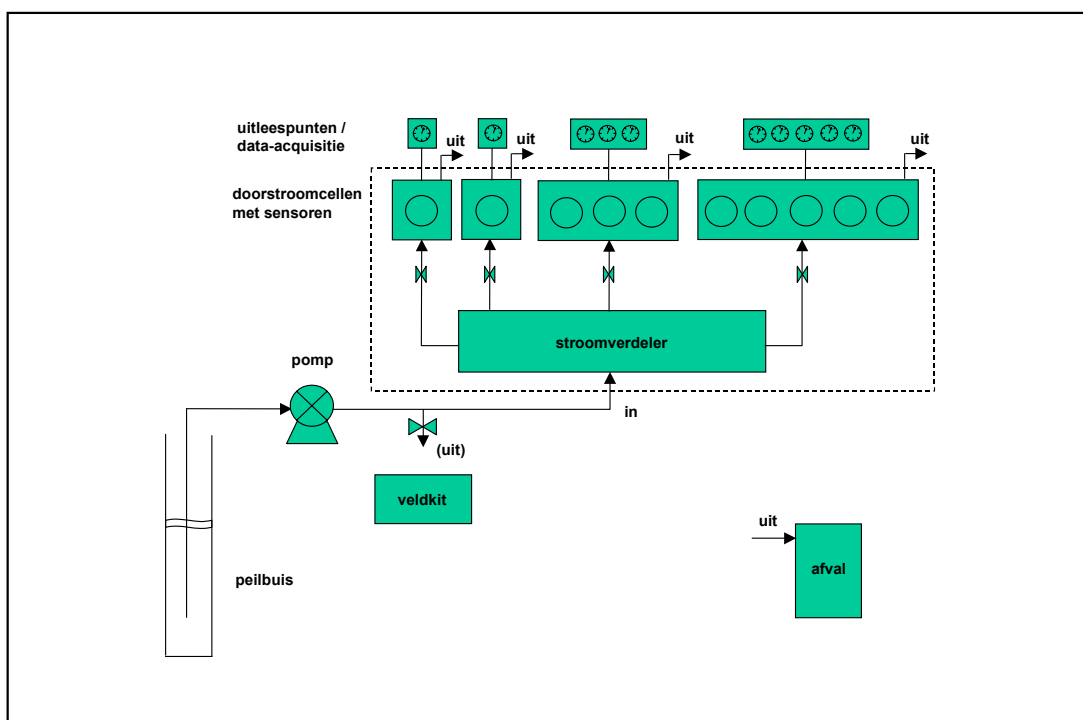
Een onderdeel van MACROSENSE is het vervaardigen van een 'flow-unit', waarin sensoren zijn ingebouwd, waarmee verschillende macroparameters tegelijkertijd en on-site in het grondwater kunnen worden gemeten.

3.5.2 Opstelling

In figuur 1 is het te bouwen meetinstrument schematisch weergegeven.

Zoals is te zien in Figuur 1, bestaat het gehele systeem uit verschillende onderdelen, te weten:

1. onderdeel voor de aanvoer van grondwater (pomp en slangen)
2. de stroomverdeler, die het opgepompte grondwater, m.b.v. regelventielen, verdeelt over de doorstroomcellen
3. vier parallel geplaatste doorstroomeenheden of -cellen, waarin de verschillende sensoren zijn ingebouwd
4. uitleespunten en data-acquisitie per doorstroomcel



Figuur 1. Schematische weergave van de Macrosense opstelling

In de te bouwen doorstroomcellen van GeoDelft worden de sensoren van Van Essen Instruments en van Thermo Analytical geplaatst. Iedere sensor wordt in een separate doorstroomcel geplaatst om interferentie van de sensoren te voorkomen. Hiertoe worden drie doorstroomcellen gebouwd. Parallel aan de te bouwen doorstroomcel komt de meetopstelling van Sentron CMT te staan. De flowunit van GeoDelft levert alleen het water aan naar de meetopstelling van Sentron CMT.

De specificaties van de doorstroomcel, de stroomverdeler en de overige onderdelen worden hierna nader aangegeven.

3.5.3 Specificaties doorstroomcel/stroomverdeler

In de onderstaande tabel zijn de eisen aan en de specificaties van de MACROSENSE opstelling nader aangegeven.

Eisen	Specificaties
Meting van 17 macroparameters	inbouw 12 sensoren + gebruik 1 veldkit
Metingen voldoende snel	totale meetprocedure duurt maximaal 1 uur
Geen 'lekkage' van O ₂	gesloten systeem, 'O ₂ -dicht' materiaal (teflon)
Geen interactie parameter-flowcel	gebruik inert materiaal (PE/teflon/acrylaat)
Geen storing sensorsignalen	Sensoren elektrisch geïsoleerd, losse meetcellen
Goede hanteerbaarheid in het veld	Afmetingen pilotopstelling max. 180x60x50 cm, gewicht per onderdeel max. 55 kg
Monsternamen mogelijkheden	Driewegkranen t.b.v. veldkit / labanalyse / Ec-meting / voerpompen peilbuis
Eenvoudige bediening en gebruik	1 'aan/uit'-knop, max. 3 uitleespunten
Controle op troebelheid	waar mogelijk gebruik van transparant materiaal (perspex)
Opvang afval	Afvalstromen naar centraal afvalvat
Voldoende robuust	Regen- en schokbestendige constructie
Eenvoudig onderhoud	Demontabel en makkelijk reinigbaar (doorspoelbaar met demiwater)
Corrosie- en slijtagebestendig	gebruik kunststofmaterialen en rvs
Beschikbaarheid stroomvoorziening	Aggregaat 220V

