

**Toepassing van de Sorbisampler bij  
grondwatermonitoring in het kader van  
grondwatersanering**  
SKB Demonstratieproject

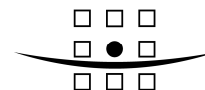
SKB

7 november 2006

Deelresultaat 2

9R1336

A COMPANY OF



**ROYAL HASKONING**

**HASKONING NEDERLAND B.V.**  
**MILIEU**

Hoofdweg 490  
Postbus 8520  
3009 AM Rotterdam  
+31 (0)10 286 54 32 Telefoon  
(010) 220 00 25 Fax  
[info@rotterdam.royalhaskoning.com](mailto:info@rotterdam.royalhaskoning.com) E-mail  
[www.royalhaskoning.com](http://www.royalhaskoning.com) Internet  
Arnhem 09122561 KvK

Documenttitel Toepassing van de Sorbisampler bij  
grondwatermonitoring in het kader van  
grondwatersanering  
SKB Demonstratieproject

Verkorte documenttitel Sorbisampler

Status Deelresultaat 2

Datum 7 november 2006

Auteur drs. A.F. Peekel

Projectnummer 9R1336

Opdrachtgever SKB

Referentie 9R1336/R00007/AFP/Rott1

Collegiale toets drs. L. Kok

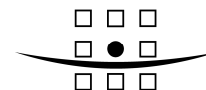
Datum/paraaf ..... ..

Vrijgegeven door drs. A.F. Peekel

Datum/paraaf ..... ..

## INHOUDSOPGAVE

	Blz.
1 INLEIDING	1
2 DOELSTELLING, PROBLEEMSTELLING EN KNELPUNTEN	2
2.1 Doelstelling	2
2.2 Probleemstelling en knelpunten	2
3 WERKING SORBISAMPLER	3
4 UITGEVOERDE WERKZAAMHEDEN	4
4.1 Bepalen stroomsnelheid in Sorbisamplers	4
4.2 Aanpassing Sorbisampler voor de meetlocaties	5
4.3 Analysemethode Sorbisampler-patronen	5
5 RESULTATEN	6
5.1 Bepalen doorstroomsnelheid in Sorbisamplers	6
5.1.1 Doorstroomsnelheid o.b.v. volume water	6
5.1.2 Doorstroomsnelheid op basis van tracerzout	7
5.1.3 Conclusies ten aanzien van doorstroomsnelheid en invloedssfeer van de bemonstering	10
5.2 Aanpassing Sorbisampler voor de meetlocaties	10
5.3 Uitvoeren en verbeteren analysemethode Sorbisampler-patronen	11
5.4 Relevante resultaten demonstratie 2	14
6 CONCLUSIES	14



## INLEIDING

Het project PT5408 “Toepassing van de Sorbisampler bij grondwatermonitoring in het kader van grondwatersanering” is opgedeeld in een aantal projectstappen. Dit zijn de volgende stappen:

- *Vorbereiding demonstraties en interne workshop:* In deze stap selecteren Royal Haskoning en Sorbisense op de twee locaties van Vopak (Vopak TTR en Vopak Logistic Services Dordrecht) geschikte peilbuizen voor het demonstratieproject. Daarnaast selecteert Sorbisense in het laboratorium geschikte adsorptiemiddelen voor de grondwaterverontreinigingen op beide locaties van Vopak. Tijdens de voorbereiding wordt tevens een interne workshop gehouden voor het consortium, waarin de eerste resultaten van de voorbereiding worden gepresenteerd en bediscussieerd. De resultaten van de workshop worden gebruikt om de aanpak van het project waar nodig aan te passen.
- *Demonstratie 1: meten van effectieve stromingssnelheid in het veld:* In twee bemonsteringsperiodes van elk circa 2-3 weken zal de stromingssnelheid in de peilbuisfilters worden bepaald. Met de informatie uit deze proeven worden de Sorbisamplers geoptimaliseerd t.a.v. de hoeveelheid adsorptiemiddel en de doorlatendheid. Na demonstratie 1 is de stromingssnelheid op beide locaties bekend en daarmee kan de Sorbisampler geoptimaliseerd worden.
- *Demonstratie 2: meten van gemiddelde concentratie aan verontreiniging:* Gedurende deze fase worden de peilbuizen voorzien van Sorbisamplers die een bemonsteringsperiode hebben van 3 tot 6 maanden. De reproduceerbaarheid van de meetmethode wordt gedemonstreerd door twee tot drie Sorbisampler patronen dichtbij elkaar in één filter te plaatsen en door de meting 2 keer achter elkaar te doen (1 x 3 maanden, 1 x 6 maanden). Om de met de Sorbisampler verkregen resultaten te beoordelen worden ze vergeleken met de analyses op grondwatermonsters genomen volgens de VKB protocollen voor de reguliere monitoring op beide locaties. Na demonstratie 2 zijn gegevens beschikbaar van metingen met de Sorbisampler en van de reguliere monitoring.
- *Evaluatie, rapportage en interne workshop:* De twee demonstratieproeven zullen worden geïnterpreteerd en vergeleken met gegevens uit de literatuur. Daarnaast zal een vergelijking worden gemaakt met de resultaten van de reguliere monitoring. De resultaten en de interpretatie zullen worden opgenomen in een rapportage, waarin tevens aandacht wordt besteed aan de economische aspecten. Als het conceptrapport klaar is wordt een interne workshop gehouden voor de consortiumleden. Hierbij wordt het rapport besproken en het definitief rapport vastgesteld. Tegelijkertijd wordt op deze workshop het overige communicatiemateriaal gepresenteerd. Hierbij denken we aan alle relevante gegevens in een digitale vorm, een presentatie, een website, etc.

