

HOGE KOSTEN NIET LANGER EEN STRUIKELBLOK

Online drinkwater-monitoring met een UV-sonde

De UV-absorptie van water bij 254 nanometer wordt vaak gebruikt als maatstaf voor de aanwezigheid van organische stoffen. Door het gehele spectrum aan zichtbaar en UV-licht te analyseren kan echter heel veel extra informatie worden verkregen. Tot enkele jaren geleden was dit alleen mogelijk met dure apparatuur die niet geschikt was voor gebruik buiten een laboratorium. Nu de eerste online sensoren op de markt zijn verschenen, is het tijd om de mogelijkheden van dergelijke instrumenten te bepalen.

Reeds enkele jaren is er een draagbare, waterdichte UV-sonde op de markt. Dit instrument kan worden gebruikt om in-situ en in real-time UV-spectra op te nemen in vloeistoffen. Uit deze 'fingerprint'-spectra is vervolgens een aantal specifieke parameters af te leiden. Dergelijke instrumenten worden al op veel locaties gebruikt voor de monitoring van rwzi-influent, rivierwaterkwaliteit en het effluent van industriële processen in bijvoorbeeld de papierindustrie. Voor de bewaking van drinkwater en de bronnen voor drinkwaterproductie is echter nog nauwelijks ervaring opgedaan met dit instrument. Daarom testte Kiwa Water Research binnen het bedrijfstakonderzoek een UV-probe voor toepassing in de drinkwaterbereiding.

Het instrument

Voor de evaluatie werd de Spectrolyser (zie foto) van een Oostenrijks bedrijf geselecteerd, omdat deze UV-sonde momenteel het meest verkocht wordt en reeds in een groot aantal toepassingen wordt ingezet. Het is een spectrofotometer die het absorptiespectrum van een watermonster registreert in het golflengtebereik van 200 tot 750 nm.

De 'fingerprint' wordt gebruikt voor de karakterisering van het bemonsterde water. Op basis hiervan kan een alarmering plaatsvinden als veranderingen plaatsvinden in de samenstelling. Elke meetcyclus duurt 45 seconden, wat een hoge meetfrequentie en daarmee snelle alarmering mogelijk maakt. Daarnaast kan uit deze 'fingerprint' ook de troebelheid, nitraatconcentratie, UV₂₅₄, TOC en DOC worden berekend.

Het instrument gebruikt een 'dual-beam' configuratie, waarbij één lichtbundel door het monster wordt geleid en de andere

als interne referentie wordt gebruikt. Hiermee wordt lange stabiliteit van het meetsignaal bereikt, zodat een lage calibratiefrequentie nodig is. Het apparaat is waterdicht en bruikbaar tot een diepte van tien meter. Het instrument krijgt zijn aansturing via een standaard PC, maar kan ook als 'stand alone'-systeem worden gebruikt. In dat laatste geval worden de vergaarde data opgeslagen in het interne geheugen van de sonde.

De gevoeligheid van de sonde voor UV-absorberende organische componenten in het water wordt bepaald door de lengte van het meetcompartiment. Instrumenten met verschillende weglengtes zijn verkrijgbaar. Voor het onderzoek naar drinkwaterapplicaties is de meest gevoelige versie gebruikt, voorzien van een meetcel met een lengte van 100 mm. Voor toepassingen in water met een hoge lading opgeloste organische stof en/of hoge troebelheid is het gebruik van een minder gevoelig instrument met een kortere weglengte vereist.

Aanpak

De UV-sonde is onder uiteenlopende condities getest. Zowel in het laboratorium als op locatie werd het vermogen van het instrument bepaald om veranderingen in waterkwaliteit te meten en de aanwezigheid van (specifieke) verontreinigingen in (drink)water aan te tonen. Daarnaast werden de prestaties vergeleken met een laboratoriumspectrofotometer en met operationele troebelheidsmeters op locatie.