Tabel 4. Specificaties van de Macrosense opstelling

4 Conclusies

- Op het internet zijn tientallen bedrijven en instituten gevonden die zich bezighouden met de ontwikkeling, bouw en verkoop van chemische sensoren. Deze sensoren worden binnen diverse vakgebieden, zoals milieutechniek, procestechnologie, land- en tuinbouw en de medische industrie, ingezet. Voor de parameters Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- , CO_3^{2-} , pH, Ec, DO, T en redox zijn chemische sensoren te koop bij de diverse sensorleveranciers. Dit geldt niet voor SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , Fe_{tot} en Mn_{tot} .
- De parameters Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , NO_3^- , pH, Ec, DO, T en redox kunnen met de sensoren van Sentron CMT, Thermo Analytical en Van Essen Instruments gemeten worden. Uit de technische specificaties blijkt dat met deze sensoren de diverse grondwatertypes in Nederland geanalyseerd kunnen worden. Aan de selectiviteit van een aantal sensoren (met name K^+) dient extra aandacht te worden besteed. Met name de ion-selectieve elektrodes zijn vaak gevoeliger voor meerdere parameters. In fase 3 van Macrosense zal hier aandacht aan worden besteed.
- De sensorleveranciers binnen Macrosense leveren geen sensoren voor de bepaling van Cl^- , NH_4^+ en CO_3^{2-} . Sentron CMT heeft aangeboden deze sensoren te ontwikkelen en te bouwen. Bij gebleken geschiktheid worden ze in het meetinstrument ingebouwd. Uit de literatuur blijkt dat de ammonium- en carbonaatsensoren ook gevoelig zijn voor andere parameters. Ammonium is met name gevoelig voor kalium en carbonaat voor nitraat. Tevens zal carbonaat alleen gedetecteerd kunnen worden bij een pH van circa 12. Het meest voorkomende deeltje in grondwatermonsters (tabel 1: pH van 4,4 tot 8,1) zal bicarbonaat (HCO_3^-) zijn en geen CO_3^{2-} . Voor HCO_3^- is echter geen ion-selectieve elektrode dan wel ionofoor beschikbaar.
- Voor de parameters SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , Fe_{tot} en Mn_{tot} zijn geen chemische sensoren te koop. Ze kunnen wel spectrofotometrisch geanalyseerd worden. Hiervoor zullen de veldkits van Lange Group worden ingezet. Hoewel het meetbereik van deze metingen niet geheel overeenkomt met de te verwachten grondwatersamenstellingen op verontreinigde locaties geven de metingen toch inzicht in processen die zich in de bodem afspelen. Zo geeft de aanwezigheid van ijzer aan of er wel of geen sprake is van ijzerreducerende omstandigheden.
- De metingen met de chemische sensoren kunnen binnen enkele seconden verricht worden. De spectrofotometrische bepalingen duren enkele minuten. De hele set aan macroparameters kan met het beoogde meetinstrument binnen 1 uur geanalyseerd worden.
- Afhankelijk van de ontwikkelingskosten en het gebruik van het beoogde meetinstrument kunnen de kosten van het verrichten van macroanalyses maximaal met 70% gereduceerd worden.
- Er is een globaal overzicht gegeven van de technische specificaties waaraan het meetinstrument dient te voldoen. Een aantal van deze specificaties dient nog verder uitgewerkt te worden. Zo dienen de volgende vragen nog beantwoord te worden:

- Van welk materiaal dienen de pompslangen te zijn zodat 'lekkage' van zuurstof uitgesloten is?
- Van welk materiaal dienen de pompslangen te zijn zodat het systeem eenvoudig te reinigen is?
- Van welk materiaal kan de flowcel het best gebouwd worden?
- Hoe kan het meetinstrument in het veld verplaatst worden?
- Wat voor type driewegkranen kan het best gebruikt worden?
- Hoeveel vermogen dient het aggregaat te hebben?
- Etc.
-

In fase 2 van Macrosense wordt hier verder onderzoek naar gedaan.

Bijlage 1 – Relatie tussen de macro-samenstelling van grondwater en bodemprocessen

B1.1. Inleiding

Een groot aantal bio- en geochemische reacties vinden plaats terwijl grondwater door de bodem stroomt. De samenstelling van het grondwater wordt bepaald door de omgeving waarin het zich bevindt (bodemtype) en door de reacties die erin plaatsvinden. De laatste jaren is binnen de bodemverontreiniging meer aandacht gekomen voor de reacties die in de bodem optreden omdat deze bijdragen aan het afbreken, omzetten of vastleggen van de verontreinigingen. Het is daarom steeds belangrijker om een goed beeld te krijgen van de omstandigheden die in het grondwater en in de bodem heersen. Hiervoor worden over het algemeen de macroparameters gebruikt. Informatie waarin we zijn geïnteresseerd is onder meer:

- de redox status van het grondwater en de bodem omdat dit van belang is voor het beoordelen van een aantal vastleggings (zwarte metalen) en afbraak condities (vrijwel alle organische verontreinigingen). Belangrijke parameters hiervoor zijn de redoxpotentiaal (E_h), O_2 , NO_3^- , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , SO_4^{2-} en CH_4 . Omdat Fe^{2+} en Mn^{2+} eigenlijk vrijwel de totaal oplosbare fractie van Fe en Mn vertegenwoordigen wordt veelal volstaan met het meten van Fe(tot) en Mn(tot) in oplossing;
- de voedings situatie in de ondergrond i.v.m. de potentiële groei van micro-organismen. Hierbij gaat het vooral om PO_4 in oplossing.
- algemene karakteristieken zijn van het grondwater zoals zuurgraad (pH), zoutgehalte (elektrische geleidbaarheid, E_c), de alkaliteit of het gehalte aan carbonaat (HCO_3^- en CO_3^{2-}). Daarnaast is het ook van belang om de basenverzadiging te weten. Dit kan bepaald worden aan de hand van het gehalte aan Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ en Al^{3+} bij zure gronden (pH lager dan 5). Om te bepalen of er sprake is van verzoeting of verzouting is het nodig om het gehalte aan chloride te bepalen (Cl^-).

Als alle macroparameters zijn bepaald op één grondwatermonster dan is het ook mogelijk om een aantal kwaliteitscontroles uit te voeren op de analyses. Als de ionenbalans (som van alle kationen en anionen) kleiner is dan 10% zonder daarbij te corrigeren voor opgeloste species is er sprake van een correcte analyse. De som van de anionen of de som van de kationen kan ook worden vergeleken met de E_c . Hieruit kan dan worden afgeleid of er fouten zijn gemaakt bij het analyseren van de kat- of anionen.

Naast het bepalen van de condities in de ondergrond, is het ook mogelijk om effecten die mogelijke verontreinigingen op het grondwater hebben waar te nemen. Bij stortplaatsen is bijvoorbeeld bekend dat stortpercolaat sterk reducerende eigenschappen heeft. Ruimtelijke verschillen in redoxsituatie benedenstrooms van een stortplaats zijn daarmee een indicatie voor de aanwezigheid van een percolaatpluim. Bij grote BTEX-verontreinigingen is een vergelijkbaar effect te verwachten. Vooral concentratie verschillen in de sterk redox-actieve stoffen zijn aanwijzingen voor de aanwezigheid van een percolaatpluim.