De werkzaamheden zoals hierboven samengevat zijn beschreven in het basisprojectplan van 8 april 2005 (“Toepassing van de Sorbisampler bij grondwatermonitoring in het kader van grondwatersanering”, referentie 9R1336/R00004/AFP/Rott1). Het consortium van dit project bestaat uit Sorbisense, ALcontrol Laboratories. Vopak. Wageningen UR en Royal Haskoning (penvoerder).

In onderhavige rapportage zijn de resultaten van de tweede projectstap “Demonstratie 1: meten van effectieve stromingssnelheid in het veld” beschreven. Ten tijde van het schrijven van deze rapportage is demonstratie 2 al van start gegaan. Voor deze

rapportage zijn enkele ontwikkelingen uit demonstratie 2 noemenswaardig. De van belang zijnde resultaten uit demonstratie 2 zijn opgenomen in paragraaf 5.4.

## **2 DOELSTELLING, PROBLEEMSTELLING EN KNELPUNTEN**

### **2.1 Doelstelling**

Conform het basisprojectplan dienen in demonstratie 1 de volgende resultaten te worden gehaald:

- Met behulp van tracer materiaal de stromingssnelheid in de Sorbisamplers bepalen.

Daarnaast zijn tijdens de uitvoering van demonstratie 1 de volgende doelstellingen toegevoegd:

- Het verder ontwikkelen van de Sorbisamplers zodat deze passen in de Nederlandse peilbuizen.
- Het verder standaardiseren van de analysemethode van de Sorbisampler patronen.

### **2.2 Probleemstelling en knelpunten**

De stromingssnelheid in de Sorbisamplers wordt bepaald door een aantal factoren:

- De grondwaterstand in de peilbuis.
- Het drukverschil opgelegd door het capillair.

De grondwaterstand in een peilbuis bepaalt welk capillair in de Sorbisampler moet worden gemonteerd. Het capillair kan namelijk aangepast worden, zodat er bij de heersende druk in de peilbuizen stroming door de Sorbisampler kan plaatsvinden. Voor beide onderzoekslocaties is nog geen ervaring opgedaan met Sorbisamplers. Om de Sorbisamplers te optimaliseren voor de langere installatieduur van demonstratie 2, dient er inzicht verkregen te worden in welk capillair nodig is voor welke peilbuis.

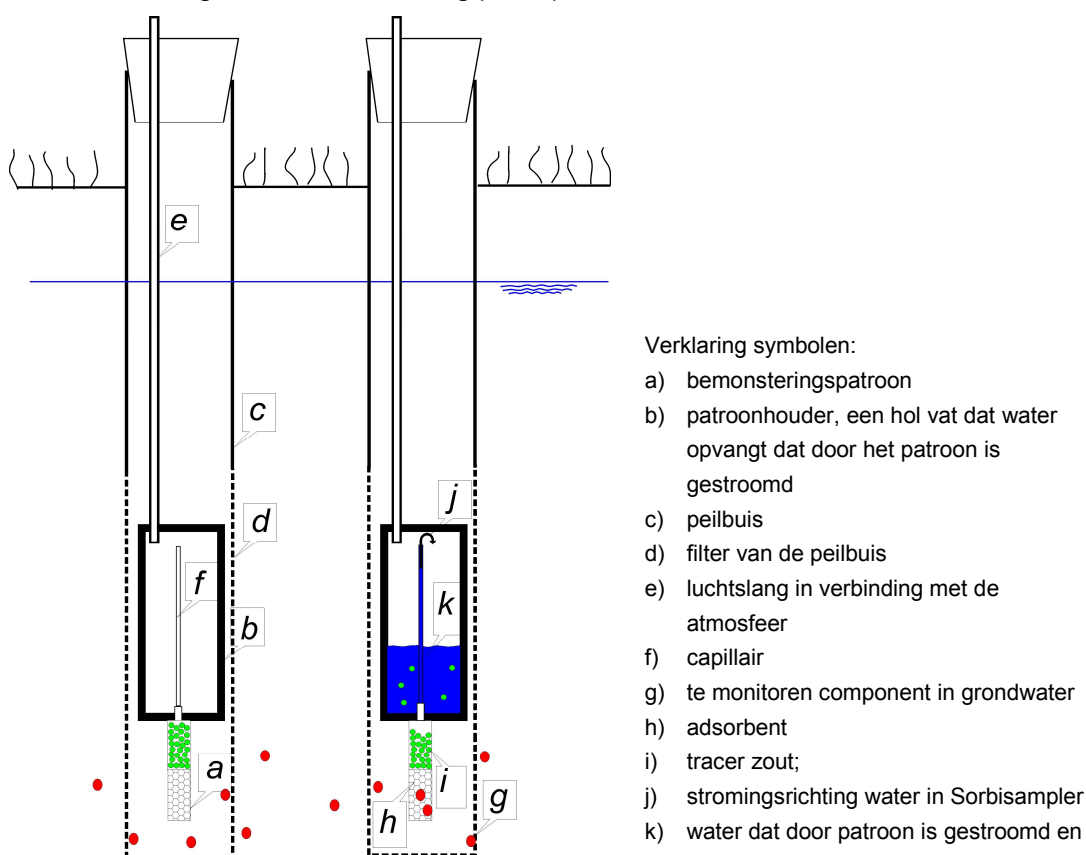
Voor het installeren van Sorbisamplers in peilbuizen heeft Sorbisense een sampler ontwikkeld dat in Deense peilbuizen is gebruikt. Ditzelfde type sampler is gebruikt tijdens demonstratie 1. Echter, aangezien de Nederlandse peilbuizen een kleinere diameter hebben dan de Deense peilbuizen is het noodzakelijk om de sampler aan te passen en door te ontwikkelen zodat de sampler geschikt is voor de Nederlandse peilbuizen.

