

RIJKSINSTITUUT VOOR DE VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE
BILTHOVEN

Rapport nr. 714801002

Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit;
Vergelijking "in situ"-pH-meting met
pH-meting in het laboratorium

HFR Reijnders, LJM Boumans en LFL Gast

April 1995

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van het Directoraat-Generaal Milieubeheer van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer/ Directie Drinkwater, Water en Landbouw en komt ten laste van het RIVM. Opdrachtbrief nr. BWS/05N5416, d.d. 1985-12-11 (Sub-project 714801 getiteld: Beheer en exploitatie LMG en PMGen)

VERZENDLIJST

1	Directie RIVM
2	Ir R van den Berg
3	Dr JLM de Boer
4	Dr Ir JJB Bronswijk
5	Dr Ir RFMJ Cleven
6	Ir G van Drecht
7	Ir W van Duijvenbooden
8	Ing. R Koops
9	Dr Ir JW de Kwaadsteniet
10	Drs P Lagas
11	HLJ van Maaren
12	Ing. H Prins
13	JJ van Staden
14	D Wever
15	Drs WJ Willems
16	WH Willemsen
17-22	Auteurs
23	Hoofd Bureau Voorlichting en Public relations
24	Bureau Projecten en Rapportenregistratie
25-26	Bibliotheek RIVM
26-30	Reserve exemplaren

Mede ter informatie aan:

30	Depot van Nederlandse publikaties en Nederlandse bibliografie
31	Drs C. Nauta Directoraat Generaal Milieubeheer
32	Ir W Cramer
33	Ing. NW Balnikker
34	Ir JG Robberse

INHOUDSOPGAVE

VERZENDLIJST	ii
INHOUDSOPGAVE	iii
SUMMARY	iv
SAMENVATTING	v
1. INLEIDING	1
2. MATERIAAL EN METHODEN	1
2.1. pH-meting in situ	1
2.2. pH-meting in het laboratorium	1
2.3. Prestatiekenmerken en specificaties	2
2.4. t-toets	2
3. RESULTATEN	2
3.1. Verschillen tussen pH-meters	2
3.2. Vergelijking "in situ"-pH-meting en pH-meting in het laboratorium	3
3.3. Oorzaken	5
4. DISCUSSIE	7
5. CONCLUSIE	8
6. AANBEVELINGEN	8
7. LITERATUUR	9
BIJLAGEN	10

SUMMARY

The pH was measured in samples from the National Monitoring Network on Groundwater Quality at the laboratory up to 1989. The pH has been measured in situ and in the laboratory from 1989. To quantify differences results of the in situ pH measurements and the pH measurement in the laboratory are compared. Results of the comparison carried out from 1989 to 1992 are presented.

The in situ pH measurements are performed with meters from three different suppliers in the course of the years. Significant differences between pH measuring devices are calculated using variance analysis. The difference is not relevant compared to the permitted inaccuracy of 0.2 pH units specified for the project.

For comparing the several situations mean differences and standard deviations are calculated for the in situ pH measurement and the pH measurement in the laboratory. The results are evaluated using the Student *t*-test. Some significant differences were found for 1989. The difference between the in situ pH measurement and the pH measurement in the laboratory continually decreased in the period from 1990 to 1992. The standard deviation of differences between in situ pH measurements determined after 1 and 5 minutes are still smaller than the standard deviation in the differences between in situ pH measurements and pH measurements at the laboratory.

Scatter diagrams have been made of pH differences plotted against the pH measured in situ. Remarkable is the small variance of the in situ pH measurements that were performed within a short period of time in 1990.

Noticeable are the larger differences that are found in the pH reach of 4 to 7 for differences between in situ pH measurements and pH measurements at the laboratory.

To obtain a better impression of the differences compared to the largest permitted inaccuracy of the pH measurement, differences are sorted and plotted against the fraction of the total number of measurements. It appears that the percentage differences larger than 0.2 pH units decreased drastically from 1989 up to 1991 and thereafter remained at approximately the same level of about 35%. The observed decrease of the number of differences larger than 0.2 pH units is explained by the use of better measuring devices and a strengthened quality control. As the pH differences decrease with the years and the standard deviations stay roughly at the same level, the improvement is probably accomplished by regular calibration. The measurements themselves have most likely always been carried out correctly. It is to be expected that the standard deviations will no longer improve much.

Furthermore, pH differences larger than 0.2 pH units are plotted on a map. Because differences larger than 0.2 pH units are not found every time for the same well, it is expected that pH differences will not exclusively be determined by the groundwater composition. Similar findings are obtained for the case of pH differences of larger than 1.0. Analysis of variance shows a relation of pH differences with (no limits used) with the location and depth of the screen. The explained variance amounts to 37%. This indicates that a certain relation of differences in the pH with the chemical composition may exist. A relation is also indicated by correlation calculations.

Instability of samples is probably more important than differences in the methods for the determination of the pH in situ and in the laboratory.

The comparability is insufficient since 35 to 40% of the differences between the in situ pH measurements and the pH measurements at the laboratory are larger than the specification for the inaccuracy of the pH measurement in the National Monitoring Network on Groundwater Quality.

SAMENVATTING

In het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit (LMG) is tot 1989 de pH in het laboratorium gemeten. Vanaf 1989 werd de pH "in situ" en in het laboratorium gemeten. Om verschillen te kwantificeren zijn de resultaten van de pH-metingen "in situ" en de pH-metingen in het laboratorium met elkaar vergeleken. In dit verslag zijn de resultaten gepresenteerd van de vergelijking, die in de periode 1989 tot en met 1992 is verricht.

De pH-metingen "in situ" zijn in de loop der jaren met apparaten van drie fabrieksmerken verricht. Met variantie-analyse is berekend dat tussen de pH-meters significante verschillen bestaan. Het verschil is echter niet relevant vergeleken met de maximaal toegestane onnauwkeurigheid van 0,2 pH-eenheden, die voor het project is gespecificeerd.

Voor de vergelijking van de pH-meting "in situ" en de pH-meting in het laboratorium zijn voor verschillende situaties gemiddelde verschillen en standaarddeviaties berekend. De resultaten zijn met een t-toets beoordeeld. Voor 1989 zijn enkele significante verschillen gevonden. Het verschil tussen de "in situ"-meting en de meting in het laboratorium in de periode 1990-1992 neemt steeds verder af. In 1989 en 1990 is de standaarddeviatie van de verschillen tussen kort na elkaar uitgevoerde "in situ"-metingen steeds kleiner dan de standaarddeviaties in de verschillen tussen de "in situ"-meting en de meting in het laboratorium.