Een laatste voordeel van het meten van macroparameters is dat de oorsprong van verschillende watertypen kan worden vastgesteld. Bijvoorbeeld infiltratie van regenwater in een havengebied nabij de zee zal een sterk verzoetend effect hebben. Verzoeting is duidelijk te zien in een afname in het zoutgehalte maar ook door een verschuiving in het opgeloste basenevenwicht. Opkwellen van brak water in een zoetwatergebied geeft een tegenovergesteld effect. Het belang voor het inschatten van de processen voor de verontreiniging is van geval tot geval verschillend. De laatste tijd is in het kader van onderzoek aan stortplaatsen meer aandacht besteed aan het karakteriseren van de macrochemie. De resultaten tonen aan dat inzicht in de optredende processen enorm toeneemt waardoor het eenvoudiger wordt om de aangetroffen

verontreinigingssituatie te verklaren en wellicht daardoor beter te beheersen. Ter illustratie is de redoxontwikkeling in en nabij stortplaatsen verder uitgewerkt.

B1.2. Voorbeeld: biologische afbraak in en nabij stortplaatsen

B1.2.1. Het verloop van biologische afbraak in een stortlichaam

Biologische afbraak speelt een rol voor verontreinigingen die chemisch afbreekbaar zijn, maar waarvoor de activeringsenergie voor afbraak hoog is. Hierdoor verloopt gewone chemische afbraak in veel gevallen niet of bijzonder traag. Bij biologische afbraak produceren micro-organismen enzymen, die de activeringsenergie verlagen. Hierdoor verloopt de afbraak van de verontreiniging gemakkelijker. Biologische afbraak bestaat uit diverse processen die schematisch in vier opeenvolgende fasen kunnen worden ingedeeld. Figuur 1 geeft het verloop van de vier fasen met verschillende omzettingsprocessen weer. In figuur 2 wordt het verloop van enkele karakteristieke gasen in een stortlichaam weergegeven.

fase 1		fase 2		fase 3		fase 4			
Oxidatie		Hydrolyse		Fermentatie		Acetogenese		Methanogenese	
Aërobe bacteriën		Fermentatieve bacteriën		Fermentatieve bacteriën		Acetogene bacteriën		Methanogene bacteriën	
Gemakkelijk afbreekbare componenten → CO ₂ en H ₂ O		Vaste organische stof → opgeloste organische stof (m.b.v. exo-enzymen)		Opgeloste componenten → vluchtige vetzuren, H ₂ en CO ₂		Fermentatie producten → acetaat, H ₂ en CO ₂		Acetaat, H ₂ en CO ₂ → CH ₄	

Figuur 1 Samenhang van de verschillende fasen, processen en bacteriën die een rol spelen bij de afbraak van organische verbindingen (Christensen en Kjeldsen, 1989)

Fase 1. De aërobe fase

Een kort durende aërobe fase van hooguit enkele weken direct na het storten van het afval. Hierin wordt gemakkelijk afbreekbaar organisch materiaal aëroob afgebroken en ontstaat CO₂ en H₂O. Tegelijkertijd verdwijnt de aanwezige zuurstof zeer snel.

Fase 2. De anaërobe, zuurvormende fase

Deze fase is feitelijk onder te verdelen in 2 fasen, namelijk de ijzer(Fe(III))- en mangaan(Mn(IV))-reducerende fase en de sulfaatreducerende (SO₄) fase.

Fe(III)- en Mn(IV)-reductie

Deze fase ontwikkelt zich direct na de aërobe fase. Fermentatieve en acetogene bacteriën zetten de gemakkelijke afbreekbare organische stof om in vluchtige vetzuren, CO₂ en H₂. Het percolaatwater is zuur door de hoge concentraties aan vetzuren en bevat hoge concentraties

aan Ca, Mn, Fe, zware metalen en NH_4 . De hoge concentratie aan NH_4 wordt veroorzaakt door hydrolyse en fermentatie van eiwitachtige componenten. De hoge concentraties aan Mn en Fe worden veroorzaakt door Mn- en Fe-reductie. Het relatieve stikstofgehalte in de gasfase neemt af door de vorming van CO_2 en H_2 . Gedurende deze fase vindt de grootste verspreiding van met name zware metalen plaats.

Sulfaatreductie

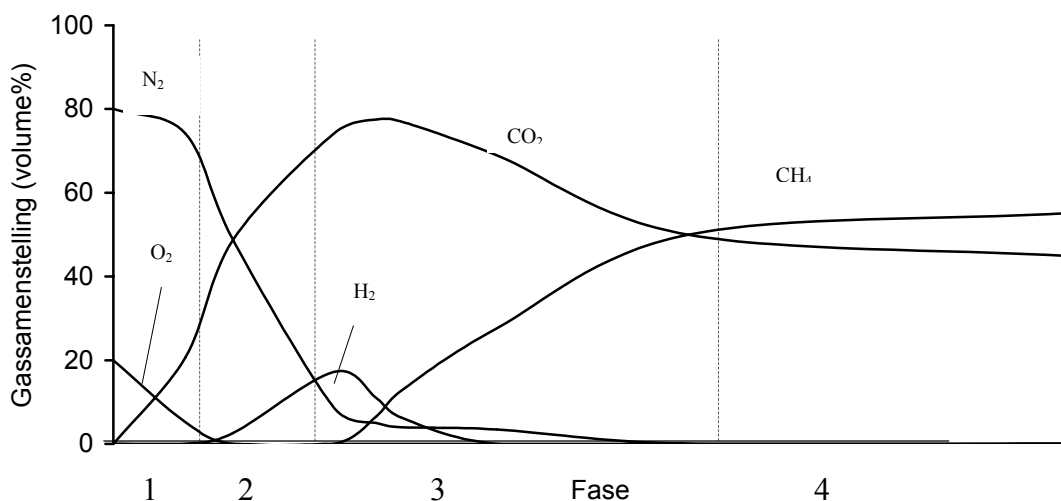
De aanvankelijk hoge SO_4 -concentratie zal langzaam dalen als gevolg van SO_4 -reductie. Hierbij ontstaat sulfide, dat met Mn, Fe en zware metalen (die in een eerdere fase zijn opgelost) neerslaat. Het DOC-gehalte (= gehalte Dissolved Organic Carbon => opgeloste organische stof) is in deze fase het hoogst.