Offline gebruik

In eerste instantie is een aantal korte proeven uitgevoerd, waarbij het instrument werd ingezet als conventionele, offline UV-



De geteste UV-sonde.

spectrofotometer. Om de precisie van de meetgegevens te verifiëren, werd een watermonster zowel met de UV-sonde als met een spectrofotometer in het laboratorium gemeten. Dit leverde identieke resultaten op. Vervolgens werd een kalibratiecurve voor nitraat opgenomen. Deze laat zien dat de respons, zoals het hoort, lineair is binnen het meetbereik dat de fabrikant aangeeft. Aan de curve is ook te zien dat de door de leverancier meegeleverde kalibratie niet geschikt is voor kwantitatieve metingen. Deze 'global calibration' is een softwareapplicatie op basis van het gemiddelde van honderden watermonsters. Deze methode is niet geschikt voor accurate metingen. Om kwantitatieve metingen mogelijk te maken, is eerst een kalibratie voor het watertype op de meetlocatie nodig. Deze eis voor een lokale kalibratie geldt voor alle specifieke parameters die met de UV-sonde gemeten kunnen worden.

Het vermogen van het instrument om organische stoffen in drinkwater te detecteren en identificeren werd onderzocht door specifieke stoffen te doseren aan watermonsters en deze te meten. Dit liet zien dat stoffen met een hoog absorberend vermogen voor UV-licht te detecteren zijn tot op µg/l-

niveau (tabel 1). Naarmate de UV-absorptie van stoffen afneemt, stijgt de detectielimiet. Stoffen zonder sterk UV-absorberende structurelementen kunnen pas op g/l-niveau worden gedetecteerd. Omdat geen scheiding van componenten plaatsvindt, maar een superpositie van spectra van alle in het water aanwezige stoffen wordt gemeten, is het alleen mogelijk verandering waar te nemen en niet om stoffen eenduidig te identificeren op basis van een UV-spectrum.

Tabel 1: Detectielimieten voor specifieke organische stoffen in drinkwater (in mg/l).

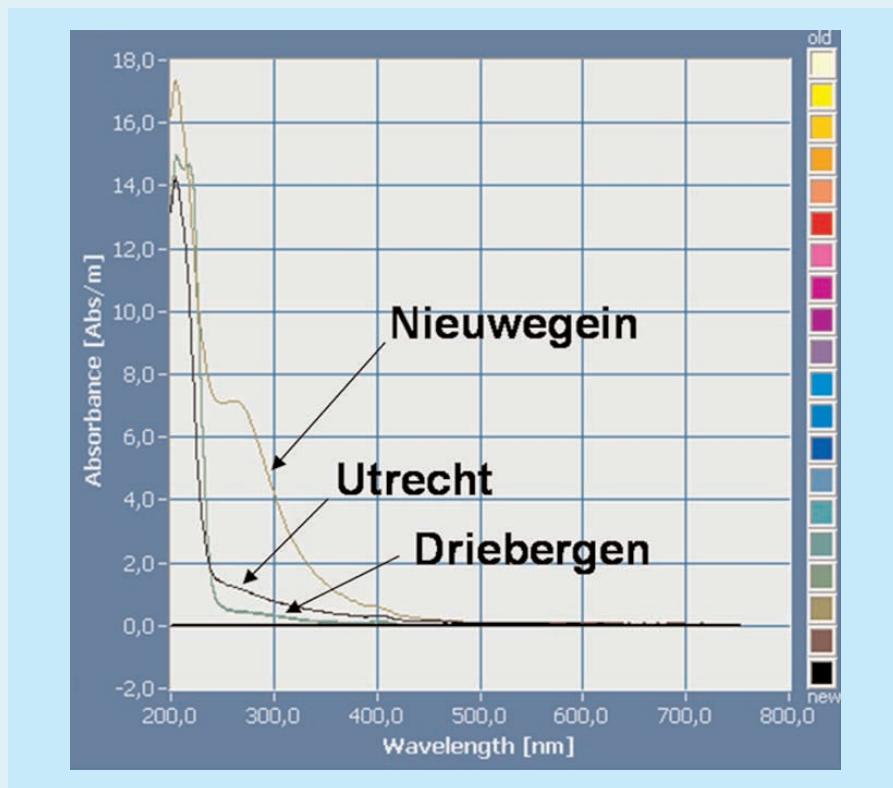
| | |
|-----------------|-------|
| linuron | 0.001 |
| isoproturon | 0.05 |
| benzeen | 0.05 |
| aldicarb | 0.1 |
| mevinphos | 0.1 |
| oxamyl | 0.1 |
| methamidophos | 1 |
| azinthos-methyl | 10 |

