

NOBIS 97-1-12  
ONTWIKKELING ZUURSTOFSONDE

Fase 1: Eindrapportage

ir. A.H. van de Velde (TTE)  
ir. K.R. Weytingh (TTE)  
dr. H. van Gernerden (Microscale Measurements)  
dr. R.E.G. van Hal (Van Essen Instruments B.V.)

maart 2000

Gouda, CUR/NOBIS

### **Auteursrechten**

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze opgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of op enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van CUR/NOBIS.

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"Ontwikkeling zuurstofsonde - Fase 1: Eindrapportage", maart 2000, CUR/NOBIS, Gouda."

### **Aansprakelijkheid**

CUR/NOBIS en degenen die aan deze publicatie hebben meegewerkt, hebben een zo groot mogelijke zorgvuldigheid betracht bij het samenstellen van deze uitgave. Nochtans moet de mogelijkheid niet worden uitgesloten dat er toch fouten en onvolledigheden in deze uitgave voorkomen. Ieder gebruik van deze uitgave en gegevens daaruit is geheel voor eigen risico van de gebruiker en CUR/NOBIS sluit, mede ten behoeve van al degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt, iedere aansprakelijkheid uit voor schade die mocht voortvloeien uit het gebruik van deze uitgave en de daarin opgenomen gegevens, tenzij de schade mocht voortvloeien uit opzet of grove schuld zijdens CUR/NOBIS en/of degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt.

### **Copyrights**

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording and/or otherwise, without the prior written permission of CUR/NOBIS.

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©"Development of an oxygen probe - Phase 1: Final report", March 2000, CUR/NOBIS, Gouda, The Netherlands."

### **Liability**

CUR/NOBIS and all contributors to this publication have taken every possible care by the preparation of this publication. However, it can not be guaranteed that this publication is complete and/or free of faults. The use of this publication and data from this publication is entirely for the user's own risk and CUR/NOBIS hereby excludes any and all liability for any and all damage which may result from the use of this publication or data from this publication, except insofar as this damage is a result of intentional fault or gross negligence of CUR/NOBIS and/or the contributors.

**Titel rapport**

Ontwikkeling zuurstofsonde

**CUR/NOBIS rapportnummer**

97-1-12

Fase 1: Eindrapportage

**Project rapportnummer**

97-1-12 fase 1

---

**Auteur(s)**ir. A.H. van de Velde  
ir. K.R. Weytingh  
dr. H. van Gernerden  
dr. R.E.G. van Hal**Aantal bladzijden****Rapport:** 42**Bijlagen:** 26

---

**Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)**Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V. (ir. E. van den Akker, 0570-679431)  
Microscale Measurements, The Netherlands V.O.F. (dr. H. van Gernerden, 050-3092821)  
Van Essen Instruments B.V. (dr. R.E.G. van Hal, 015-2755000)

---

**Uitgever**

CUR/NOBIS, Gouda

---

**Samenvatting**

In situ metingen van zuurstof in de bovenste bodemlagen met behulp van zeer dunne tot dunne polarografische naaldelektroden worden reeds langere tijd voor wetenschappelijk onderzoek uitgevoerd. Bij deze wetenschappelijke toepassingen wordt de concentratie van zuurstof gemeten in lagen met een dikte van enkele millimeters tot enkele centimeters. Deze elektroden (kleine dimensies) zijn door hun uitvoering als zodanig ongeschikt voor toepassing in projecten die betrekking hebben op bodemsaneringen. Uitgaande van de naaldelektrode is een zwaarder basisprototype ontwikkeld, dat zich kenmerkt door een grotere diameter (3 mm in plaats van 1 mm) en het feit dat er drie sensoren in dezelfde elektrode zijn geplaatst in plaats van één. Het basisprototype is uitvoerig in het veld getest op circa 10 locaties met verschillende bodemopbouw. Uit de verkregen resultaten blijkt dat met het basisprototype zuurstofelektrode weliswaar een meetinstrument wordt geboden met sterke potentiële mogelijkheden, maar dat het in de huidige technische uitvoering maar beperkt geschikt is voor de karakterisatie van bodems.