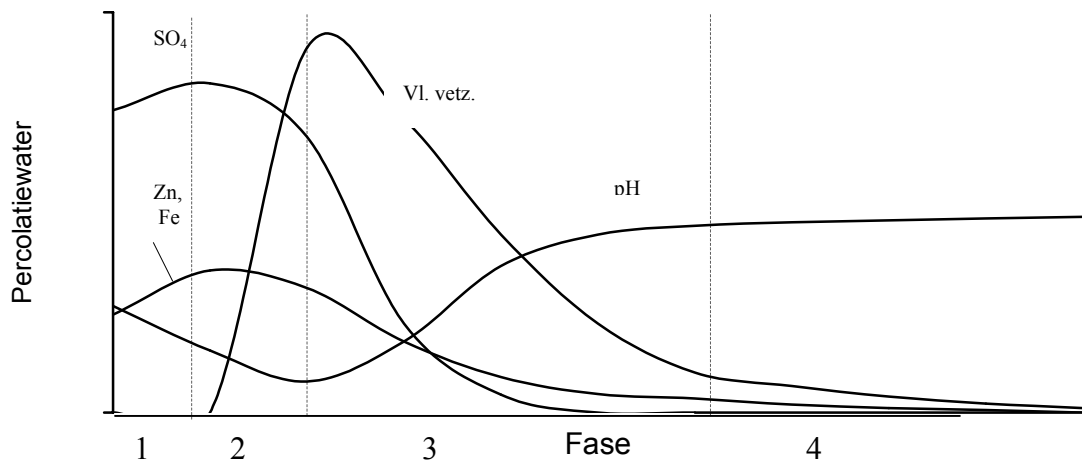
Fase 3. De anaërobe, niet stabiele methanogene fase

Deze sterk anaërobe fase begint met een langzame groei van methanogene bacteriën. Het CH_4 -gehalte in het gas neemt toe terwijl H_2 , CO_2 en vluchtige vetzuurconcentraties dalen. De SO_4 -concentratie daalt verder door voortzettende SO_4 -reductie. De omzetting van de vetzuren zorgt voor een toename van de pH en de alkaliniteit. Hierdoor neemt de oplosbaarheid van Ca, Mn, Fe en zware metalen af. De zware metalen slaan neer als sulfiden. NH_4 wordt nog steeds geproduceerd en wordt in een anaërobe omgeving niet omgezet. Het DOC-gehalte daalt en bestaat uit minder makkelijk afbreekbare organische moleculen.

Fase 4. De anaërobe, stabiele methanogene fase

Het bereiken van deze fase duurt enige jaren afhankelijk van diverse factoren. De methanogene fase wordt gekarakteriseerd door een vrij stabiele CH_4 -productiesnelheid. De CH_4 -concentratie in de gasfase bedraagt dan 50 tot 60 volumeprocenten. Door de hoge CH_4 -productiesnelheid blijft de concentratie vluchtige vetzuren en H_2 laag.



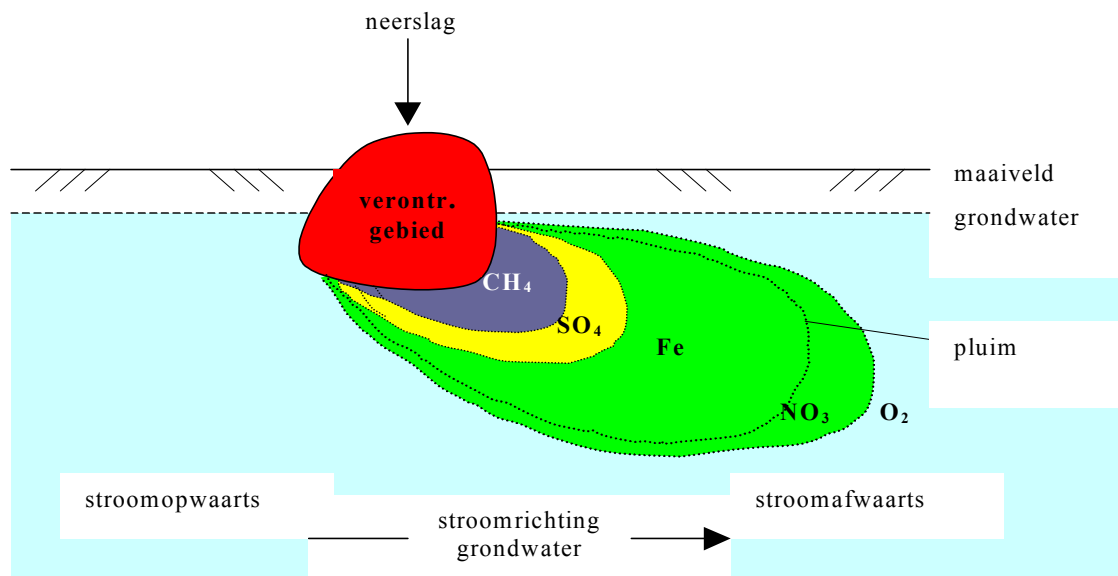


Figuur 2 Verloop van de gas- en percolatiewatersamenstelling in een stortlichaam: 1 = aërobe fase; 2 = anaërobe, zuurvormende fase; 3 = anaërobe, niet stabiele methanogene fase; 4 = anaërobe, stabiele fase (naar Christensen en Kjeldsen, 1989)

Zoals al in figuren 1 en 2 is aangegeven verlopen de concentraties van diverse componenten en het redoxpotentiaal gedurende de tijd. Dit wordt veroorzaakt door de verschillende redoxprocessen die in de stort optreden. Al deze processen zijn het gevolg van microbiële activiteit. Inzicht in de veranderingen in de concentraties geeft inzicht in het verloop van het proces.