Ook zijn scatterdiagrammen gemaakt van pH-verschillen tegen de "in situ"-gemeten pH. In 1990 valt de geringe spreiding op van de kort na elkaar uitgevoerde "in situ"-metingen.

Voor verschillen tussen de "in situ"-meting en de meting in het laboratorium valt op dat de grotere verschillen worden gevonden in het pH-traject van 4 tot 7.

Om een beter beeld van de verschillen in vergelijking met de maximaal toegestane onnauwkeurigheid van de pH te verkrijgen zijn de verschillen gesorteerd en tegen de fractie van het totaal aantal metingen uitgezet. Het blijkt dat vanaf 1989 tot 1991 het percentage verschillen groter dan 0,2 pH-eenheden fors afneemt en daarna op om en nabij hetzelfde niveau van circa 35% blijft hangen. De waargenomen afname van het aantal verschillen van groter dan 0,2 pH-eenheden wordt verklaard door de toepassing van betere apparatuur, een verbeterd gebruik van de apparatuur en verscherpte kwaliteitscontrole. Doordat de pH-verschillen met de jaren kleiner worden en standaarddeviaties globaal op hetzelfde niveau blijven, is het waarschijnlijk dat de verbetering tot stand komt door regelmatige calibratie. De metingen zelf zijn naar alle waarschijnlijkheid altijd correct uitgevoerd. Het valt dan ook niet te verwachten dat de standaarddeviaties nog veel zullen verbeteren.

Verder zijn de verschillen van groter dan 0,2 pH-eenheden in kaartjes uitgezet. De verschillen groter dan 0,2 pH-eenheden worden niet telkens in dezelfde putten gevonden. Bij een drempelwaarde van 1,0 pH-eenheden ontstaat eenzelfde beeld. Hierdoor wordt vermoed dat pH-verschillen, zij het niet uitsluitend, met de grondwatersamenstelling samenhangen. Variantie-analyse toont wel van pH-verschillen (geen drempelwaarde) met lokatie en filterdiepte aan. De verklaarde variantie bedraagt 37%. Dit bevestigt dat er toch een zekere samenhang met de grondwatersamenstelling bestaat. Correlatie-berekeningen wijzen ook op een samenhang.

Instabiliteit van de monsters is waarschijnlijk belangrijker dan verschillen in de methode van de pH-meting "in situ" en in het laboratorium.

Doordat het percentage verschillen tussen pH-metingen "in situ" en pH-metingen in het laboratorium dat groter is dan de specificatie voor de onnauwkeurigheid van de pH-meting 35 tot 40% bedraagt, is de vergelijkbaarheid onvoldoende.

1. INLEIDING

In het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit (LMG) wordt de pH gemeten voor karakterisering van het grondwater. De pH bepaalt in hoge mate de mobiliteit van zware metalen in de bodem [1]. Tot 1989 is de pH in het LMG uitsluitend in het laboratorium gemeten. Omdat uit oriënterende metingen is gebleken dat de pH die in het laboratorium wordt gemeten sterk van de "in situ" gemeten pH kan verschillen, werd besloten om een vergelijkend onderzoek te doen. In de periode 1989 tot en met 1992 is de pH daarom zowel "in situ" als in het laboratorium de pH gemeten. De resultaten van de metingen zijn vergeleken om mogelijke verschillen te kwantificeren. In dit verslag zijn de resultaten van de vergelijking gepresenteerd.

2. MATERIAAL EN METHODEN

2.1. pH-meting in situ

De pH wordt met instrumenten gemeten waarmee naast de pH gelijktijdig fysische parameters en chemische componenten kunnen worden bepaald. De meter is verbonden met een meetsonde. In Tabel 1 is voor elke meter/meetsonde-combinatie (fabrieksmerk) samengevat welke metingen mogelijk zijn.

Tabel 1: Overzicht van mogelijke metingen per merk veldmeter.

Meter	pH	DO	Ec	Eh	temperatuur	dompel-diepte sensor	detectoren gecombineerd in sonde
Martek	+	+	+	-	+	-	+
Preussag	+	+	+	+	+	+	+
WTW	+	+	+	+	+	-	-

DO: Dissolved oxygen; Ec: Electrical conductivity; Eh: redox potentiaal

Procedure "in situ"-metingen [3], [4], [5]

In het laboratorium wordt de pH-meter gejusteerd met buffervloeistoffen pH 7 en pH 4. Na schoonpompen van de peilbuis en bemonsteren wordt de sonde in het filter van de peilbuis gebracht. Op die plaats wordt de sonde met het aanwezige grondwater doorstroomd. Gedurende een proefperiode van 1989 tot en met 1990 is de pH-meter na één (pH_1) en na vijf minuten (pH_5) afgelezen. Na 1990 is de pH-meter nog uitsluitend na 5 minuten afgelezen. De afgelezen meetwaarde(n) worden in een bemonsteringsstaat overgenomen. De meetwaarden worden tenslotte in een data-bestand opgenomen.

2.2. pH-meting in het laboratorium [6]

In het veld wordt het monster genomen en behandeld volgens SOP nr. LBG/001 [3]. De voorbehandeling houdt onder andere in dat het monster onder stikstofdruk door een membraanfilter van 0,45 µm wordt gefiltreerd. Het monster wordt in een polyethenen (LDPE) fles van het veld naar het laboratorium gebracht. In het laboratorium wordt de pH-meter gecalibreerd met buffervloeistoffen pH 7 en pH 4. Een deel van het monster en een roerstaafje worden in een bekersglas gebracht. De elektrode wordt vervolgens in het submonster gedompeld. Na stabiliseren van het signaal wordt de meter afgelezen (pH_L).

2.3. Prestatiekenmerken en specificaties

Concept Accreditatie-programma "Wet Bodembescherming" [7]

Een kopie van het "Performance sheet pH-bepaling" is in bijlage 1 opgenomen. Voor grondwater is vereist dat de pH binnen 3 dagen wordt bepaald. De herhaalbaarheid moet kleiner zijn dan 0,04 eenheden. De binnen-laboratoriumreproduceerbaarheid moet eveneens kleiner zijn dan 0,04.

Specificatie [2]

Op basis van de resolutie, die vereist is om kaartbeelden te genereren die niet door de meeton-nauwkeurigheid zijn vervormd, is een onnauwkeurigheid van 0,2 pH-eenheden acceptabel.