Recentelijk heeft zich een nieuwe mogelijkheid voor de in situ meting van zuurstof aangediend, namelijk met behulp van een optische sensor. De coating van een glasfiber wordt door licht tot fluorescentie gestimuleerd. Zuurstof leidt tot een uitdoving van de fluorescentie. Van Essen Instruments en TNO hebben octrooi aangevraagd op een nieuw ontwikkelde meetmethode met een optische elektrode. Deze sensor is naar verwachting begin 2000 operationeel.

Aan de hand van een schriftelijke enquête onder potentiële gebruikers van in situ meetinstrumenten zijn programma's van eisen (pve's) opgesteld voor de te ontwikkelen instrumenten voor karakterisatie en monitoring. De pve's hebben tot doel aan te geven aan welke specificaties in situ meetinstrumenten voor zuurstof in de bodem moeten voldoen, opdat binnen de beperkende randvoorwaarden van sensoren en randapparatuur door 'de markt' gewenste en bruikbare meetinstrumenten kunnen worden ontwikkeld.

Bij toetsing aan het pve van zowel de toepassing 'karakterisatie' als de toepassing 'monitoring' blijkt de optische sensor op een aantal aspecten beter te voldoen dan de polarografische sensor. Samenvattend lijkt het erop dat de optische sensor de beste mogelijkheden biedt om tot een bruikbaar instrument te komen. Bij de verdere ontwikkeling van de zuurstofsonde zal dan ook gebruik worden gemaakt van de optische zuurstofsensoren. Fase 2 van het project zal zich met name richten op de ontwikkeling van 'wegdrukapparatuur' voor het karakterisatie-instrument en de wijze van aanbrengen van het monitoringsinstrument.

---

**Trefwoorden****Gecontroleerde termen:**

bodemsanering, in situ, meten, monitoring, zuurstof

**Vrije trefwoorden:**

karakterisatie, zuurstofsonde

---

**Titel project**

Ontwikkeling zuurstofsonde

**Projectleiding**Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.  
(ir. E. van den Akker, 0570-679431)

---

Dit rapport is verkrijgbaar bij:  
CUR/NOBIS, Postbus 420, 2800 AK Gouda

**Report title**  
Development of an oxygen probe

**CUR/NOBIS report number**  
97-1-12

Phase 1: Final report

**Project report number**  
97-1-12 phase 1

---

**Author(s)**  
ir. A.H. van de Velde  
ir. K.R. Weytingh  
dr. H. van Gemerden  
dr. R.E.G. van Hal

**Number of pages**  
**Report:** 42  
**Appendices:** 26

---

**Executive organisation(s) (Consortium)**

Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V. (ir. E. van den Akker, 0570-679431)  
Microscale Measurements, The Netherlands V.O.F. (dr. H. van Gemerden, 050-3092821)  
Van Essen Instruments B.V. (dr. R.E.G. van Hal, 015-2755000)

---

**Publisher**

CUR/NOBIS, Gouda

---

**Abstract**

For some time now, in situ measurements of oxygen have been carried out for scientific research in the upper soil layers by means of thin to very thin polarographic electrodes. In these scientific applications the concentration of oxygen is being measured in layers with a thickness of a few millimetres to a few centimetres. These electrodes (of small dimensions) are because of their construction not suitable for soil remediation projects. On the basis of a needle electrode, a heavier basic prototype was developed, which is characterized by a larger diameter (3 mm instead of 1 mm) and by three sensors placed into the same electrode instead of one. The basic prototype was tested extensively in the field at approximately 10 locations with different soil structures. The test results showed that although the basic prototype of the oxygen electrode is a measuring instrument with strong potentials, in the present construction it is only limited suitable for the characterization of soils in regard of the distribution of oxygen.

Recently, a new possibility for the in situ measurement of oxygen has been presented, by means of an optical sensor. The coating of a glass fibre is being stimulated by light to fluorescence. Oxygen causes the fluorescence to extinguish. Van Essen Instruments and TNO have filed a patent application for a newly developed measuring method with an optical electrode. This sensor is expected to be operational by the beginning of 2000.

On the basis of a written survey under potential users of in situ measuring, lists of demands have been drawn up for the instruments to be developed for characterization and monitoring. These lists should indicate with which specifications the in situ measuring instruments of oxygen in the soil have to comply, so that - within the boundary conditions of the sensors and peripherals - only those measuring instruments will be developed that 'the market' wants and will use.