Sorbisense heeft in samenwerking met de Universiteit van Amsterdam een analyseprotocol opgesteld voor het extraheren en analyseren van de Sorbisampler patronen (zie rapportage van deelresultaat 1 d.d. 27 oktober 2005 met referentie 9R1336/R00006/AFP/Rott1). Aangezien ALcontrol Laboratoires de analyses van de Sorbisampler patronen gaat uitvoeren is het noodzakelijk om ALcontrol ervaring te laten opdoen met de analysemethode en waar nodig verder te standaardiseren.

### 3 WERKING SORBISAMPLER

De Sorbisampler is een bemonsteringssysteem waarbij een drukgradiënt over patronen wordt gecreëerd door een holle buis in de peilbuis onder het grondwater te plaatsen. De holle buis is via een precisie-capillair in verbinding met de patronen, die worden geplaatst ter hoogte van het filter van de peilbuis. De holle buis is verder via een luchtslang in verbinding met de atmosfeer, en de stroming door de patronen wordt gereguleerd door capillairen die in de holle buis worden gemonteerd. Voor dit systeem heeft Sorbisense in september 2005 een patentaanvraag ingediend. Een schematische weergave van de werking van de Sorbisampler is opgenomen in figuur 1.

**Figuur 1. Schematische weergave werking Sorbisampler direct na plaatsing (links) en gedurende bemonstering (rechts).**



De doorstroming door de patronen wordt gecontroleerd door de hydraulische weerstand van de capillairen, en kan vooraf worden berekend door toepassing van de wet van Poiseuille toe te passen. Bij steady state wordt de doorstroming,  $D$ , als volgt berekend:

$$D = \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot L} \cdot \Delta P$$

waarin,

$r$  = diameter van capillair  
 $L$  = lengte van capillair

$\eta$  = viscositeit van de vloeistof  
 $\Delta P$  = drukgradiënt over capillair

De drukgradiënt over het capillair wordt bepaald door de installatiediepte, m.a.w. het verschil tussen de grondwaterspiegel en de bovenzijde van het capillair. De doorstroming kan worden gereguleerd door de diameter en de lengte van het capillair. De gewenste doorstroomsnelheid wordt berekend op basis van de gewenste duur van de installatie en het volume in de holle buis (de hoeveelheid water die opgevangen kan worden in de hule buis). Vervolgens worden de drukgradiënt en Poiseuilles wet toegepast om de optimale diameter en lengte te berekenen.

Voor het installeren van een Sorbisampler in een peilbuis is het van belang om inzicht te hebben in de grondwaterstand en de fluctuaties in de grondwaterstand in een peilbuis.

Voor het berekenen van een gemiddelde concentratie van de te monitoren component over de installatieperiode zijn twee metingen nodig, namelijk 1) de totale geadsorbeerde hoeveelheid van een component in een patroon en 2) het volume water dat door de patroon is gestroomd.

Indien één patroon wordt geïnstalleerd kan het volume water dat door de patroon is gestroomd worden afgeleid uit het volume water dat zich in de holle buis heeft verzameld. Indien meerdere patronen in een Sorbisampler zijn aangebracht kan het volume water dat door één patroon is gestroomd worden afgeleid uit de afname in het tracerzout.

## **4 UITGEVOERDE WERKZAAMHEDEN**

### **4.1 Bepalen stroomsnelheid in Sorbisamplers**

Voor het bepalen van de stroomsnelheid in de Sorbisamplers zijn de volgende werkzaamheden uitgevoerd:

- Installeren van drie Sorbisamplers gedurende 4 weken in peilbuizen op de locaties Vopak Dordrecht en Vopak TTR
- Na vier weken zijn de Sorbisamplers opgehaald, waarbij het water dat zich verzameld heeft in de stijgbuis van de Sorbisampler is gewogen om zodoende het volume te bepalen.
- De Sorbisampler-patronen zijn in gesloten verpakkingen aangeleverd aan ALcontrol.
- De Sorbisampler-patronen zijn geanalyseerd door ALcontrol op het tracer materiaal en de te monitoren componenten (VOCl en o-cresol) van beide onderzoekslocaties.

Deze werkzaamheden zijn twee keer uitgevoerd, dat wil zeggen dat op iedere locatie in twee rondes van circa vier weken de Sorbisamplers geïnstalleerd zijn in peilbuizen.

Voor de locatie Vopak Dordrecht zijn drie Sorbisamplers geïnstalleerd op 28 september 2005 en op 23 december 2005. Voor de locatie Vopak TTR heeft de installatie plaatsgevonden op 28 september 2005 en 21 december 2005. In tabel 1 is een overzicht opgenomen van de installatie.