B1.2.2. Biologische afbraak in de nabijheid van een stortlichaam

Doordat stoffen die in een verontreinigd stortlichaam aanwezig zijn kunnen uitspoelen, zullen deze stoffen een invloed hebben op het milieu stroomafwaarts. Het milieu stroomopwaarts wordt nauwelijks beïnvloed door de aanwezige verontreiniging. Figuur 3 geeft een schematisch beeld van de ontwikkeling van redox sequentie nabij een stortplaats. In de meeste stortplaatsen (en vaak ook andere met organische stoffen verontreinigde gebieden) is het redoxmilieu zeer anaëroob doordat electronenacceptors (zoals zuurstof, Fe(III) en SO_4) bij afbraak van de organische componenten worden verbruikt. Met andere woorden, het percolaat heeft een zeer hoge reductie-capaciteit (RDC; een grote behoefte aan electronacceptoren). Dit percolaat met een hoge RDC verspreidt naar een omgeving dat meestal minder gereduceerd is (een grotere beschikbaarheid van electronacceptoren). Het gevolg is dat het percolaat deze electronacceptoren 'verbruikt'.



Figuur 3 Redoxmilieus in en om de stort veroorzaakt door biologische afbraak: CH_4 = methanogeen; SO_4 = sulfaatreductie; Fe = ijzerreductie; NO_3 = nitraatreductie; O_2 = aëroob

Bij afbraak door micro-organismen onder aërobe omstandigheden dient O_2 als electronenacceptor. Hierbij treden organische componenten (DOC, maar ook organische verontreinigingen als BTEX en minerale olie) als electronendonor op. Bij de overdracht van electronen van electronendonor naar electronenacceptor komt energie vrij. Deze energie gebruiken micro-organismen voor hun metabolisme. Er zijn ook andere electronenacceptors dan O_2 aanwezig die gebruikt kunnen worden door micro-organismen. De energie die vrijkomt bij de afbraak neemt af naarmate het milieu meer gereduceerd is. Hierdoor neemt de energie die vrijkomt bij gebruik van electronenacceptors af volgens: $\text{O}_2 > \text{NO}_3 > \text{Mn(IV)} > \text{Fe(III)} > \text{SO}_4 > \text{CO}_2$. Micro-organismen zijn slechts in beperkte mate in staat te kiezen tussen verschillende electronenacceptors. De meeste micro-organismen kunnen slechts één soort electronenacceptor benutten. Dit heeft tot gevolg dat de microbiële populatie verandert wanneer er veranderingen optreden in het redoxmilieu.

Wanneer de aanvoer van O_2 kleiner is dan het verbruik door micro-organismen zal het milieu anaëroob worden. Eerst zal nitraat (NO_3) zuurstof (O_2) vervangen als electronenacceptor. Vervolgens zullen naarmate het milieu meer gereduceerd wordt Mn(IV) , Fe(III) , SO_4 als electronenacceptor dienen. Wanneer het milieu verder gereduceerd wordt zal tenslotte CH_4 gevormd worden uit organische stof of CO_2 . In tabel 1 zijn de belangrijkste redoxreacties weergegeven.

Tabel 1. Standaard halfreacties van anorganische electronenacceptors

Electronenacceptor	Redoxreacties
O ₂	$O_2(g) + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$
NO ₃	$2NO_3^- + 12H^+ + 10e \rightarrow N_2 + 6H_2O$
Mn(IV)	$MnO_2 + HCO_3^- + 3H^+ + 2e \rightarrow MnCO_3 + 4H_2O$
NO ₃	$NO_3^- + 2H^+ + 2e \rightarrow NO_2^- + H_2O$
NO ₃	$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$
Fe(III)	$FeOOH(s) + HCO_3^- + 2H^+ + e \rightarrow FeCO_3(s) + 2H_2O$
SO ₄	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e \rightarrow H_2S(g) + 4H_2O$
SO ₄	$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e \rightarrow HS^- + 4H_2O$
CO ₂	$CO_2(g) + 8H^+ + 8e \rightarrow CH_4 + 2H_2O$

Het redoxmilieu van een monster kan op verschillende manieren bepaald worden. Eén van deze manieren is het grondwater analyseren op redoxgevoelige componenten, zoals zuurstof (O₂), nitraat (NO₃), nitriet (NO₂), ammonium (NH₄), mangaan (Mn(II)), ijzer (Fe(II)), sulfaat (SO₄), sulfiet (S²⁻) en methaan (CH₄).

Andere manieren zijn onder andere met behulp van een redoxpotentiaalmetr of waterstof (H₂)-metingen. Het meten van de redoxpotentiaal (Eh) met een redoxelectrode geeft slechts een indicatieve waarde en is moeilijk te interpreteren.

B1.2.3. Afbraak van organische verontreinigingen

Micro-organismen zijn in staat om een groot aantal (organische) verontreinigingen af te breken. Het redoxmilieu is alles bepalend voor het inschatten van het afbraakpotentieel. Zo is het bekend dat sterk gechlloreerde koolwaterstoffen zoals PER (tetrachlooretheen) en HCH (hexachloorhexaan) alleen onder sterk gereduceerde omstandigheden kunnen worden afgebroken. Dit heeft te maken met het feit dat micro-organismen een zodanig grote behoefte aan electronenacceptoren hebben, dat ze bereid zijn PER en HCH te gebruiken. Ze verademen als het ware deze stoffen. Bij dit proces worden deze stoffen stapsgewijs gedechlloreerd. De minder gechlloreerde (afbraak) componenten zijn onder sterk gereduceerde omstandigheden minder goed afbreekbaar.

Aëroob breken deze minder gechlloreerde stoffen bijzonder goed af. Ze worden dan door micro-organismen benut als electrondonor (substraat).

Uit het bovenstaande kan geconcludeerd worden dat een sequentie (opeenvolging) van redoxzones gunstig is voor de afbraak van een mengsel van een groot aantal verschillende stoffen. In een dergelijke redoxsequentie is er een grote kans dat ergens precies de juiste omstandigheden voor afbraak van een bepaalde stof worden aangetroffen, hetgeen het belang onderstreept van een goed inzicht in de aanwezige processen.

Bijlage 2 – Specificaties van de macrosensoren

Overzicht van commercieel beschikbare macrosensoren i.r.t. de macrosamenstelling van grondwater onder stortplaatsen.