2.4. t-toets

Voor de t-toets is uit de pH-verschillen ("in situ" versus laboratorium) een gemiddeld verschil bepaald. Omdat de verschillen zowel positief als negatief kunnen zijn kan het gemiddelde verschil dicht bij nul liggen als de te vergelijken methoden goed vergelijkbaar zijn. Voor het vast stellen van de vergelijkbaarheid van methoden is het in zo'n geval nodig ook de standaarddeviatie in het verschil te beoordelen.

3. RESULTATEN

3.1. Verschillen tussen pH-meters

Omdat de apparaten niet in een apart vergelijkingsonderzoek zijn vergeleken moet een indruk van de vergelijkbaarheid worden ontwikkeld uit de resultaten van feitelijke metingen. De "in situ"-metingen van de pH zijn in de loop der jaren met apparaten van drie fabrieksmerken verricht. Voor de vergelijking van de gehele verzameling van "in situ"-metingen met de pH-metingen in het laboratorium moet worden bepaald of de resultaten van de pH-metingen "in situ" van de drie verschillende meetapparaten tot één verzameling mogen worden gerekend.

Voor dit onderzoek zijn allereerst per meetapparaat de lokaties waar metingen zijn verricht in een kaart afgebeeld. De kaartjes voor de pH-meter van Martek, Preussag en WTW zijn in bijlage 2 samengevoegd. De kaartjes laten zien dat voor de pH-meters van Martek en WTW metingen van bijna alle putten van het LMG ter beschikking zijn. Voor de pH-meter van Preussag zijn daarentegen resultaten van een beperkter aantal lokaties in vooral Drenthe, Noord-Holland en Friesland beschikbaar. Om een vergelijking mogelijk te maken zijn voor de pH-meters van Martek en WTW lokaties geselecteerd waar ook resultaten van metingen met de Preussag-apparatuur beschikbaar zijn. Om de bijdrage aan de variatie ten gevolge van het verschil in meettijdspit zo klein mogelijk te houden zijn de gegevens van een zo kort mogelijke periode van 1989 tot en met 1991 (Martek 1989, Preussag 1991 en WTW 1990) geselecteerd.

Op de geselecteerde resultaten van pH-metingen in het veld na 5 minuten is een variantie-analyse uitgevoerd. De onafhankelijke variabele is het meetinstrument terwijl de gemeten pH de afhankelijkke variabele is. Alvorens de variantie-analyse uit te voeren, is met de toets van Bartlett nagegaan of wordt voldaan aan de vooronderstelling van homogeniteit van variantie. De resultaten van de homogeniteitstoetsen zijn gepresenteerd in Tabel 2.

Tabel 2: Resultaten van homogeniteitsonderzoek standaardafwijkingen

Variabele	Bartlett Chi-sqr	df	p-level
pH_5	1,37	2	0,51

df: degree of freedom; p-level: waarschijnlijkheid van de realisatie onder de nul-hypothese

Omdat het "p-level" uit Tabel 2 tussen de 0,05 en 0,95 ligt en daarom geen kritische waarde overschrijdt wordt de nul-hypothese van de homogeniteit van de varianties niet verworpen.

De resultaten van de variantie-analyse zijn opgenomen in Tabel 3.

Tabel 3: Resultaten variantie-analyse

Effect	df Effect	MS Effect	df Error	MS Error	F	p-level
pH-meter	2	2,384	380	0,69	3,46	0,03

MS: mean square

Omdat de berekende F-waarde (3,46) groter is dan de kritische waarde (3,02) verschillen de resultaten van de pH-meters significant ($P > 0,95$) van elkaar.

De berekende gemiddelden en standaarddeviaties zijn in Tabel 4 samengevat.

Tabel 4: Gemiddelden en standaarddeviaties van metingen "in situ" na 5 minuten met de verschillende pH-meters

pH-meters	gemiddelden	standaard-deviatie	N
Martek	6,36	0,78	138
Preussag	6,61	0,86	130
WTW	6,56	0,85	115
Totaal	6,51	0,84	383

Het grootste verschil tussen de gemiddelden van de pH-meters bedraagt 0,25 pH-eenheden. Dit verschil omvat ook een pH-verschil ten gevolge van de vergelijking van pH-meters aan de hand van metingen in verschillende jaren. Omdat het grootste verschil tussen de gemiddelden van de "in situ"-metingen weinig groter is dan de maximaal toegestane onnauwkeurigheid van 0,2 pH-eenheden en ook al een verschil ten gevolge van metingen in verschillende jaren omvat, wordt het verschil van 0,25-eenheden niet relevant geacht.

3.2. Vergelijking "in situ"-pH-meting en pH-meting in het laboratorium

Voor de vergelijking van de "in situ"-pH-meting en de pH-meting in het laboratorium zijn voor verschillende situaties gemiddelde verschillen berekend. Een gemiddeld verschil is vastgesteld voor:

- i) de "in situ" pH-meting, die na 1 en na 5 minuten is afgelezen (hierna afgekort met pH_1-pH_5);
- ii) de "in situ"-pH-meting afgelezen na 1 minuut en de pH-meting in het laboratorium (pH_1-pH_L) en
- iii) voor de "in situ"-pH-meting afgelezen na 5 minuten en de pH-meting in het laboratorium (pH_5-pH_L).

Verder zijn de bijbehorende standaarddeviaties in de verschillen berekend. Deze standaarddeviaties zijn aangeduid met $s(\text{pH}_1\text{-pH}_5)$, $s(\text{pH}_1\text{-pH}_L)$ en $s(\text{pH}_5\text{-pH}_L)$.

De verschillen en bijbehorende standaarddeviaties zijn gedifferentieerd naar de jaren 1989, 1990, 1991 en 1992.

Met de t-toets is voor ieder jaar bepaald of het verschil tussen gemiddelden significant van nul afwijkt. De resultaten zijn opgenomen in Tabel 5.

Tabel 5: resultaten van de t-toetsen op verschillen tussen pH-metingen.