When the items 'characterization' and 'monitoring' were checked against these lists, it was found out that the optical sensor satisfied more in some aspects than the polarographic sensor. Summarizing, it may be stated that the optical sensor offers best possibilities to be developed into a usable instrument. For the further development of the oxygen probe the optical oxygen sensor will be used. Phase 2 of the project will be focussed at the development of equipment which can 'push the sensor into the soil', needed for the characterization instrument, and at the way of applying the monitoring instrument.

---

**Keywords**

**Controlled terms:**

in situ, measure, monitoring, oxygen, soil remediation

**Uncontrolled terms:**

characterization, oxygen probe

---

**Project title**

Development of an oxygen probe

**Projectmanagement**

Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.  
(ir. E. van den Akker, 0570-679431)

---

This report can be obtained by: CUR/NOBIS, PO Box 420, 2800 AK Gouda, The Netherlands  
Dutch Research Programme In-Situ Bioremediation (NOBIS)

## VOORWOORD

Dit rapport beschrijft de resultaten van de eerste fase van het onderzoeksproject 'Ontwikkeling zuurstofsonde'.

Voor de uitvoering van het onderzoek is een consortium gevormd, bestaande uit Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V., Microscale Measurements (The Netherlands V.O.F.) en Van Essen Instruments B.V. De benodigde theoretische kennis van de zuurstofsonde is door Microscale Measurements en Van Essen Instruments ingebracht. 'Oranjewoud' is penvoerder en heeft veldwerk verricht met zuurstofsondes en de verkregen gegevens geïnterpreteerd.

In dit rapport zijn de resultaten van fase 1a en 1b uit het prekwalificatievoorstel (Onderzoeksproject ontwikkeling zuurstofsonde, kenmerk: 81082rp.001, 4 april 1997) opgenomen. De deelresultaten 1a en 1b bestaan uit het beschrijven van het basisprototype zuurstofelektrode, het evalueren van de uitgevoerde veldproeven, de interpretatie van de uitgevoerde marktstudie en de vergelijking tussen de verschillende typen elektroden. Deelfase 1c wordt tegelijkertijd met fase 2 uitgevoerd en is als zodanig nog niet opgestart.

maart 2000

# INHOUD

		SAMENVATTING	vi
		SUMMARY	viii
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
Hoofdstuk	2	ACHTERGROND EN ONDERZOEKSKADER	3
	2.1	Probleemdefinitie	3
	2.2	Doelstelling	4
	2.3	Plan van aanpak	4
Hoofdstuk	3	BASISPROTOTYPE ZUURSTOFELEKTRODE	7
	3.1	Uitvoering	7
	3.2	Principe van polarografische zuurstofmeting	7
	3.3	Meetopstelling	8
	3.4	Membraan	8
	3.5	Polarisatie	9
	3.6	Kalibratie	9
	3.7	'Roereffect'	10
	3.8	Validatie	11
	3.9	Randvoorwaarden	11
Hoofdstuk	4	VELDMETINGEN MET HET BASISPROTOTYPE	13
	4.1	Veldmethodieken	13
	4.2	Invloed van de afstand tussen meetelektrode en referentie-elektrode bij zuurstofmeting	13
	4.3	Insteltijd op locatie	14
	4.4	Doordringen van zuurstof in boorgaten	17
	4.5	Veldmetingen met de zuurstofelektrode	18
	4.5.1	Locatiebeschrijvingen	19
	4.5.2	'Geslaagde' metingen	19
	4.5.3	'Afwijkende' metingen	23
	4.6	Evaluatie	25
Hoofdstuk	5	OPTISCHE VERSUS POLAROGRAFISCHE ZUURSTOFSENSOR	27
	5.1	Optische zuurstofsensor	27
	5.2	Technische vergelijking van zuurstofsensoren	27
	5.3	Operationele vergelijking van zuurstofsensoren	31
Hoofdstuk	6	MARKTSTUDIE	33
	6.1	Algemeen	33
	6.2	Opzet van de enquête	33
	6.3	Uitvoering en respons van de enquête	34
	6.4	Resultaten van de enquête	34