Macro-parameters	Eenheid	meet methode (opm. 7)	Firma	Meetbereik (band-breedte)mg/l	Resolutie	Nauwkeurigheid	pH-range	storende elementen (incl. concentraties waarbij ze storen)	sensor type	materiaal soort	stabiliteit (langere termijn)	benodigde stroomsnelheid (druk)	meet snelheid	sensor afmetingen	waar bevindt zich het meet-gedeelte?	methode data opslag en verwerking	kosten aanschaf (NLG)	kosten per meting (NLG)	huidig toepassingsgebied
Ca 2+	mg/l	2	Applikon	0.2 - 40000	27 ± 2 mV/decade (opm. 5)	4 - 50 %	3.0-10	Pb2+, Hg2+, Cu2+ en Ni2+	Polymer Membrane mono combination	PVC Glass	9 maanden	8 ± 4 ml/min	0.25 - 15 min.	als Metrohm?	als Metrohm?	zeer gevoelige pH/mV meter, methode afh. van type meter	\$400	???	???
Ca 2+	mg/l	2	Metrohm	0.02-40000	???	4 - 50 %	???	Na+, Pb2+, Fe2+, Zn2+, Cu2+ en Mg2+	Polymer Membrane electrode	Epoxy/PVC	9 maanden	8 ± 4 ml/min	0.25 - 15 min.	shaft length/diameter 123/12mm; min. immersion depth 1 mm	???	zeer gevoelige pH/mV meter, methode afh. van type meter	als Applikon?	???	???
Ca ²⁺	mg/l	1	Lange Group	5-100	< 3,2 %	5%	pH 4-9; temp. 15-25	geen	kuvertentest	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	10 min. (incl. 2 min. reactietijd)	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	111.20/ 25st	4,45	(ongezuiverd) drinkwater, oppervlaktewater, ketelwater, procescontrole
Ca ²⁺	mg/l	2	Sentron	0,4-4000	0.1 mV of 0.8 %	10% (praktijk), zie opm. 1	2 - 13 (NB Ca slaat neer bij hoge pH)	???	CHEMFET	PVC, PEI	> 6 mnd	0-3 bar (max)	<20 s (99%)	0,8 cm diameter (opm. 4)	zie opm. 4	PC, LabView	< NLG 800 (voorlopig)	ca NLG 1	tuinbouw
Hardness (Ca/Mg)	mg/l	2	Applikon	0.4 - 40000 (as Ca)	26 ± 2 mV/decade (opm. 5)	4 - 50 %	5.0-10	Cu2+, Zn2+, Ni2+ en Fe2+	Polymer membrane mono combination	PVC Glass	9 maanden	8 ± 4 ml/min	0.25 - 15 min.	als Metrohm?	als Metrohm?	zeer gevoelige pH/mV meter, methode afh. van type meter	\$400	???	???
Cl	mg/l	2	Fluka	> 0,36	sd 0,16 mV	???	4 - 9	Br (0,0), SCN (-0,2), Sali (-0,4), ClO4 (-1,8), ...	ISE, ISFET, CWE	???	???	???	9,5 s (90%), < 200 ms, 15 s	???	???	???	ca NLG 800	???	???
Cl	mg/l	2	Lange Group	1.0-70; 70-1000	1 mg/L	3%	pH 3-10; temp. 15-25	SO4, NO3 > 1000 mg/l, Pb, Zn, Ni, Cu, Cr3+, Cr6+ > 50 mg/l, Cd > 10 mg/l, Cn, S2- > 0.4 mg/l	kuvertentest	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	10 min. (incl. 3 min. reactietijd)	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	102.9/ 24st	4,29	afvalwater, drinkwater, oppervlaktewater, ketelwater, procescontrole, constructiebeton, zand
Cl -	mg/l	2	Applikon	1.8-35500	56 ± 2 mV/decade (opm. 5)	2 - 25 %	2.0-12	S2-, I-, CN-, Br-, OH-, NH3, S2O32-	Solid-state-mono combination	Epoxy Glass	enkele jaren	8 ± 4 ml/min	0.25 - 15 min.	als Metrohm?	als Metrohm?	zeer gevoelige pH/mV meter, methode afh. van type meter	\$347	???	???
Cl -	mg/l	2	Metrohm	1.8-35000	???	2 - 25%	???	Hg2+, Br-, I-, S2-, CN-, NH3 en S2O32-	Crystal membrane electrode	Epoxy	enkele jaren	8 ± 4 ml/min	0.25 - 15 min.	shaft length/diameter 123/12 mm; min. immersion depth 1 mm	???	zeer gevoelige pH/mV meter, methode afh. van type meter	als Applikon?	???	???
Alkaliteit	meq/l	3	Lange Group	10-4000 CaCO ₃	???	???	???	Gekleurde en troebele monsters, Cl	titratie	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	5 min.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	35/ 100st	0,35	water, proceswater
CO2/CO3	mg/l	2	Applikon	4.4-440	56 ± 3 mV/decade (opm. 5)	4 - 50 %	4.8-5.2	volatile weak acids	Gas-sensing combination	Epoxy	enkele jaren	8 ± 4 ml/min	0.25 - 15 min.	als Metrohm?	als Metrohm?	zeer gevoelige pH/mV meter, methode afh. van type meter	\$347	???	???
HCO ₃ ⁻ of CO ₂	mg/l	1	Lange Group	55-550 CO ₂	???	???	pH 4-10; temp. 15-25	HCOO ⁻ >800 mg/l, CH ₃ COO ⁻ >500 mg/l, SO ₄ ²⁻ >60 mg/l, S ²⁻ >20 mg/l, NO ₂ -N >6 mg/l	kuvertentest of titratie	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	>60 min. (kuvertentest)	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	165.3/ 25st	6,61	water
CO3	mg/l	2	Fluka	42,5 - 600	???	10% (waarschijnlijk, opm. 1)	buffer 8,75	Br (-2,1), NO3 (-2,2), SCN (2,4), Sali (4,8), I (0,4), ClO4 (1,8)	ISE	???	???	???	20 s - enkele minuten	???	???	???	ca NLG 800	???	???
Fe _{tot} (opm. 6)	mg/l	1b	Lange Group	0,2-6	0.15 mg/L of < 1,2%	2%	pH 3 - 9; temp. 15-25	Cl, SO4 > 1000 mg/l, K, Na, Ca, NH4 > 500 mg/l, Ag > 100 mg/l, Cd > 70 mg/l, NO3, Co, Zn, Pb, CO3, Hg, Cr3+, Cr6+ > 50 mg/l, Ni > 25 mg/l, Cu > 10 mg/l, Sn > 5 mg/l	kuvertentest	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	15 min. (incl. 5 min. reactietijd)	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	113.40/ 25st	4,54	drinkwater, (ongezuiverd) water, zwembadwater, afvalwater, procescontrole
K+	mg/l	2	Applikon	0.04-39000	56 ± mV/decade (opm. 5)	2 - 25 %	2.0-12	Cs+ en NH4+	Polymer Membrane mono combination	PVC Glass	9 maanden	8 ± 4 ml/min	0.25 - 15 min.	als Metrohm?	als Metrohm?	zeer gevoelige pH/mV meter, methode afh. van type meter	\$400	???	???
K+	mg/l	2	Fluka	0,39 - 3900	sd 0,03 mV	10% (waarschijnlijk, opm. 1)	4 - 10	NH4 (-1,8)	ISE, ISFET, CWE	???	> 1 maand	???	< 30 s	???	???	???	ca NLG 800	???	???
K ⁺	mg/l	1	Lange Group	8,0-50	1 mg/L of < 3,3 %	5%	pH 3 - 10; Temp. 15-25	NH4, Hg, Cs, Rb	kuvertentest	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	15 min. (incl. 5 min. reactietijd)	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	111.70/ 24st	4,65	(ongezuiverd) water, drinkwater, grond, substraat, voedingsstof, procescontrole
K+	mg/l	2	Metrohm	0.04-39000	???	2 - 25%	???	Cs+, NH4+, H+ en Na+	Polymer Membrane electrode	Epoxy/PVC	9 maanden	8 ± 4 ml/min	0.25 - 15 min.	shaft length/diameter 123/12mm; min. immersion depth 1 mm	???	zeer gevoelige pH/mV meter, methode afh. van type meter	als Applikon?	???	???
K ⁺	mg/l	2	Sentron	0.39-3900	0.1 mV of 0.4 %	10% (praktijk), zie opm. 1	2 - 13	NH4 (-1,5)	CHEMFET	PVC, PEI (Poly Ether imide)	> 6 mnd	0-3 bar (max)	<20 s (99%)	0,8 cm diameter (opm. 4)	zie opm. 4	PC, LabView	< NLG 800 (voorlopig)	ca NLG 1	tuinbouw
Mg	mg/l	2	Fluka	2,4 - 2400	???	10% (waarschijnlijk, opm. 1)	3,5 - 9,5	Li (-1,4), K (-1,1), NH4 (-1,2), Ca (1,3), H (1,7), Na (-1,1)	ISE	???	???	???	0,9s (95%), <5s (90%), <30s (90%)	???	???	???	ca NLG 800	???	???
Mg	mg/l	1b	Lange Group	0,5-50	< 2,5 %	???	pH 4- 9; Temp. 15-25	Ca > 100 mg/l	kuvertentest	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	10 min. (incl. 2 min. reactietijd)	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	114.9/ 25st	4,6	(ongezuiverd) drinkwater, oppervlakte-water, ketelwater, procescontrole, substraten, voedingsstoffen, grond