1989	Δ	s_{Δ}	N	t	p-level
pH_1-pH_5	0,1029	0,2686	525	8,779	0,00
pH_1-pH_L	-0,018	0,547	520	-0,7567	0,45
pH_5-pH_L	-0,1199	0,462	510	-5,920	0,00
1990					
pH_1-pH_5	0,00333	0,121	501	0,6187	0,53
pH_1-pH_L	-0,00904	0,59	636	-0,74312	0,67
pH_5-pH_L	0,013	0,573	501	0,5024	0,62
1991					
pH_1-pH_5	-	-	-	-	-
pH_1-pH_L	-	-	-	-	-
pH_5-pH_L	0,00853	0,388	594	0,536	0,59
1992					
pH_1-pH_5	-	-	-	-	-
pH_1-pH_L	-	-	-	-	-
pH_5-pH_L	0,00476	0,397	867	0,3969	0,77

Uit Tabel 5 blijkt dat:

- voor alleen 1989 wordt gevonden dat pH_1-pH_5 en pH_5-pH_L significant (tweezijdig; $P=0,95$) van nul verschillen. De t-waarden voor alle overige verschillen zijn geringer door kleinere verschillen tussen gemiddelden en/of grotere standaarddeviaties.
- In 1989 is pH_1-pH_5 van de dezelfde grootte als pH_5-pH_L. De bijbehorende standaarddeviatie $s(\text{pH}_1\text{-pH}_5)$ is echter tweemaal kleiner dan de $s(\text{pH}_5\text{-pH}_L)$.
- In 1990 zijn de verschillen gemiddeld circa 15 maal kleiner dan in 1989. Opvallend is dat in 1990 pH_1-pH_5 een factor 30 kleiner is dan in 1989. In 1990 zijn de standaarddeviaties op ongeveer hetzelfde niveau als in 1989. Het meest markant is dat in 1990 $s(\text{pH}_5\text{-pH}_L)$ circa 5 maal groter is dan $s(\text{pH}_1\text{-pH}_5)$. Een oorzaak voor de vermindering van het verschil pH_1-pH_5 en $s(\text{pH}_1\text{-pH}_5)$ in 1990 zou het in gebruik nemen van de Preussag en een verbeterd gebruik en beheer van de apparaat kunnen zijn. De Martek die in 1989 is gebruikt heeft een langere insteltijd dan de Preussag.
- De resultaten voor pH_5-pH_L in 1991 en 1992 zijn globaal hetzelfde als voor 1990. Uit de resultaten voor de verschillende jaren is afgeleid dat pH_1-pH_5 van dezelfde grootte is als pH_5-pH_L.

Het verschil $\text{pH}_5\text{-pH}_L$ neemt in de periode 1990-1992 steeds verder af.
De standaarddeviatie $s(\text{pH}_1\text{-pH}_5)$ in 1989 en 1990 daarentegen is steeds kleiner dan de $s(\text{pH}_1\text{-pH}_L)$ en $s(\text{pH}_5\text{-pH}_L)$.

Voor het onderzoek van de samenhang van de verschillen tussen de "in situ" en in het laboratorium gemeten pH met het pH-niveau zijn voor de periode 1989 tot en met 1992 scatterdiagrammen gemaakt van $\text{pH}_1\text{-pH}_5$, $\text{pH}_1\text{-pH}_L$ en $\text{pH}_5\text{-pH}_L$ tegen pH_5 . De diagrammen zijn weergegeven in bijlage 3. Een regressielijn is voor ieder scatterdiagram berekend.

In 1990 valt de geringe spreiding in $\text{pH}_1\text{-pH}_5$ voor de "in situ"-metingen op. Na dit jaar werd gestopt met de meting van de "in situ"-pH-meting na 1 minuut.

Voor $\text{pH}_1\text{-pH}_L$ en $\text{pH}_5\text{-pH}_L$ valt op dat grotere verschillen vooral worden gevonden in het pH-traject van 4 tot 7.

Om een beter beeld te verkrijgen van positieve en negatieve verschillen $\text{pH}_1\text{-pH}_5$, $\text{pH}_1\text{-pH}_L$ en $\text{pH}_5\text{-pH}_L$ ten opzichte van de specificatie (zie 2.3) zijn de verschillen gesorteerd en tegen de fractie van het totaal aantal metingen uitgezet. Tevens zijn de specificatiegrenzen van de onnauwkeurigheid van de pH weergegeven. De afbeeldingen zijn gegeven in bijlage 4.

Uit de diagrammen blijkt dat vooral in 1989 de prestaties van de metingen te gering zijn. De verschillen $\text{pH}_1\text{-pH}_L$ en $\text{pH}_5\text{-pH}_L$ liggen voor een groot deel buiten de grenzen van -0,2 en 0,2 pH-eenheden. In 1990 verbetert het beeld drastisch. Zoals te verwachten viel op grond van de resultaten in Tabel 5 zijn de verschillen $\text{pH}_1\text{-pH}_5$ in 1990 voor een groot deel binnen de specificatiegrenzen.

In 1991 en 1992 verbetert het beeld voor $\text{pH}_5\text{-pH}_L$ nog maar zeer weinig.

De percentages verschillen $|\text{pH}_5\text{-pH}_L| > 0,2$ zijn opgenomen in Tabel 6.

Tabel 6: Percentage verschillen $|\text{pH}_5\text{-pH}_L| > 0,2$

jaar	percentage	aantal waarnemingen
1989	56	520
1990	41	500
1991	38	528
1992	36	718

vanaf 1989 tot en met 1990 neemt het percentage verschillen van groter dan 0,2 pH-eenheden fors af. Daarna blijft het percentage rond hetzelfde niveau.

3.3. Oorzaken

De voorgaande waargenomen vermindering in de tijd van de verschillen wordt verklaard door toepassing van steeds betere apparatuur, beter gebruik van de apparatuur en verscherpte kwaliteitscontrole van de pH-metingen "in situ". Doordat $\text{pH}_5\text{-pH}_L$ -verschillen met de jaren geringer worden en standaarddeviaties globaal op hetzelfde niveau blijven is het aannemelijk dat de verbetering vooral tot stand is gekomen door regelmatige calibratie waardoor de systematische verschillen geringer worden. De metingen zelf zijn naar alle waarschijnlijkheid altijd correct uitgevoerd. Het valt dan ook niet te verwachten dat de standaarddeviaties nog veel zullen

verbeteren.

Om de $|\text{pH}_5 - \text{pH}_L| > 0,2$ in verband te brengen met de grondwatersamenstelling zijn de bijbehorende lokaties opgezocht en voor de verschillende jaren in de kaart weergegeven. De kaartjes zijn opgenomen in bijlage 5. Uit de kaartjes blijkt dat verschillen groter dan 0,2 pH-eenheden niet telkens in dezelfde putten worden gevonden. Bovendien worden verschillen van groter dan 0,2 pH-eenheden in putten gevonden waar nadien verschillen van kleiner dan -0,2 pH-eenheden worden gevonden. Eenzelfde variërend beeld wordt gevonden bij een drempelwaarde van $|\text{pH}_5 - \text{pH}_L| > 1,0$. Uiteraard is het aantal putten bij deze drempelwaarde wel kleiner. De bevindingen doen vermoeden dat $\text{pH}_5 - \text{pH}_L$ niet alleen door de grondwatersamenstelling wordt bepaald. Op grond van het beschikbare bestand is niet éénduidig vast te stellen aan gee

Verder is met variantie-analyse onderzocht of $\text{pH}_5 - \text{pH}_L$ -verschillen samenhangen met de put en het filter van waaruit is bemonsterd. De resultaten van de variantie-analyse zijn in Tabel 7 verzameld.