Hoofdstuk	7	PROGRAMMA VAN EISEN	37
	7.1	Algemeen	37
	7.2	Programma van eisen voor het karakterisatie-instrument	37
	7.3	Programmering van eisen voor het monitoringsinstrument	39
Hoofdstuk	8	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	41
Bijlage	A	BLANCO ENQUÊTEFORMULIER	
Bijlage	B	RUWE GEGEVENS VAN DE ENQUÊTE	
Bijlage	C	RESULTATEN VAN DE ENQUÊTE	
	C1	Verwerkingssystematiek	
	C2	Algemene vragen	
	C3	Sensorspecificatie voor karakterisatie	
	C4	Sensorspecificatie voor monitoring	
	C5	Instrumentspecificatie voor karakterisatie	
	C6	Instrumentspecificatie voor monitoring	

## SAMENVATTING

### Ontwikkeling zuurstofsonde

In situ metingen van zuurstof in de bovenste bodemlagen met behulp van zeer dunne tot dunne polarografische elektroden worden reeds langere tijd voor wetenschappelijk onderzoek uitgevoerd. Bij deze wetenschappelijke toepassingen wordt de concentratie van zuurstof gemeten in lagen met een dikte van enkele millimeters tot enkele centimeters. De dimensies van de elektroden zijn derhalve op deze schaal afgestemd. Wanneer in de diepte een zeer groot oplossend vermogen (0,01 mm) is vereist, alsmede voor de meting van de fotosynthese-activiteit, zijn glazen micro-elektroden (Clark-elektroden) aan te bevelen. Voor de in situ meting van de zuurstofconcentratie zijn mini-elektroden ontwikkeld. Dit type, waarin de elektrode in een roestvrijstaalen naald is geplaatst, wordt aangeduid als naaldelektrode. Deze micro- en mini-elektroden zijn door hun uitvoering als zodanig ongeschikt voor toepassing in projecten die betrekking hebben op bodemsaneringen.

In het NOBIS-project 'Imbibitie en drainage' is, uitgaande van deze naaldelektrode, een zwaarder basisprototype ontwikkeld, dat zich kenmerkt door een grotere diameter (3 mm in plaats van 1 mm) en het feit dat er drie sensoren in dezelfde elektrode zijn geplaatst in plaats van één. De elektrode wordt toegepast in combinatie met een Edelmanboor. Na een boorslag wordt de elektrode in het boorgat geplaatst en tot in de ongeroerde grond gedrukt. Na de stabilisatie kunnen de signalen worden afgelezen. Met het basisprototype zijn binnen het project 'Imbibitie en drainage' veelbelovende testresultaten verkregen. Het doel van het onderhavige project is het (uit)ontwikkelen van prototypen in situ zuurstofsonden, inclusief bijbehorend systeem voor data-logging en software, voor de karakterisatie en monitoring van zuurstofgehalten in de bodem.

Het basisprototype is uitvoerig in het veld getest op circa 10 locaties met verschillende bodemopbouw. Uit de verkregen resultaten blijkt dat bij veel van de metingen een duidelijke trend is waargenomen met betrekking tot de afname van het zuurstofgehalte in de diepte. Ook het detecteren van de nulconcentratie heeft geen problemen opgeleverd. Bij de metingen zijn echter ook een aantal minder sterke punten naar voren gekomen. De ondervonden problemen zijn geen gevolg van het principe van de elektrode, maar van de technische uitvoering ervan.

Geconcludeerd kan worden dat met het basisprototype zuurstofelektrode weliswaar een meetinstrument wordt geboden met sterke potentiële mogelijkheden, maar dat het in de huidige uitvoering maar beperkt geschikt is voor de karakterisatie van bodems.

Recentelijk heeft zich een nieuwe mogelijkheid voor de in situ meting van zuurstof aangediend, namelijk met behulp van een optische sensor. De coating van een glasfiber wordt door licht tot fluorescentie gestimuleerd. Zuurstof leidt tot een uitdoving van de fluorescentie. Het is nu mogelijk om aan de hand van de faseverschuiving van het licht ten opzichte van een referentie (wat een grote hoeveelheid meetelektronica vereist) of de absolute hoogte van het nieuwe signaal (wat bij beschadiging tot foutieve meetwaarden leidt) het zuurstofgehalte te meten. Van Essen Instruments en TNO hebben octrooi aangevraagd op een nieuw ontwikkelde meetmethode met een optische elektrode, die de voordelen van beide meetmethoden combineert en de nadelen overwint. Deze sensor is naar verwachting begin 2000 operationeel.