**Tabel 1. Overzicht installatie Sorbisamplers demonstratie 1**

<b>Vopak Dordrecht</b>			
<b>Peilbuis</b>	<b>Filterstelling (m-mv)</b>	<b>Type Sorbisampler</b>	<b>Aantal patronen</b>
<i>Ronde 1 (28 september 2005 – 25 oktober 2005)</i>			
MP15	21,5-23,5	Stalen buis	3
MP19	20,5-22,5	Stalen buis	3
MP22	20,5-22,5	Stalen buis	3
<i>Ronde 2 (23 december 2005 – 17 januari 2006)</i>			
MP19	20,5-22,5	Stalen buis	3
MP20	20,5-22,5	Stalen buis	2
MP22	16,5-18,5	Stalen buis	2

<b>Vopak TTR</b>			
<b>Peilbuis</b>	<b>Filterstelling (m-mv)</b>	<b>Type Sorbisampler</b>	<b>Aantal patronen</b>
<i>Ronde 1 (28 september 2005 – 26 oktober 2005)</i>			
MON35	2,6-3,6	Stalen buis	2
MON36	2,6-3,6	Stalen buis	2
TTR111	3-4	Stalen buis	2
<i>Ronde 2 (21 december 2005 – 17 januari 2006)</i>			
MON04-1	6-7	Flex slang	1
MON14-2	3,1-4,1	Flex slang	1
MON19-2	3,5-4,5	Flex slang	1
MON28-1	4,5-5,5	Flex slang	1
MON36-1	2,6-3,6	Flex slang	1
MON37-1	5,7-6,7	Flex slang	1

## 4.2 Aanpassing Sorbisampler voor de meetlocaties

De eerste versie van de Sorbisampler bestaat uit een stalen stijgbuis met aan de onderzijde een adapter waar de Sorbisampler-patronen en het capillair zijn aangebracht. Tijdens de uitvoering van de veldactiviteiten is deze versie aangepast zodat de Sorbisampler eenvoudiger is te installeren op de meetlocaties van dit onderzoek.

## 4.3 Analysemethode Sorbisampler-patronen

Om ervaring op te doen met de extractie en analyse van de Sorbisampler-patronen heeft ALcontrol er voor gekozen om de patronen die tijdens demonstratie 1 in de peilbuizen hebben gehangen te analyseren op het tracer materiaal en de te monitoren componenten (VOC1 en o-cresol).

Het analyseprotocol dat Sorbisense in samenwerking met de UvA heeft opgesteld gaat voor de extractie van vinylchloride en cis-1,2-dichlooretheen uit van een extractie met dichloormethaan. Chromatografisch bleek dit niet een geschikte keuze omdat beide gechlorideerde verbindingen nabij de dichloormethaan elueren. Hierdoor is het niet mogelijk een groot volume te analyseren. Dit heeft als gevolg dat hoge aantoonbaarheidsgrenzen worden verkregen. Tijdens demonstratie 1 heeft ALcontrol in samenwerking met Sorbisense gewerkt aan de oplossing van dit probleem.



## 5 RESULTATEN

### 5.1 Bepalen doorstroomsnelheid in Sorbisamplers

#### 5.1.1 Doorstroomsnelheid o.b.v. volume water

De resultaten van de veldmetingen (meten van volume water in stalen buis/flex slang) en op basis daarvan de berekende doorstroomsnelheid zijn opgenomen in tabel 2.

De gemiddelde doorstroomsnelheid is berekend door het totale volume in de stalen buis/flex slang te delen door het product van het aantal patronen en het aantal uur dat de Sorbisampler is geïnstalleerd. In formulevorm ziet dit er als volgt uit:

$$D = \frac{V}{U \times n}$$

waarin,

$D$  = doorstroomsnelheid per patroon in ml/uur

$V$  = volume water in stalen buis/flex slang

$U$  = aantal uur dat de Sorbisampler is geïnstalleerd

$n$  = aantal patronen per Sorbisampler.

**Tabel 2. Resultaten veldmetingen en berekende doorstroomsnelheid**

<b>Vopak Dordrecht</b>		
<b>Peilbuis</b>	<b>Volume water in buis (ml)</b>	<b>Doorstroomsnelheid (ml/uur)*</b>
<i>Ronde 1 (28 september 2005 – 25 oktober 2005)</i>		
MP15	251	0,13
MP19	168	0,09
MP22	190	0,10
<i>Ronde 2 (23 december 2005 – 17 januari 2006)</i>		
MP19	168	0,09
MP20	88	0,07
MP22	116	0,10

<b>Vopak TTR</b>		
<b>Peilbuis</b>	<b>Volume water in buis (ml)</b>	<b>Doorstroomsnelheid (ml/uur)</b>
<i>Ronde 1 (28 september 2005 – 26 oktober 2005)</i>		
MON35	Geen water in stalen buis	Niet bepaald
MON36	118	0,09
TTR111	Sorbisampler verdwenen uit peilbuis	Niet bepaald
<i>Ronde 2 (21 december 2005 – 17 januari 2006)</i>		
MON04-1	16	0,02
MON14-2	<2 (geen water in slang)	Niet bepaald
MON19-2	<2 (geen water in slang)	Niet bepaald
MON28-1	326	0,49
MON36-1	2	<0,01
MON37-1	<2 (geen water in slang)	Niet bepaald

## 5.1.2 Doorstroomsnelheid op basis van tracerzout

Naast de berekening van de doorstroomsnelheid op basis van het volume water dat zich in de stalen buis/flex slang heeft verzameld kan de doorstroomsnelheid tevens worden berekend op basis van het uitgespoelde tracerzout.