Tabel 7: resultaten variantie-analyse van pH -veranderingen en peilputten

Effect	df Effect	MS Effect	df Error	MS Error	F	p-level
put	264	0,412	1888	0,17	2,41	< 0,001
put-filter	329	0,229	1888	0,17	1,34	< 0,001

Uit de analyse is gevonden dat, in tegenstelling tot hetgeen uit de kaartjes bleek, pH -verschillen toch significant met de lokatie (peilbuis) en filterdiepte samenhangen. De tegenstelling met de kaartjes ontstaat doordat in de variantie-analyse niet een beperkt deel maar alle beschikbare gegevens worden gebruikt.

Nadere informatie over de samenhang van de veranderingen met de grondwaterkwaliteit kan worden verkregen door de grotere pH -verschillen te correleren met de verandering in chemische samenstelling. De verandering in de chemische samenstelling kan echter niet uit metingen worden afgeleid. Om toch enig inzicht te verkrijgen, zijn pH -verschillen gecorreleerd met de concentraties die in het laboratorium zijn gemeten (de chemische samenstelling was dus al veranderd!). Correlatiecoëfficiënten zijn berekend. Correlaties groter dan 0,15 zijn in Tabel 8 vermeld.

Tabel 8: Correlaties (> 0,15) tussen componenten en verschillen $|\text{pH}_5 - \text{pH}_L| > 0,2$

Component	correlatie-coëfficiënt	betrouwbaarheidsinterval (P=0,95)	aantal waarnemingen
ijzer	0,217	0,18 - 0,26	2267
pH _L	-0,467	-0,50 - -0,44	2267
HCO ₃ ⁻	-0,266	-0,30 - -0,23	2267

Correlaties groter dan 0,15 blijken te bestaan met ijzer, de pH in het laboratorium en waterstofcarbonaat.

Deze correlaties wijzen erop dat pH-verschillen samenhangen met de chemische samenstelling van het grondwater na de feitelijke bemonstering. De relatief hoge correlatie voor de meting van de pH in het laboratorium pH_L berust op het lineaire verband met het verschil pH₅-pH_L.

4. DISCUSSIE

Een belangrijke foutenbron bij de meting van de pH is het keramische diafragma van de referentie-elektrode. Bij pH-metingen "in situ" in een filter van een grondwatermeetpunt kan een dergelijk diafragma nogal gemakkelijk verontreinigen. De WTW-meter die vanaf 1991 in het LMG voor de meting van de pH wordt gebruikt is echter uitgerust met een speciale referentie-elektrode. De referentie-elektrode staat door drukbestendige polymere gel met kaliumchloride en een open diafragma in contact met de vloeistof waarvan de pH moet worden gemeten. Het gel kan op de duur verontreinigd raken. Dit beïnvloedt de asymmetrie-potentiaal. De microprocessor van de pH-meter controleert onder andere of de asymmetriepotentiaal binnen vooraf bepaalde grenzen blijft. De elektrode moet worden vervangen als de asymmetriepotentiaal te groot wordt. Zodoende wordt voorkomen dat verontreiniging van het gel een te grote onnauwkeurigheid veroorzaakt. De pH-meting is temperatuurafhankelijk. De steilheid van de elektrode en ook de pH van de buffers voor het kalibreren van de elektrode zijn temperatuur afhankelijk. De WTW-meter compenseert voor de temperatuur waarbij de apparatuur wordt geïjst. De pH wordt gemeten bij de temperatuur die bij de feitelijke meting heerst. De ter plaatse gemeten temperatuur moet daarbij worden gerapporteerd. Doorgaans is de temperatuur van grondwater 10 °C en de variatie daarin gering. Hierdoor is de pH die in het LMG op de diverse plaatsen wordt gemeten qua temperatuur-correctie goed vergelijkbaar.

De pH-metingen "in-situ" zijn in 1992 in alle peilputten van het LMG uitgevoerd. Hierdoor kan pas vanaf 1992 de pH-meting "in situ" in de plaats van de pH-meting in het laboratorium worden gebruikt.

Uit de vergelijking blijkt dat de "in situ" gemeten pH afwijkt van de pH die in het laboratorium is gemeten. Het is niet vast te stellen of afwijkingen worden veroorzaakt door onnauwkeurigheden in de "in situ" gemeten pH of de meting van de pH in het laboratorium, of door verandering van de chemische samenstelling van het monster.

Het is aannemelijk dat de "in situ" gemeten waarden het meest representatief (nauwkeurigst) zijn omdat door veranderingen in de chemische samenstelling al in korte tijd na de bemonstering pH-veranderingen optreden. Een aanwijzing dat pH-veranderingen worden veroorzaakt door veranderingen in de chemische samenstelling van het grondwater is dat pH-verschillen, zij het in geringe

mate, samenhang vertonen met de concentratie van componenten die pH-veranderingen kunnen veroorzaken. De per jaar wisselende, geografische patronen van putten met verschillen van groter dan 0,2 of 1,0 pH-eenheden doen vermoeden dat pH-verschillen niet uitsluitend samenhangen met de chemische samenstelling van de monsters. Uit de statistische analyse van alle beschikbare pH-verschillen wordt echter een significante samenhang met de lokatie en filterdiepte gevonden, zodat een samenhang met de chemische samenstelling duidelijker blijkt.

Ook de instelling van de apparatuur en apparaatbeheer kan een belangrijke factor zijn. Vermoedelijk is instabiliteit van monsters echter belangrijker dan verschillen in de methode voor de pH-meting "in situ" en in het laboratorium.

Verschillen in de pH-meting "in situ" en in het laboratorium kunnen door samenhang met de chemische samenstelling afhangen van de tijd tussen de bemonstering en de analyse in het laboratorium en de zuurstofconcentratie in het monster. Deze aspecten konden niet worden onderzocht, omdat het tijdstip van analyse geen attribuut in het bestand van het LMG is en van de zuurstof-bepaling "in situ" nog weinig gegevens beschikbaar zijn. Bovendien is de zuurstofbepaling "in situ" nog niet geëvalueerd. Tussen de resultaten van de meting van de pH in het veld en in het laboratorium is in 1992 gevonden dat 31% van de verschillen groter is dan 0,2 of -0,2 pH-eenheden. Op grond hiervan is besloten dat de pH-meting in het laboratorium onvoldoende vergelijkbaar is met de pH-meting in het veld.