Aan de hand van een schriftelijke enquête onder potentiële gebruikers van in situ meetinstrumenten (relatiebestand NOBIS/NOVEM) zijn programma's van eisen (pve's) opgesteld voor de te ontwikkelen instrumenten voor karakterisatie en monitoring. De pve's hebben tot doel aan te geven aan welke specificaties in situ meetinstrumenten voor zuurstof in de bodem moeten



voldoen, opdat binnen de beperkende randvoorwaarden van sensoren en randapparatuur door 'de markt' gewenste en bruikbare meetinstrumenten kunnen worden ontwikkeld.

Bij toetsing van de polarografische en de optische zuurstofsensor aan het pve voor de toepassing 'karakterisatie' blijkt de optische sensor beter te voldoen op de aspecten gewenst meetmedium (bodemvocht en bodemlucht), kruisgevoeligheid voor chemicaliën ( $H_2S$ ), gebruiksvriendelijkheid (geen referentie-elektrode nodig) en vermoede betrouwbaarheid (afwijking van meetresultaat ten gevolge van beschadiging).

Voor de toepassing 'monitoring' is de optische sensor te prefereren op grond van de betere prestaties bij de aspecten gewenst meetmedium (bodemvocht en bodemlucht), gebruikperiode zonder ijking (één jaar), kruisgevoeligheid voor chemicaliën ( $H_2S$ ) en gebruiksvriendelijkheid (geen referentie-elektrode nodig).

De overige eisen in het pve lijken voor beide typen sensoren goed haalbaar en kunnen dan ook niet discriminerend voor één van beide typen optreden. Samenvattend lijkt het erop dat de optische sensor de beste mogelijkheden biedt om tot een bruikbaar instrument te komen. Bij de verdere ontwikkeling van de zuurstofsonde zal dan ook gebruik worden gemaakt van de optische zuurstofsensor. Fase 2 van het project zal zich met name richten op de ontwikkeling van 'wegdrukapparatuur' voor het karakterisatie-instrument en de wijze van aanbrengen van het monitoringsinstrument.

## SUMMARY

### Development of an oxygen probe

For some time now, in situ measurements of oxygen have been carried out for scientific research in the upper soil layers by means of thin to very thin polarographic electrodes. In these scientific applications the concentration of oxygen is being measured in layers with a thickness of a few millimetres to a few centimetres. The dimensions of the electrodes are sized to this scale. If a considerable resolution (0.1 mm) is required in the depth, as well as for the measurement of photosynthesis activities, glass micro electrodes (Clark electrodes) are recommendable. Mini electrodes have been developed to perform in situ measurements of the concentration of oxygen. This type, where the electrode is placed in a stainless steel needle, is called needle electrode. Because of their construction, these micro and mini electrodes are unsuitable for applications in projects related to soil remediation.

In the NOBIS-project 'Imbibition and drainage' a heavier basic prototype was developed on the basis of the needle electrode, which is characterized by a larger diameter (3 mm instead of 1 mm) and by three sensors placed into the same electrode instead of one. The electrode is applied in combination with an Edelman-bore. The electrode is put into the borehole and pushed into untouched soil. After stabilization the signals can be read. With this basic prototype, promising test results were obtained during the project 'Imbibition and drainage'. The purpose of this project is the development of prototypes of in situ oxygen probes, including the corresponding system for data logging and software, for the characterization and monitoring of oxygen contents in the soil.

The basic prototype was tested extensively in the field at approximately 10 locations with different soil structures. The results showed that a lot of the measurements gave a clear tendency towards decrease of the oxygen content in the depth. Also, detection of the zero concentration was not a problem. However, during the measurements also some disadvantages appeared. The problems encountered were not caused by the principles of the electrode but by its technical construction.

It can be concluded that although the basic prototype of the oxygen electrode is a measuring instrument with strong potentials, in the present construction it is only limited suitable for the characterization of soils in regard of the distribution of oxygen.