Overzicht van commercieel beschikbare macrosensoren i.r.t. de macrosamenstelling van grondwater onder stortplaatsen.

Macro-parameters	Eenheid	meet methode (opm. 7)	Firma	Meetbereik (band-breedte)mg/l	Resolutie	Nauwkeurigheid	pH-range	storende elementen (incl. concentraties waarbij ze storen)	sensor type	materiaal soort	stabiliteit (langere termijn)	benodigde stroomsnelheid (druk)	meet snelheid	sensor afmetingen	waar bevindt zich het meet-gedeelte?	methode data opslag en verwerking	kosten aanschaf (NLG)	kosten per meting (NLG)	huidig toepassingsgebied
Mn	mg/l	1(a,b)	Lange Group	0,02-1; 0,2-5	0,01 mg/L	???	pH 3 -10; Temp. 15-25	Ca, Mg > 300 mg/l	kuvette-test	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	15 min. (incl. 7 min. reactietijd)	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	119.30/ 50st	3,99	drinkwater, (ongezuiverd) water, procescontrole
Na+	mg/l	2	Applikon	0.02 - saturated	56 ± 2 mV/decade (opm. 5)	2 - 25 %	5.0-12	H+, K+, Li+, Ag+, Cs+ en TL+	Glass mono combination	Glass	1 jaar	8 ± 4 ml/min	0.25 - 15 min.	als Metrohm?	als Metrohm?	zeer gevoelige pH/mV meter, methode afh. van type meter	\$329	???	???
Na+	mg/l	2	Fluka	2,3 - 2300	sd 0,12 mV	10% (waarschijnlijk, opm. 1)	???	H (0,1), K (-1,5), Ca (-1,8), Li (-1,2), Cs (-1,6), NH4 (-1,6)	ISE, ISFET, CWE	???	???	???	<5 min (90%), <20s, 5s (90%)	???	???	???	ca NLG 800	???	???
Na+	mg/l	2	Metrohm	0.22-23000	???	2 - 25 %	pH>pNa +4	Ag+, Li+ en K+	Glass ion selective electrode	Glass	1 jaar	8 ± 4 ml/min	0.25 - 15 min.	shaft length/diameter 125 mm/12mm; min. immersion depth 15 mm	???	zeer gevoelige pH/mV meter, methode afh. van type meter	als Applikon?	???	???
Na*	mg/l	2	Sentron	0,23-2300	0.1 mV of 0.4 %	10% (praktijk), zie opm. 1	2 - 13	K (-2,6)	CHEMFET	PVC, PEI	> 6 mnd	0-3 bar (max)	<20 s (99%)	0,8 cm diameter (opm. 4)	zie opm. 4	PC, LabView	< NLG 800 (voorlopig)	ca NLG 1	tuinbouw
NH4	mg/l	2	Fluka	0,18 - 18000	???	10% (waarschijnlijk, opm. 1)	<9, buffer 7,2	K (-0,9), Na (-2,0)	ISE, ISFET	???	???	???	1-2 s (90%), <10 s (90%)	???	???	???	ca NLG 800	???	???
NH ₄	mg/l	1	Lange Group	0.02- 2.5; 1,3-15; 2,5-60; 60-167	0.02 - 1 mg/L of < 1,1 %	3 - 3.5 %	pH 4-9; Temp. 20	Cl, SO4 > 1000 mg/l, K, Na, Ca > 500 mg/l, CO3, NO3, Fe, Cr3+, Cr6+, Zn2+, Cu2+, Co2+, Ni2+, Hg2+ > 50 mg/l, Fe > 25 mg/l, Sn > 10 mg/l, Pb > 5 mg/l, Ag > 2 mg/l	kuvette-test	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	20 min. (incl. 15 min. reactietijd)	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	136.20/ 25st	5,45	afvalwater, oppervlaktewater, zwembadwater, bodem, substraat
NH4+	mg/l	2	Applikon	0.1 - 18000	56 ± 2 mV/decade (opm. 5)	2 - 25 %	4.0-10	K+	Polymer Membrane mono combination	PVC Glass	9 maanden	8 ± 4 ml/min	0.25 - 15 min.	als Metrohm?	als Metrohm?	zeer gevoelige pH/mV meter, methode afh. van type meter	\$401	???	???
NO3	mg/l	2	Fluka	> 0,62	2,7% herhaalbaarheid in lineair gebied	10% (waarschijnlijk, opm. 1)	3,5 - 10	Cl (-2,0), Br (-0,7); I (1,3), HCO3 (3,2), NO2 (-1,4), Sal (1,3), benz (-0,9), SCN (1,8), CN (-1,5), ClO4 (0,5), BF4 (2,1)	ISE, ISFET	???	> 9 dgn, >= 2 maand	???	<= 25 s	???	???	???	ca NLG 800	???	???