5. CONCLUSIE

Uit de vergelijking van resultaten van de "in situ" gemeten pH en pH gemeten in het laboratorium blijkt dat in 35 tot 40% van de gevallen een verschil wordt gevonden dat groter is dan de specificatie voor de onnauwkeurigheid van de pH-meting van 0,2 pH-eenheden. Op grond hiervan wordt geconcludeerd dat de vergelijkbaarheid onvoldoende is.

6. AANBEVELINGEN

Omdat verwacht moet worden dat de metingen van de pH in het veld het meest representatief (nauwkeurigst) zijn is het reeds eerder genomen besluit om de pH nog uitsluitend in het veld te meten gerechtvaardigd.

Omdat het plausibel is dat de pH-meting "in situ" vanaf 1990 nauwkeuriger is dan de meting in het laboratorium moet in het gegevensbestand van het LMG de "in situ" pH gemeten als primair meetgegeven worden aangeduid.

Vanaf 1992 is de pH "in situ" in alle peilputten van het LMG gemeten. Hierdoor zijn resultaten van pH-meting "in situ" pas vanaf 1992 voor studies bruikbaar. In het bestand van het LMG moet dit als zodanig herkenbaar zijn.

Uit de vergelijking in 1990 blijkt dat tussen pH₁ en pH₅ weinig verschil bestaat. Om een nauwkeurige meting van de pH te verzekeren, is besloten om na 5 minuten de pH-meter af te lezen. Gelet op het geringe verschil tussen pH₁ en pH₅ in 1990 zou kunnen worden volstaan met een kortere wachttijd in het traject van 1 tot 5 minuten.

Voor de borging van de kwaliteit van de "in situ"-meting van de pH is het nodig om prestatiekenmerken te bepalen en om per project vast te stellen welke nauwkeurigheid is vereist. Een goed uitgangspunt hiervoor zou het Concept Accreditatie-programma "Wet Bodembescherming" kunnen zijn [7].

7. LITERATUUR

- 1 Benjamin MM & Leckie JO, Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxyde, J. Colloid Interf. Sc.: 79(1) 209-221 (1982).
- 2 Boumans LJM, mondelinge mededeling, RIVM, Bilthoven, oktober 1994
- 3 Ing. LFL Gast, RIVM, SOP LBG/001/01, *Monsterneming van grondwater uit de peilbuizen van LMG-meetpunten (Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit)*. Bilthoven, RIVM, 1992, 7 pp.
- 4 Ing. LFL Gast, RIVM, SOP LBG/418/00, *Bepalen van de stijghoogte van grondwater in een peilbuis*. Bilthoven, RIVM, 1992, 2 pp.
- 5 Ing. LFL Gast, RIVM, SOP LBG/551/00, *Gebruik van de WTW pH 196 en de WTW pH 196 T voor het (in situ) meten van pH (Eh) en temperatuur in (peilbuizen in grond-) water*. Bilthoven, RIVM, 1993, 6 pp.
- 6 Bepaling van de pH van water, S.O.P.nr. LAC/048, AA Hoegee-Wehmann, RIVM, Bilthoven.
- 7 NKO/STERIN/STERLAB, Concept Accreditatie-programma "Wet Bodembescherming", juni p53-54 (1994)

BIJLAGE 1

Data-sheet uit Concept Accreditatieprogramma Wet Bodembescherming

I.X.Bepaling van pH.

I.X 1.1 Grondwater

De pH wordt gemeten met een elektronische voltmeter met hoge ingangsweerstand die tevens een pH-schaal bezit. De cel waarvan de bronspanning wordt bepaald bestaat uit een indicatie-elektrode, het monster of de standaardoplossing en een referentie-elektrode. De indicatie-elektrode is de glaselektrode. Als referentie-elektrode dient in verreweg de meeste gevallen de "verzadigde" kalomel-elektrode, gevuld met een geconcentreerde kaliumchloride-oplossing.

I.X.1.2. Grond

Luchtdroge grond wordt geëxtraheerd met water in een verhouding van 1 : 5. Daarbij gaan de elektrolyten in oplossing. De meting is verder gelijk aan grondwater.

I.X.2.Performancesheet: pH bepaling

	Grondwater	Grond
WERKWIJZE		
Monsterneming	NEN 5744, o-NEN 5861	NEN 5742 en o-NEN 5861
Bewaarcondities	n.v.t.	n.v.t.
Bewaartermijn	3 dagen	n.v.t.
Monstervoorbehandeling		NEN 5751
Bewaarcondities		
Bewaartermijn		
Verrichting	NEN 6411	NEN 5750
in meervoud	n.v.t.	n.v.t.
1e LIJNSCONTROLE		
Aantoonbaarheidsgrens	n.v.t.	n.v.t.
Blanco eis	n.v.t.	< 0,2 mS/m en pH > 5,6
Controlemonster	tussen pH 6 en pH 8	zie controlemonster water
Terugvinding		
n.v.t.		
Herhaalbaarheid eis	< 0,04	pH < 7,00 < 0,15 7,00 < pH < 7,50 < 0,20 7,50 < pH < 8,00 < 0,30 pH > 8,00 < 0,40
Binnen-laboratorium reproduceerbaarheid eis	< 0,04	pH < 7,00 < 0,15 7,00 < pH < 7,50 < 0,20 7,50 < pH < 8,00 < 0,30 pH > 8,00 < 0,40
Aanvullende kwaliteitsborgingspunten		
proc.interne stand.	n.v.t.	n.v.t.
confirmatie	n.v.t.	n.v.t.
Specifieke aandachtspunten		
Dagelijkse ijking		

2e LIJNSCONTROLE

Grond

Concentratie bereik van analyten in het monster : tussen pH 4 en pH 9

Grondwater

Concentratie bereik van analyten in het monster : tussen pH 4 en pH 9

3 LIJNSCONTROLE

Ringonderzoeken

Rapportagegrens ringonderzoek : n.v.t.

Concentratiebereik van de monsters : n.v.t.

Water : RIZA en ander voor ringonderzoek gecertificeerde

instelling.

Grond : RIZA, SETOC, ISE of ander voor ringonderzoek gecertificeerde instelling.