Voorafgaand aan de installatie is bekend hoeveel tracerzout in de patronen is aangebracht. Na afloop van de installatie is door ALcontrol de concentratie tracerzout (in dit geval als calcium) bepaald. Op basis hiervan is bekend hoeveel tracerzout er tijdens de installatie is uitgespoeld door het grondwater dat door het patroon is gestroomd. Met de wateroplosbaarheid,  $K$ , van het tracerzout kan de volgende formule worden gebruikt om de doorstroomsnelheid te berekenen:

$$D = \frac{m_{t_0} - m_t}{U \times K}$$

waarin,

- $D$  = doorstroomsnelheid per patroon in ml/uur
- $m_{t_0}$  = massa tracer zout voor installatie in mg
- $m_t$  = massa tracer zout na installatie in mg
- $U$  = aantal uur dat de Sorbisampler is geïnstalleerd in uren
- $K$  = wateroplosbaarheid in mg/ml

Voordat de doorstroomsnelheden berekend kunnen worden, dient eerst eenmalig de  $K$  waarde bepaald te worden. Dit kan in het veld of in het laboratorium plaatsvinden. Tevens is het mogelijk om het oplosbaarheidsproduct te berekenen op basis van de macrochemische parameters, zoals pH, carbonaatgehalte en calcium concentraties (is niet in dit onderzoek gedaan).

Om voor de praktijksituaties van de locaties een zo betrouwbaar mogelijke  $K$  waarde te bepalen is er voor gekozen om de verkregen resultaten van de tracerzout analyses te gebruiken om de  $K$  waarde te bepalen, en niet om de doorstroomsnelheid af te leiden.

Met de in deze demonstratie verzamelde gegevens kan de  $K$  waarde worden berekend door de hoeveelheid uitgespoeld tracerzout te relateren aan het volume water dat zich in de buis heeft verzameld. Indien er meerdere patronen per Sorbisampler zijn gemonteerd, wordt de uitgespoelde hoeveelheid tracerzout gemiddeld. Daarnaast wordt het totale volume water dat zich in de buis heeft verzameld gedeeld door het aantal patronen per Sorbisampler.

De resultaten van demonstratie 1 zijn opgenomen in tabel 3. Hierbij zijn ook inweeggegevens meegenomen, omdat die gegevens een ijkpunt vormen voor de beginsituatie zonder doorstroming.

**Tabel 3. Resultaten van de tracerzout analyses**

<b>Vopak Dordrecht</b>				
<b>Peilbuis</b>	<b>Tracerzout</b>	<b>Ca-analyse (mg)</b>	<b>Ca gemiddeld (mg)</b>	<b>Volume water/aantal patronen (ml)</b>
<i>Ronde 1 (28 september 2005 – 25 oktober 2005)</i>				
Blank (inweeg)	Ca-citraat	140,41	140,41 (m <sub>o</sub> )	0,0
MP15	Ca-citraat	118,19; 118,36; 111,21	115,92 (m <sub>i</sub> )	83,7
MP19	Ca-citraat	125,13; 120,00; 121,56	122,23 (m <sub>i</sub> )	56,0
MP22	Ca-citraat	128,56; 123,08; 125,20	125,61 (m <sub>i</sub> )	63,3
<i>Ronde 2 (23 december 2005 – 17 januari 2006)</i>				
Blank (inweeg)	CaHPO <sub>4</sub>	35,20	35,20 (m <sub>o</sub> )	0,0
MP19	CaHPO <sub>4</sub>	34,503; 34,051; * <sup>1</sup>	34,28 (m <sub>i</sub> )	56,0
MP20	CaHPO <sub>4</sub>	34,503; * <sup>2</sup>	34,50 (m <sub>i</sub> )	44,0
MP22	CaHPO <sub>4</sub>	33,551; 35,7	34,63 (m <sub>i</sub> )	58,0

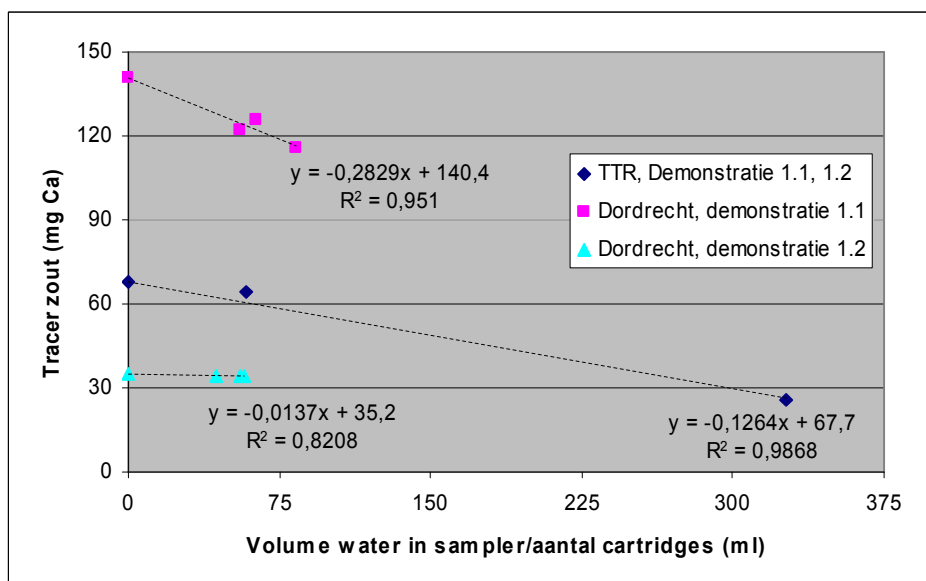
<b>Vopak TTR</b>				
<b>Peilbuis</b>	<b>Tracerzout</b>	<b>Ca-analyse (mg)</b>	<b>Ca gemiddeld (mg)</b>	<b>Volume water/aantal patronen (ml)</b>
<i>Ronde 1 (28 september 2005 – 26 oktober 2005)</i>				
MON 35	Ca-citraat	67,47; 67,83	67,65 (m <sub>o</sub> )	0 * <sup>3</sup>
MON 36	Ca-citraat	63,69; 64,19	63,94 (m <sub>i</sub> )	59
<i>Ronde 2 (21 december 2005 – 17 januari 2006)</i>				
MON 28-1	Ca-citraat	25,84	25,84 (m <sub>i</sub> )	326

Toelichting:

- \*1 Tijdens de analyse is één van de patronen verloren gegaan
- \*2 Tijdens het ophalen van de Sorbisampler is één patroon uit de Sorbisampler gevallen en in de peilbuis verdwenen.
- \*3 Er heeft zich tijdens de installatie in MON35 geen water verzameld in de stalen buis (zie tabel 2). Dit punt is derhalve als ijkpunt gebruikt.