NO ₃	mg/l	1	Lange Group	1-60; 22-155	1 mg/L of < 1,1 %	4%	pH 3 -10; Temp. 20-24	K, Na, Cl > 500 mg/l, Ag > 100 mg/l, Pb, Zn, Ni, Fe, Cd, Sn, Ca, Cu > 50 mg/l, Co > 10 mg/l, Cr6+ > 5 mg/l	kuvette-test	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	20 min. (incl. 15 min. reactietijd)	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	151.4/ 25st	6,06	afvalwater, drinkwater, ongezuiverd water, oppervlaktewater, grond, substraat, voedingsstof
NO ₃	mg/l	2	Sentron	0.62-6200	0.1 mV of 0.4 %	10% (praktijk), zie opm. 1	2 - 13	Cl (-2,6), overige storende ionen vergelijkbaar met commerciële NO3-sensoren (niet getest)	CHEMFET	PVC, PEI	> 6 mnd	0-3 bar (max)	<20 s (99%)	0,8 cm diameter (opm. 4)	zie opm. 4	PC, LabView	< NLG 800 (voorlopig)	ca NLG 1	tuinbouw
NO3 -	mg/l	2	Applikon	0.43-62000	57 ± 2 mV/decade (opm. 5)	2 - 25 %	2.5-11	ClO4-, I-, CN- en BF4-	Polymer Membrane mono combination	PVC Glass	9 maanden	8 ± 4 ml/min	0.25 - 15 min.	als Metrohm?	als Metrohm?	zeer gevoelige pH/mV meter, methode afh. van type meter	\$400	???	???
NO3 -	mg/l	2	Metrohm	0.43-62000	???	2 - 25%	???	Br-, NO2-, Cl- en OAc-	Polymer Membrane electrode	Epoxy/PVC	9 maanden	8 ± 4 ml/min	0.25 - 15 min.	shaft length/diameter 123/12 mm; min. immersion depth 1 mm	???	zeer gevoelige pH/mV meter, methode afh. van type meter	als Applikon?	???	???
PO ₄	mg/l	1b	Lange Group	0,15-4,5; 5-90; 6-60	0.1 -1 mg/L of < 0.6 %	1.5-2%	pH 2-10; Temp. 15-25	SO4 > 20 g/l, Cl < 10 g/l, K, Na > 4 g/l, Ca > 1 g/l, Mg > 400 mg/l, Co, Fe, Zn, Cu, Ni, NO2, Cd, NH4, Mn, Al, CO3 > 200 mg/l, SiO2 > 50 mg/l, Hg > 40 mg/l, Sn > 25 mg/l, Pb > 20 mg/l, Ag, Cr > 10 mg/l, Cr > 1 mg/l	kuvette-test	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	o-PO4 15 min. (incl. 10 min. reactietijd); t-PO4 > 70 min	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	151.4/ 25st	6,06	afvalwater, drinkwater, ketelwater, oppervlaktewater, procescontrole
SO4	mg/l	2	Fluka	> 50	sd slope 0,2 mV	10% (waarschijnlijk, opm. 1)	4 - 7	???	Potentiometrische bepaling met ISE gebaseerd op Ba ionofoor I met toepassing van Gran's plot titratie	???	???	???	???	???	???	???	ca NLG 800	???	???
SO ₄	mg/l	1a	Lange Group	40-150; 150-900	1 mg/L of < 3,5 %	5-9%	pH 2-10; Temp. 15-25;	Na,K > 2000 ppm, Ca, NO3, Cl- > 1000 ppm, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, NH4, Ni, Si, Sn, Zn > 500 ppm, Al, Pb, Hg, PO4, CO3, I, CN, NO2 > 50 ppm, Cr(VI) > 20 ppm, Ag > 2,5 ppm	kuvette-test	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	10 min. (incl. 2 min. reactietijd)	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	121.9/ 25st	4,88	afvalwater, grond, ongezuiverd drinkwater, constructiebeton, procescontrole
pH	eenheden	2	Lange Group	0-14	???	0,002	n.v.t.	???	Glas-elektrode	???	???	???	???	???	???	Docking station RS 232	???	???	water
pH	eenheden	2	Sentron	0-14	???	0,1 of 0,01 pH	0 - 14	???	ISFET	PVC, PEI	> 1 jr	0-3 bar (max)	~ ms	0,8 cm diameter (opm. 4)		PC, LabView	< NLG 800 (voorlopig)	ca NLG 1	algemeen
pH	eenheden	2	Thermo Analytical	0-14	0,01	0,2	0 - 14	???	Glas-electrode	PVC glas	???	???	continu	10 cm elektrode	???	Geheugen in sonde / hyperterminal excel	1875	0	water
redox	mV	2	Lange Group	-999 - 999	???	???	???	???	Pt-ring elektrode	???	???	???	???	???	???	Docking station RS 232	???	???	water
redox	mV	2	Thermo Analytical	-999 tot +999	1	20	???	???	Pt-ring elektrode	PVC, glas	???	???	continu	10 cm elektrode	???	Geheugen in sonde / hyperterminal excel	1041	0	water

Overzicht van commercieel beschikbare macrosensoren i.r.t. de macrosamenstelling van grondwater onder stortplaatsen.

[illegible]