Een mooie illustratie van het vermogen van UV-spectrometrie om verschillen in water te meten en dus veranderingen weer te geven, was een kleine test met drinkwater van verschillende locaties. Bij het meten van de 'fingerprint' van water uit Driebergen, Utrecht en Nieuwegein is duidelijk verschil te zien (afbeelding 1), wat met name het gevolg is van verschillen in de concentraties humeuze stoffen in het water.

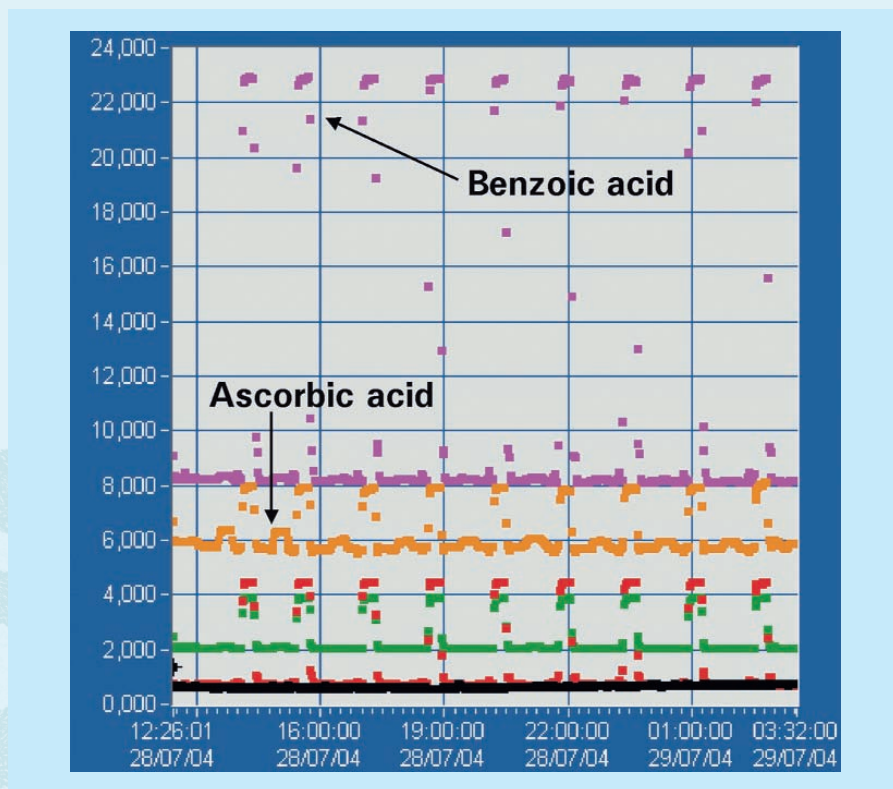
Online gebruik

Na de laboratoriumtesten is de UV-probe voor drie verschillende watertypes als online monitor ingezet. Drinkwater in Nieuwegein, voorgezuiverd water van waterwinstation Cornelis Biemond (Nieuwegein) en Lekkanaal-water werden ieder gedurende één tot twee maanden gemonitord. Bij de monitoring van het drinkwater bleek dat de variatie in de gemeten parameters door ruis in het meetsignaal verwaarloosbaar klein is. Om te controleren dat dit niet het gevolg is van ongevoeligheid van de sonde en om de reproduceerbaarheid van het meetsignaal te verifiëren, werd herhaaldelijk een bekende concentratie van afwisselend vitamine C en benzoëzuur aan het water toegediend. Deze addities werden duidelijk waargenomen (afbeelding 2); bij een concentratie van 0.2 mg/l vitamine C bleek de standaardafwijking in de gemeten absorptie minder dan één procent te zijn.