De relatie tussen de hoeveelheid geanalyseerd tracerzout en de verzamelde hoeveelheid water is grafisch weergegeven in figuur 1. In deze figuur is tevens een statistische regressielijn door de waarnemingen getrokken (stippellijnen). De richtingscoëfficiënt van deze trendlijn geeft de K waarde weer van het tracerzout in het betreffende grondwaterpakket.

**Figuur 1. Relatie tussen hoeveelheid tracerzout en het volume water dat door de patronen is gestroomd**



Uit figuur 1 blijkt dat de oplosbaarheid van calciumcitraat op de lokatie Vopak TTR een waarde heeft van 0,126 mg/ml. Als de doorstroomsnelheid goed gecontroleerd kan worden op circa 0,1 ml/uur is de hoeveelheid tracerzout, die in deze demonstratie is gebruikt, voldoende om gedurende de beoogde installatie van 3 maanden de doorstroming te registreren (ca. 215 ml per patroon).

De oplosbaarheid van calciumcitraat op de lokatie Vopak Dordrecht heeft een waarde van 0,283 mg/ml, aanzienlijk hoger dan op Vopak TTR. Dit hangt zeer waarschijnlijk samen met de geochemische condities op deze locatie. Gezien de hogere oplosbaarheid is er voor gekozen om een ander tracerzout (met een lagere oplosbaarheid) te gebruiken in de tweede ronde van demonstratie 1, namelijk  $\text{CaHPO}_4$ . Uit figuur 1 blijkt dat dit zout een veel lagere wateroplosbaarheid heeft (ongeveer 0,014 mg/ml). Echter, door de relatief korte installatie van circa 28 dagen is de helling van deze plot niet nauwkeurig te bepalen. Een dergelijke lage oplosbaarheid is echter wel geschikt voor een langere installatieduur.

De aanwezigheid van tracerzout in de patronen is niet strikt noodzakelijk indien de hoeveelheid geaccumuleerd water wordt geregistreerd, en er slechts één patroon per buis is gemonteerd (zie ook hoofdstuk 3). Het is echter om meerdere redenen aan te raden om de analyse van het tracerzout mee te nemen bij de interpretatie van de meetresultaten:

1. Als er meerdere patronen zijn geïnstalleerd per buis, bijvoorbeeld om verschillende stoffen te kunnen meten, kan men de relatieve bijdrage meten van de verschillende patronen aan de totale doorstroomsnelheid. In alle gevallen is één type tracerzout voldoende.
2. De analyse van het tracerzout vormt een extra controle, en kan eventuele foutenbronnen zoals lekkage van de buis aan het licht brengen.

Daarom wordt geadviseerd om de oplosbaarheid van het tracerzout voor een bepaalde site eerst te kalibreren, en daarna de gevonden K-waarde te gebruiken om het

doorgestroomde volume per patroon te bepalen. De K-waarde kan in principe ook onder labcondities worden gemeten, maar dit is nog niet getest tijdens het huidige project. In de regel variëren de macrochemische parameters die mede het oplosbaarheidproduct bepalen niet sterk per locatie en kan volstaan worden met een enkele meting van K voor een bepaalde locatie. Voor de locatie Dordrecht geldt bijvoorbeeld  $\text{pH} = 6,91 \pm 0,26$  ( $n=29$ ) en voor de TTR locatie geldt  $\text{pH} = 7,23 \pm 0,20$  ( $n=88$ ).

### 5.1.3 Conclusies ten aanzien van doorstroomsnelheid en invloedssfeer van de bemonstering

Op Vopak Dordrecht zijn de samplers ongeveer 15 m onder het grondwater geplaatst. De doorstroomsnelheid door de Sorbisamplers blijkt stabiel te zijn, bij de relatief hoge druk van 1,5 bar. Bij de twee installeringsperioden komt de doorstroomsnelheid dichtbij de berekende doorstroomsnelheid van 0,1 ml per uur per patroon (tabel 2). Hierdoor is een lange installeringsperiode (>6 maanden, ca. 430 ml per patroon) mogelijk.

De diepte van de samplers in Vopak TTR onder het grondwater varieert tussen de 1 en 4 m. Het is bij de twee eerste proefronden niet direct gelukt om stabiele doorstroming te creëren. De reden is de relatief lage hydraulische druk bij de ondiepe filters. Hierdoor gaat de hydraulische weerstand van o.a. de patronen en tussenliggende filters een grotere rol spelen. Na iedere proefronde zijn er aanpassingen doorgevoerd in de patronen. Doel van deze aanpassingen was een spontane bevochtiging bij lagere druk en stabiele doorstroming.

Op het moment van schrijven van deze rapportage is de 1<sup>e</sup> ronde van demonstratie 2 al uitgevoerd. Bij deze ronde zijn de samplers die op een diepte van 2-4 m zijn geplaatst redelijk stabiel, en een installeringperiode van ongeveer 3 maanden lijkt haalbaar. De samplers, die op een diepte van 1-1,5 m zijn geplaatst, zijn niet op gang gekomen, en hier zijn in juli aanpassingen doorgevoerd.