Referentiematerialen

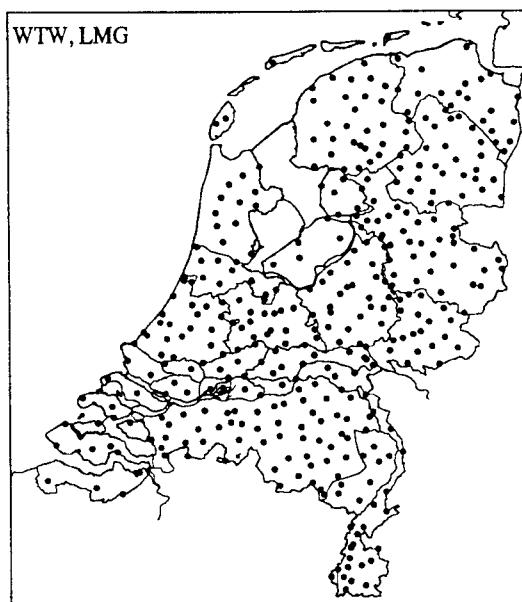
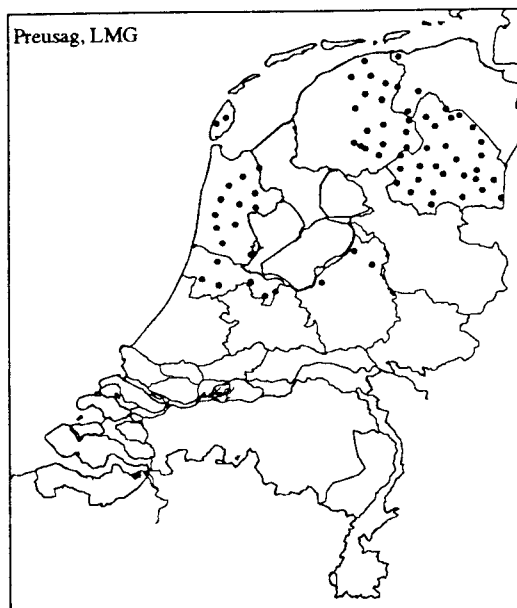
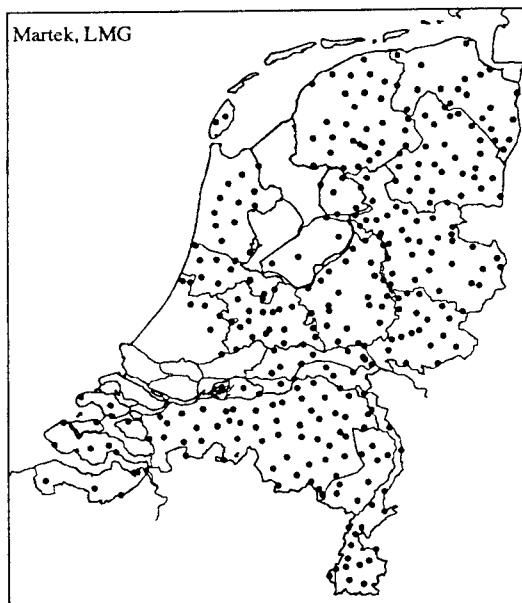
Concentratie van de monsters : n.v.t.

Matrix grond : zand, klei, veen of mengsel van deze grondsoorten

Grond/watermonsters van : Bureau Communautaire de Reference (BCR), National Bureau of Standards (NBS), National Institute of Standards and Technology (NIST). Gecertificeerde materialen, welke met de in de performancesheet beschreven verrichting zijn bepaald

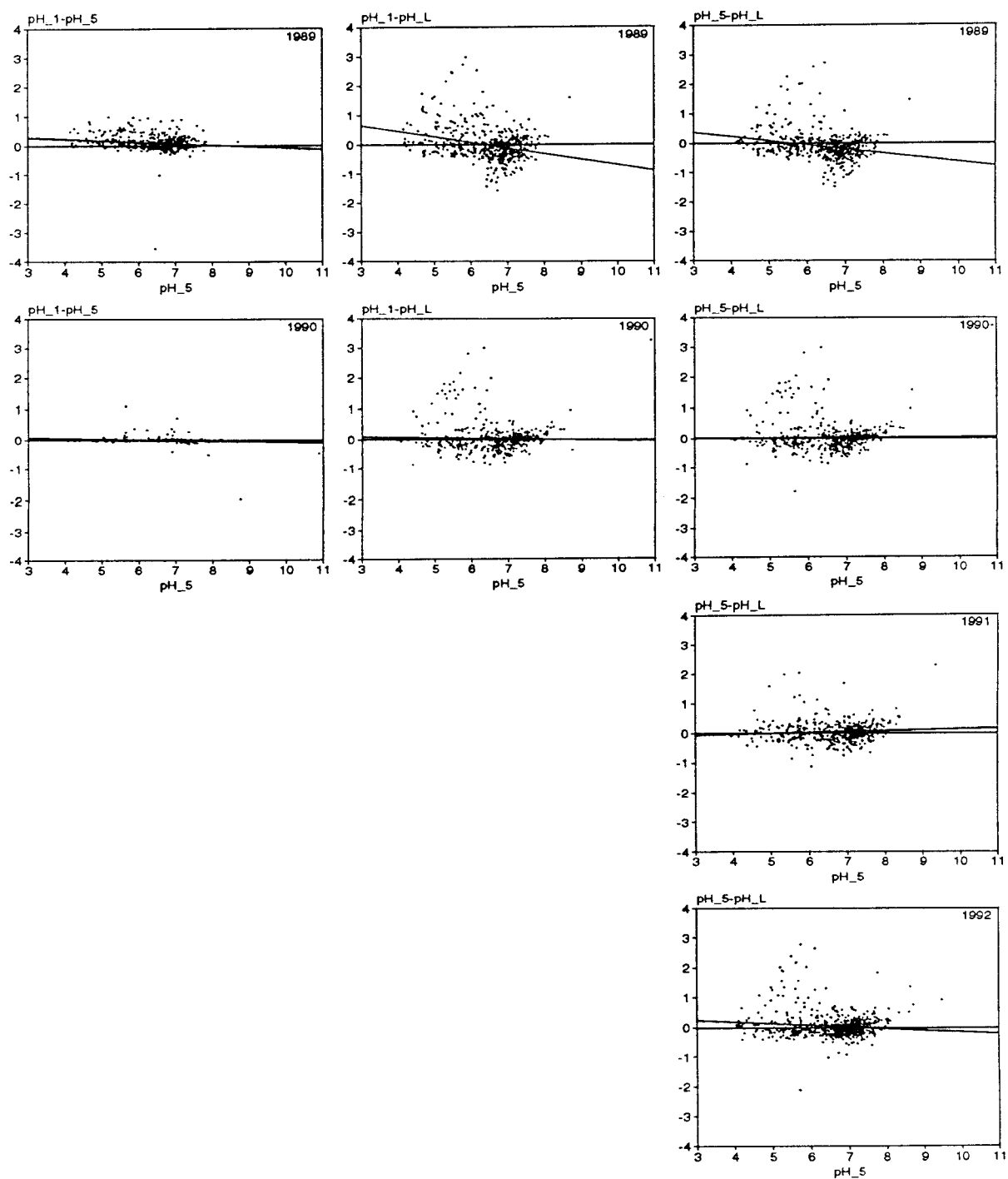
BIJLAGE 2

Lokaties in Nederland waar de pH is gemeten met meter van Martek, Preussag en WTW.