Identieke resultaten werden behaald tijdens de monitoring van het voorgezuiverde water, waarbij wel langzame fluctuaties in bijvoorbeeld UV₂₅₄ en DOC werden waarge-



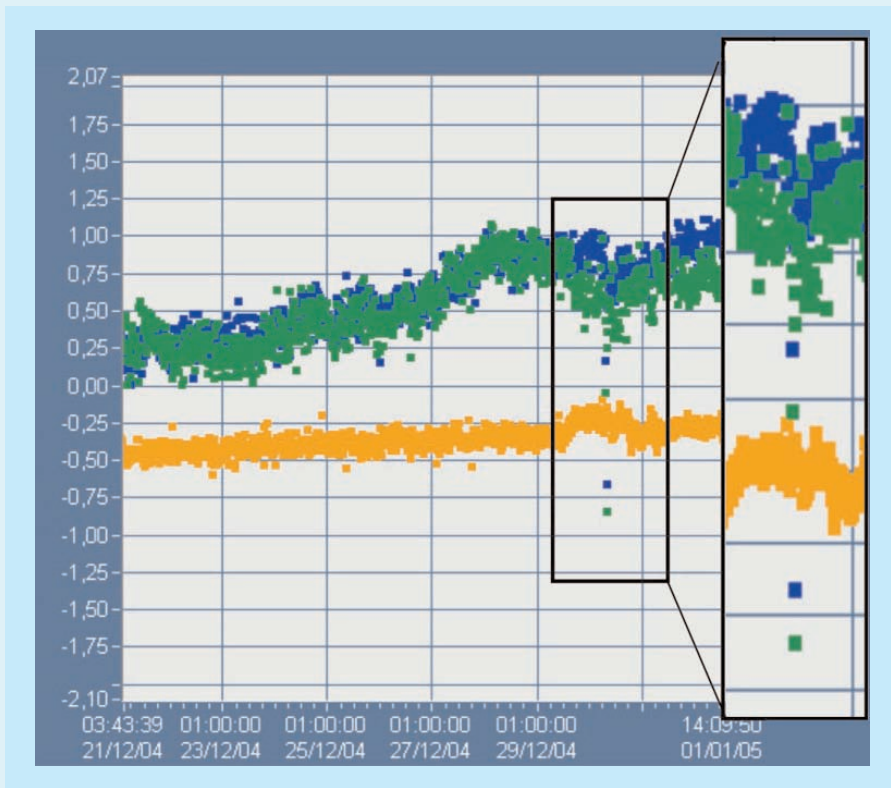
Afb. 1: De 'fingerprints' van drinkwater uit drie verschillende plaatsen.



Afb. 2: Monitoring van dosering van vitamine C (0.2 mg/l) en benzoëzuur (5 mg/l) in drinkwater. Naast de somparameter TOC werd de extinctie bij de golflengten van maximale absorptie voor benzoëzuur (230 nm) en ascorbinezuur (262 nm) gemeten.

nomen, maar geen hoge piekconcentraties of snelle veranderingen. De resultaten van de troebelheidsmeting werden vergeleken met die van de troebelsheidsmeter die geïnstalleerd is op de locatie. Hierbij bleek dat de trends die werden waargenomen overeen-

komst vertoonden, maar dat de absolute waarde van de UV-sonde duidelijk afweek doordat geen kalibratie ter plaatse was uitgevoerd. Ook hier werd vitamine C gedoseerd en met dezelfde gevoeligheid en reproduceerbaarheid gedetecteerd.