Recently, a new possibility for the in situ measurement of oxygen has been presented, by means of an optical sensor. The coating of a glass fibre is being stimulated by light to fluorescence. Oxygen causes the fluorescence to extinguish. Until now it was possible to measure the content of oxygen for example by means of a phase shift of the light compared to a reference (which requires a considerable amount of measuring electronics) or by the absolute level of the new signal (which leads to erratic measuring results in case of damage). Van Essen Instruments and TNO have filed a patent application for a newly developed measuring method with an optical electrode, which combines the advantages of both mentioned measuring methods but overcomes the disadvantages. This sensor is expected to be operational at the beginning of 2000.

On the basis of a written survey under potential users of in situ measuring instruments (data file NOBIS/NOVEM) lists of demands have been drawn up for the instruments to be developed for characterization and monitoring. These lists should indicate with which specifications the in situ measuring instruments of oxygen in the soil have to comply, so that - within the boundary con-

ditions of the sensors and peripherals - only those measuring instruments will be developed that 'the market' wants and will use.

When the polarographic and optical oxygen sensors were checked according to the lists of demands for the item 'characterization', it was found out that the optical sensor satisfied more with respect to chosen measuring medium (soil moisture and soil air), cross sensibility with chemicals ( $H_2S$ ), user friendliness (no reference electrode is needed) and expected reliability (erratic results because of damage).

For the item 'monitoring' the optical sensor is preferred because of better performance with respect to chosen measuring medium (soil moisture and soil air), time of use without gauging (one year), cross sensibility with chemicals ( $H_2S$ ) and user friendliness (no reference electrode is needed).

The other demands listed seem feasible for both types of sensors and cannot be used as a discriminating factor for one of the types. Summarising, it may be stated that the optical sensor offers best possibilities to be developed into a usable instrument. For the further development of the oxygen probe the optical oxygen sensor will be used. Phase 2 of the project will be focussed at the development of equipment which can 'push the sensor into the soil', needed for the characterization instrument, and at the way of applying the monitoring instrument.

## HOOFDSTUK 1

### INLEIDING

In het kader van het onderzoek behorende bij het NOBIS-project 'Verbetering van de positie van de in situ biodegradatievariant door toevoeging van imbibitie en drainage aan bestaande theorie' (I&D) wordt onder andere aandacht besteed aan het in kaart brengen van anaërobe en aërobe zones in de bodem en de bepaling van het zuurstofgehalte en de redoxpotentiaal. Hieruit is de behoefte ontstaan om een veldmethodiek te ontwikkelen om zuurstof in situ te meten. Hiervoor zijn momenteel nog geen geschikte methodieken in de markt aanwezig.

De Rijksuniversiteit Groningen (RUG) maakt bij onderzoek in slibgronden gebruik van een zuurstof-, redox- en sulfide-elektrode. De meting kan plaatsvinden in niet-stromend water, zelfs bij zeer lage vochtgehalten. Op basis van dit concept heeft het consortium I&D samen met Microscale Measurements sondes voor zuurstof en redox ontwikkeld. Het gebruik van deze sondes is gekoppeld aan een Edelmanboring. Na iedere boorslag wordt de sonde in het boorgat neergelaten. De sonde prikt vervolgens in de nog ongeroerde grond circa 15 cm onder de bodem van het boorgat. De meting wordt verricht, de sonde wordt uit het boorgat getrokken en de boring wordt doorgezet, waarna de sonde weer in het boorgat wordt geplaatst, enzovoorts. De methodiek is in enkele boringen op uitvoerbaarheid getoetst. Op basis hiervan zijn de sondes aangepast en vervolgens uitvoerig getest op twee locaties. Na nog enige verbeteringen is een basisprototype ontwikkeld, waarmee metingen zijn verricht op een derde locatie.