Met betrekking tot de invloedssfeer van de bemonstering in het grondwater, is het zeer belangrijk het onderscheid te maken tussen het volume grondwater waaruit bemonsterd wordt en de hoeveelheid water dat zich in de stijgbuis verzameld. De invloedssfeer van de bemonstering zal in het algemeen vele malen groter zijn dan de hoeveelheid water in de steigbuis. Dit komt door de lange installatie en de langzame maar gestage doorstroming van de peilbuizen met het omringende grondwater. Voor de locatie Dordrecht is de geschatte grondwatersnelheid relatief hoog, ongeveer 0,22 m per dag, zodat de invloedssfeer van de Sorbisamplers ongeveer 40 m bedraagt bij een installatie van 6 maanden. Bij de locatie TTR is de invloedssfeer kleiner door de kortere installatie (3 maanden) en langzamere grondwater stroming, maar zal naar schatting minimaal enkele meters bedragen.

## 5.2 Aanpassing Sorbisampler voor de meetlocaties

Op basis van de eerste ervaringen met het plaatsen van de Sorbisamplers in de peilbuizen zijn aanpassingen doorgevoerd om eenvoudige installering mogelijk te maken in nauwe peilbuizen en peilbuizen die uit het lood staan. Op de TTR locatie, waar de peilbuizen een inwendige diameter hebben van 25 mm, wordt gebruik gemaakt van een flexibele half doorzichtige witte PE-slang (GWS\_Flex, foto 1). Door de kleine diameter van de peilbuizen is er voorsnog alleen ruimte voor één patroon per Flex-slang.

Op Vopak Dordrecht, waar de meeste peilbuizen een inwendige diameter hebben van circa 50 mm, is gekozen voor een flexibele PE buis met een uitwendige diameter van 32 mm (GWS\_32). In deze PE buis worden twee patronen en een luchtslang gemonteerd (zie foto 1).

De flexibele PE buizen worden ook geproduceerd met een uitwendige diameter van 40 mm, en kunnen in verschillende lengtes worden geleverd.

**Foto 1. Foto's van de Sorbisamplers**



### 5.3 Uitvoeren en verbeteren analysemethode Sorbisampler-patronen

Om ervaring op te doen met het analyseprotocol zijn de patronen die tijdens demonstratie 1 in de peilbuizen op Vopak TTR en Vopak Dordrecht zijn geïnstalleerd na de installatieronde door ALcontrol geanalyseerd.

Na extractie zijn de extracten geanalyseerd op calcium en voor Vopak TTR op o-cresol en voor Vopak Dordrecht op cis-1,2-dichlooretheen (CIS) en vinylchloride (VC). De resultaten van deze analyses zijn opgenomen in tabel 4.

**Tabel 4. Analyseresultaten Sorbisamplervpatronen demonstratie 1**

<b>Vopak Dordrecht</b>			
<b>Peilbuis</b>	<b>Ca (mg/buis)</b>	<b>CIS/VC (µg/buis)</b>	<b>CIS/VC (µg/l) *<sup>1</sup></b>
<i>Ronde 1 (28 september 2005 – 25 oktober 2005)</i>			
MP15 (3 patronen)	118,19	<30/<30	<245/<245
	118,36	<30/<30	
	111,21	<30/<30	
MP19 (3 patronen)	125,13	<30/<30	<379/<379
	120	<30/<30	
	121,56	<30/<30	
MP22 (3 patronen)	128,56	<30/<30	<443/<443
	123,08	<30/<30	
	125,20	<30/<30	
<i>Ronde 2 (23 december 2005 – 17 januari 2006)</i>			
MP19 (2 patronen geëxtraheerd, één verloren gegaan)	34,503	<0,6/<0,6	<3,6/<3,6
	34,051	<0,6/<0,6	
MP20 (1 patroon geëxtraheerd, één verloren gegaan)	34,503	<0,6/<0,6	<4,5/<4,5
MP22 (2 patronen)	35,7	<0,6/<0,6	<3,4/<3,4
	33,551	<0,6/<0,6	

<b>Vopak TTR</b>			
<b>Peilbuis</b>	<b>Ca (mg/buis)</b>	<b>o-cresol (µg/buis)</b>	<b>o-cresol (µg/l) *<sup>1</sup></b>
<i>Ronde 1 (28 september 2005 – 26 oktober 2005)</i>			
MON35	67,47	0,023	2,25
	67,83	0,048	
MON36	63,69	0,016	0,272
	64,19	0,016	
TTR111	-	-	
<i>Ronde 2 (21 december 2005 – 17 januari 2006)</i>			
MON04	-	-	-
MON14	-	-	-
MON19	-	-	-
MON28	25,84	205000	628834
MON36	-	-	-
MON37	-	-	-

Toelichting:

\*<sup>1</sup> Berekende concentratie die het gemiddelde van de patronen over de bemonsteringsperiode voorstelt.

In tabel 4 is in de laatste kolom de berekende concentratie opgenomen. Deze concentratie is de gemiddelde tijdsconcentratie van de patronen.

Tijdens het extraheren en analyseren van de patronen van Vopak TTR zijn geen problemen ondervonden. De analyses zijn uitgevoerd volgens de werkwijze van het analyseprotocol dat door Sorbisense in samenwerking met de Universiteit van Amsterdam is opgesteld.