Afb. 3: Signalering van een waterkwaliteitsverandering met behulp van de alarmmodule.



Ophoping van sediment kan de meting verstoren. Met een automatisch schoonmaaksysteem kan de sonde zijn werk blijven doen.

Bij monitoring van Lekkanaal-water, dat een aanzienlijk hogere lading sediment heeft, bleek de UV-sonde met een cuvetlengte van 100 mm ongeschikt. De absorptie van het bemonsterde water bleek dermate hoog dat de weglengte moest worden verkort alvorens een betrouwbaar signaal kon worden verkregen. Bij verkorting van de cuvet tot 10 mm (door middel van een inzetstuk) kon uiteindelijk een betrouwbare meting worden uitgevoerd. Al snel bleek dat in dit

water vervuiling van de probe het signaal verstoort (zie foto). Dit kan worden verholpen met een automatische reiniging, waarbij men met behulp van perslucht de optische vensters schoonblaast. Tijdens deze evaluatie is hiervan echter geen gebruikgemaakt: de sonde is handmatig gereinigd, wat minstens één maal per week nodig bleek.

Bij het monitoren van het water in het Lekkanaal werd wel een grote variatie in de

parameters troebelheid, TOC, DOC en UV₂₅₄ waargenomen, terwijl de gemeten nitraatconcentratie vrijwel stabiel was. Bij vergelijking van de door de UV-sonde gemeten troebelheid met de resultaten van de troebelheidsmonitor ter plaatse bleek dat deze goed overeenkwamen. Door de grote variatie in het signaal als gevolg van sterk fluctuerende troebelheid, onder andere door de scheepvaart en werkzaamheden aan het Lekkanaal, leek in eerste instantie de kans klein dat een kortstondige verontreiniging te detecteren zou zijn. Met behulp van een speciaal alarm-algoritme dat met de besturingsoftware wordt meegeleverd, bleek dit toch mogelijk. Om van deze alarmmodule gebruik te kunnen maken, wordt het systeem over een periode van enkele weken 'getraind' op de natuurlijke fluctuaties die in het water voorkomen. Hierbij wordt niet alleen de opgenomen 'fingerprint' gebruikt, maar ook de afgeleide van het spectrum, die veranderingen uitvergroten. Op basis daarvan worden grenswaarden vastgesteld en kunnen abnormale verschijnselen duidelijker worden opgemerkt. Na het trainen van het systeem werd tijdens de meetperiode in het Lekkanaal één maal een afwijking waargenomen. In de alarmmodule was deze verandering in het water duidelijk waar te nemen, waar deze bij het bekijken van de waterkwaliteitsparameters nauwelijks waar te nemen viel. De aard van de verontreiniging is niet vastgesteld, maar uit de reguliere laboratoriummetingen bleek dat op hetzelfde moment een verhoogde concentratie ftalaten is gemeten. Een directe relatie tussen deze twee waarnemingen is echter nog niet vastgesteld.

De uiteindelijke conclusie van deze evaluatie is dat de UV-sonde een robuust instrument is, dat zowel in het laboratorium als in het veld of op productielocaties kan worden gebruikt. De sonde kan specifieke verontreinigingen detecteren, soms tot op µg/l-niveau, maar is niet in staat deze verontreinigingen ook te identificeren. Voor het detecteren van (natuurlijke) fluctuaties in waterkwaliteit bleek de UV-sonde een zeer geschikt instrument. Hierbij wordt voor een relatief lage prijs veel meer informatie verkregen dan wanneer alleen conventionele systemen worden ingezet, zoals troebelheidsensoren en UV-detectors. Door zijn meerwaarde boven dergelijke systemen kan een UV-sonde worden ingezet voor bewakings-toepassingen en in processturing waarbij karakterisering van het water waardevol is. ☑

**Joep van den Broeke en
Albert Brandt**
(Kiwa Water Research)