Uit de verkregen resultaten is geconcludeerd dat een zuurstofmeting met de sonde een grote kans biedt op een uitvoerbare veldwerkmethode. Tevens is de indruk ontstaan dat er niet alleen toepassingsmogelijkheden zijn voor de sonde op het gebied van karakterisering, maar ook voor het monitoren van in situ saneringen. Uit overleg met NOBIS is gebleken dat er een grote behoefte is aan dergelijke technieken. Het meten van de redoxpotentiaal met een sonde biedt, technisch gezien, dezelfde perspectieven als het meten van zuurstof. De meerwaarde van het opnemen van deze parameter werd bij de start van het project klein geacht. De aandacht is dan ook geconcentreerd op het meten van zuurstof voor karakterisatie en monitoring.

Om te inventariseren wat de toepassingsmogelijkheden van de zuurstofsonde zijn, en om hiervoor robuuste prototypen te ontwikkelen, is het project 'Ontwikkeling zuurstofsonde' opgezet. Ten behoeve van dit project is een samenwerkingsverband opgezet bestaande uit een kennisinstituut (Microscale Measurements), een eindgebruiker (Van Essen Instruments) en een adviesbureau ('Oranjewoud').

In het kader van de onderzoeksprogramma's van NOBIS en NOVEM wordt niet alleen de ontwikkeling van in situ meetinstrumenten voor zuurstof, maar ook voor BTEX, CKW en olie/PAK gestimuleerd. Voor de afstemming en sturing van de verschillende projecten is een begeleidingscommissie opgericht, waarin verschillende consortialeden (adviesbureaus, eindgebruikers, kennisinstellingen en de subsidiegevers) zitting hebben. Om de wensen vanuit de markt ten aanzien van in situ meetinstrumenten te peilen, is door de begeleidingscommissie besloten een gezamenlijke marktstudie in de vorm van een enquête te houden.

Sinds de start van het project is naast de gebruikte polarografische elektrode ook het optische meetprincipe zover tot ontwikkeling gebracht dat dit voor de ontwikkeling van een zuurstofsonde in beeld komt.

### *Leeswijzer*

In hoofdstuk 2 wordt de achtergrond en het onderzoekskader (probleemdefinitie, doel en plan van aanpak) van het project besproken. In hoofdstuk 3 wordt het basisprototype zuurstofsonde beschreven, waarna vervolgens in hoofdstuk 4 de veldmetingen met het basisprototype aan bod komen. In hoofdstuk 5 worden de optische en de polarografische zuurstofsensoren vanuit technisch en operationeel perspectief met elkaar vergeleken. De marktstudie en de resultaten van de enquête komen in hoofdstuk 6 ter sprake. De hieruit volgende programma's van eisen voor de meetinstrumenten worden in hoofdstuk 7 gepresenteerd en besproken. Het rapport wordt in hoofdstuk 8 afgesloten met de conclusies en aanbevelingen.

### ACHTERGROND EN ONDERZOEKSKADER

#### 2.1 Probleemdefinitie

##### *Metten van zuurstof in de bodem*

Voor het meten van zuurstof in de verzadigde bodem bestaan vooralsnog geen eenduidige methodieken. Voor zuurstofmetingen wordt vaak gebruik gemaakt van apparatuur gebaseerd op de Clarck-cel. Deze techniek heeft als nadeel dat er 'grote' hoeveelheden zuurstof worden verbruikt, waardoor er stroming moet zijn om tot een betrouwbare meting te komen. In de praktijk betekent dit dat grondwater uit een peilbuis on-site door een flowcel wordt geleid, waarbij het zuurstofgehalte wordt gemeten. Deze methodiek kent vele nadelen. Allereerst heeft het grondwater in de peilbuis een gemiddelde samenstelling, afhankelijk van de plaatsing en lengte van het filter. De peilbuis staat in contact met de atmosfeer, waardoor zuurstofdiffusie een onbetrouwbare meting tot gevolg kan hebben. Tijdens het pompen kan zuurstof in het grondwater intreden en een fout in de meting veroorzaken. Een extra probleem bij het meten van zuurstof in grondwater is dat de metingen alleen daar kunnen worden uitgevoerd waar een peilbuis is geplaatst. Het plaatsen van een diepe peilbuis alleen om het zuurstofgehalte te bepalen, met de kennis dat alleen op die ene plek het gehalte bekend zal zijn, tezamen met bovenstaande problematiek maakt een dergelijke meting niet aantrekkelijk. Het zou gewenst zijn om een veelheid aan meetpunten in de bodem te hebben. Aan de hand daarvan kan worden besloten waar tijdens een sanering het zuurstofgehalte kritiek is en/of maatgevend is voor de voortgang van de sanering en dus gemonitord moet worden. Vanzelfsprekend is ook voor monitoring van het zuurstofgehalte een betrouwbare methodiek nodig. Op dit moment is monitoring niet meer dan zo nu en dan handmatig meten van het zuurstofgehalte.