Echter, bij de analyse van de patronen van Vopak Dordrecht zijn wel problemen ondervonden. Zoals uit tabel 4 valt op te maken is in beide rondes geen CIS en VC aangetoond boven de detectielimiet.

Het oorspronkelijke protocol voor de extractie van vinylchloride en cis-1,2-dichlooretheen gaat uit van een extractie met dichloormethaan. Chromatografisch is dit niet een geschikte keuze gebleken, omdat beide verbindingen nabij dichloormethaan elueren en het hierdoor niet mogelijk is een groot volume te analyseren. Mede hierdoor worden er hoge aantoonbaarheidsgrenzen (demonstratie 1, ronde 1) verkregen. Tijdens de installatieperiode van demonstratie 2, ronde 2 is gezocht naar een ander extractiemiddel. Door te kiezen voor een met water mengbaar extractiemiddel kan het extract met behulp van Purge&Trap GCMS geanalyseerd worden. Hiermee kan tot 500 maal meer extract geïnjecteerd worden en mede hierdoor kan de aantoonbaarheidsgrens flink verlaagd worden. Extractiemiddelen die hiervoor in aanmerking komen zijn methanol en aceton.

Voor dit onderzoek zijn bevochtigde Sorbisamplerpatronen gespiked met o.a. cis-1,2-dichlooretheen en vinylchloride. Uit de resultaten van dit onderzoek blijkt dat aceton te verkiezen is boven methanol, omdat het rendement hoger is en aceton chromatografisch de detectie van cis-1,2-dichlooretheen minder verstoort. De aantoonbaarheidsgrenzen die behaald kunnen worden zijn 0,6 µg/patroon voor beide componenten. Echter, voor vinylchloride zal dit niet onder alle omstandigheden haalbaar zijn.

Tijdens demonstratie 1 is het niet gelukt om detecteerbare gehalten cis-1,2-dichlooretheen en vinylchloride te bepalen. Het risico is aanwezig dat er tijdens demonstratie 2 eveneens geen detecteerbare gehalten kunnen worden aangetoond. Zonder detecteerbare gehalten is het niet mogelijk om de werking van Sorbisamplers aan te tonen voor cis-1,2-dichlooretheen en vinylchloride. Momenteel ziet het consortium de volgende mogelijkheden om toch tot het gewenste resultaat te komen:

- Gebruik maken van de ervaring die Sorbisense en Alcontrol opdoen tijdens projecten in o.a. Denemarken. Sorbisense voert momenteel een aantal projecten in Denemarken uit waarbij de Sorbisamplers wordt ingezet voor de monitoring van gechlorideerde oplosmiddelen, met name PER en TRI. Resultaten van deze projecten worden nog dit jaar verwacht.
- Gebruik maken van de expertise van de Universiteit van Amsterdam. De UvA heeft in samenwerking met Sorbisense het analyseprotocol van de Sorbisamplers opgezet. Bij de UvA is veel kennis aanwezig over adsorbenten, die ingezet kan worden om de analyseproblemen op te lossen.

Deze oplossingsrichtingen vallen buiten de scope van dit project.



## 5.4 Relevante resultaten demonstratie 2

Uit paragraaf 5.1 blijkt dat het, met name bij peilbuizen die dicht onder de grondwaterspiegel staan, moeite kost om een stabiele doorstroming van de Sorbisampler patronen te creëren. Door verdere optimalisatie van de Sorbisampler na demonstratie 1 is er voor de 1<sup>e</sup> ronde van demonstratie 2 een Sorbisampler ontwikkeld die beter moet functioneren bij lage waterdrukken. Op het moment van schrijven van deze rapportage is de 1<sup>e</sup> ronde van demonstratie 2 al uitgevoerd. Bij deze ronde zijn de samplers die op een diepte van 2-4 m zijn geplaatst redelijk stabiel, en een installeringperiode van ongeveer 3 maanden lijkt haalbaar. De samplers, die op een diepte van 1-1,5 m zijn geplaatst, zijn niet op gang gekomen. Na afloop van de 1<sup>e</sup> ronde van demonstratie 2 zijn in juli 2006 aanpassingen doorgevoerd.

## 6 CONCLUSIES

Tijdens demonstratie 1 zijn op de onderzoekslocaties Vopak TTR en Vopak Dordrecht in twee rondes van ieder circa vier weken Sorbisamplers geïnstalleerd. Het is mogelijk gebleken om voor beide locaties de oplosbaarheid van het tracerzout betrouwbaar vast te stellen. Hierdoor is het in het vervolg van het project mogelijk om aan de hand van het tracerzout de doorstromingsnelheid te controleren.

Tevens is voor beide locaties een doorstromingsnelheid afgeleid uit de hoeveelheid water die zich tijdens de installatieperiode heeft verzameld in de Sorbisampler. Hieruit blijkt dat de doorstromingsnelheid rond de 0,1 ml/uur ligt wat een goed uitgangspunt is voor een langere installatieperiode zoals die voor demonstratie 2 is voorzien.

Tevens is in deze fase van het project de Sorbisampler doorontwikkeld zodat praktische problemen tijdens de installatie worden voorkomen. Tevens zijn zoveel mogelijk alle weerstandbiedende onderdelen in de Sorbisampler verwijderd zodat ook doorstroming van de Sorbisampler-patronen kan plaatsvinden in peilbuizen met een geringe waterkolom boven de Sorbisampler.

Tenslotte is in het laboratorium het protocol voor de analyse van cis-1,2-dichlooretheen en vinylchloride aangepast zodat lagere detectiegrenzen gehaald kunnen worden.

=0=0=0=