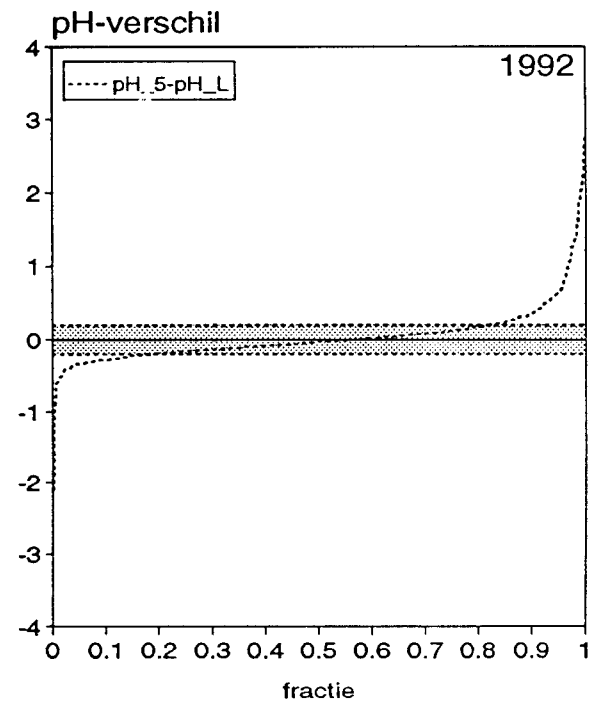
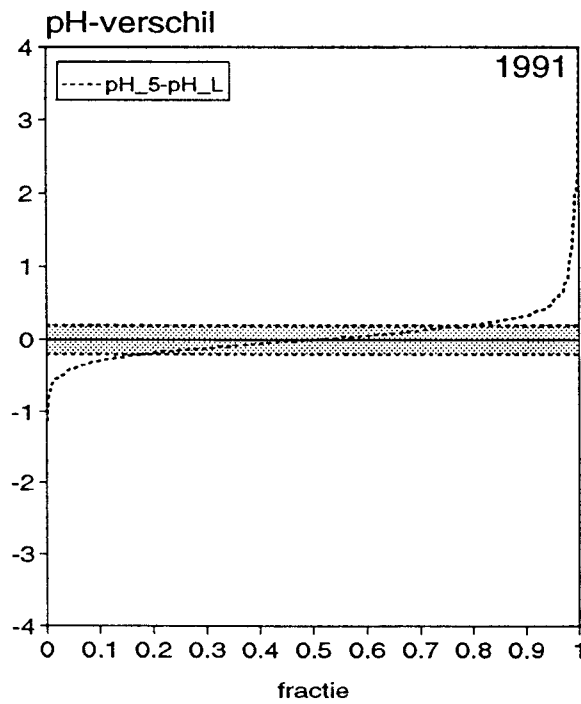
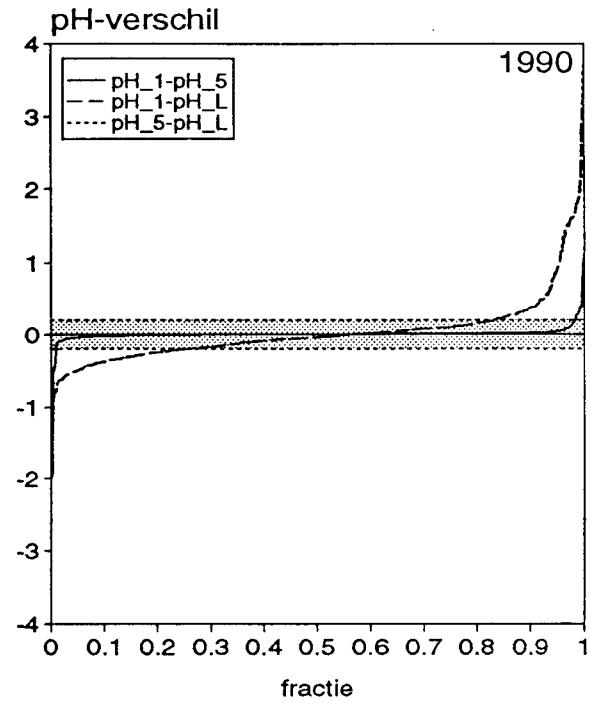
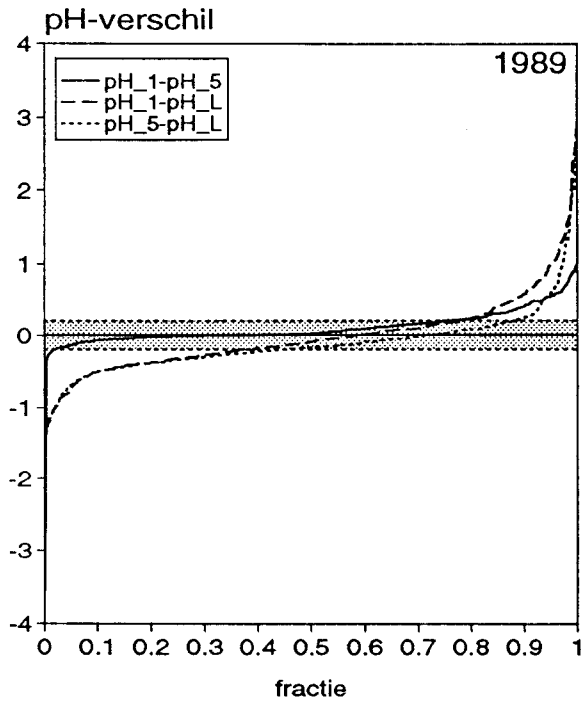
BIJLAGE 3

Scatterdiagrammen pH₁-pH₅, pH₁-pH_L, pH₅-pH_L tegen pH₅ periode 1989 tot en met 1992.



BIJLAGE 4

Gesorteerde verschillen als fractie van het totaal aantal metingen.



BIJLAGE 5

Geografische ligging van putten met verschillen $\text{pH}_5\text{-pH}_L$ groter dan 0,2 voor de periode 1989 tot en met 1992.