Het meten van zuurstof in de onverzadigde zone is op dit moment alleen mogelijk door meting van het percentage zuurstof in de bodemlucht. Naast dezelfde problemen die zich voordoen bij een zuurstofmeting in de verzadigde zone, is hierbij tevens sprake van meting in een verkeerd medium. De afbraak van verontreinigingen speelt zich af in het bodemvocht. Een eenvoudige verrekening van zuurstof in de dampfase naar zuurstof in de waterfase is hierbij niet afdoende. Het is mogelijk dat de zuurstofoverdracht wordt belemmerd door de aanwezigheid van apolaire verontreiniging die zich als een film tussen de bodemlucht en het bodemvocht bevindt en daarmee de diffusieweg frustreert.

##### ***Knelpunt***

Het in situ meten en monitoren van het zuurstofgehalte op een eenvoudige, betrouwbare en meervoudig toepasbare economische wijze is een probleem en frustreert de uitvoering van diverse in situ saneringen.

##### ***Basisprototype***

Bij de ontwikkeling van het basisprototype zuurstofsonde in het project I&D zijn een aantal specifieke problemen aan het licht gekomen. De zuurstofsensoren zijn voorzien van een geëtste platina-punt. Aan de platina-elektrode vindt reductie van zuurstof plaats. De platinapunt is verwerkt in een roestvrijstalen omhulsel en voorzien van een zuurstofpermeabel membraan. Bij het meten van de stroomsterkte in de grond, zoals die optreedt door de heersende zuurstofconcentratie, is de diffusiesnelheid van zuurstof de snelheidsbepalende stap. Door het extreem kleine oppervlak van het sensordeel van de sonde is de consumptie zeer gering. Als gevolg van het kleine meetpunt vinden de zuurstofmetingen op 'moleculaire schaal' plaats. Of deze diffusielimitatie van belang is bij bodemonderzoek, dat vele malen robuuster is dan het wetenschappelijk onderzoek in slib, wordt onderzocht.

Zuurstofmetingen in de bodem met het basisprototype zijn in sterke mate afhankelijk van factoren als:

- fotosynthese in de bovengrond (zuurstofproductie als gevolg van de aanwezigheid van algen);
- de aanwezigheid van plantenwortels ('radial oxygen loss' in de wortelbare zone tot ca. de gemiddelde hoogste grondwaterstand);
- de aanwezigheid van organisch materiaal (rottingsprocessen over de gehele meetdiepte).

Deze effecten, in combinatie met de zeer plaatselijke detectie van de zuurstofsonde, maken grote fluctuaties mogelijk in de meetresultaten. Middeling van de meetresultaten van de diverse sensoren is wel mogelijk maar vanwege de hierboven genoemde afwijkingen niet wenselijk. Vooralsnog wordt van de meetresultaten een curve vastgelegd op basis van een logaritmisch gemiddelde. Bij deze selectie is het erg belangrijk om de meetgegevens te combineren met de bodemopbouw ter plaatse. Dit alles leidt tot een arbeidsintensieve en subjectieve interpretatie van de meetgegevens.

Om een duidelijk beeld te krijgen over het verloop van het zuurstofgehalte moeten metingen over kleine diepte-intervallen worden uitgevoerd. Dit leidt bij het huidige apparaat, waarbij het gebruik van de zuurstofsonde is gekoppeld aan een Edelmanboring, tot een zeer arbeidsintensief werk. Na iedere boorslag moet namelijk de sonde in de boring worden gedrukt. Er moeten adequate voorzieningen worden getroffen om te zorgen dat de sensor tijdens de meting in rust is. Tijdens de metingen duurt het vaak enkele minuten voordat een stabiele waarde kan worden afgelezen. Door de combinatie van de elektrode met een handboring is slechts een beperkte diepte bereikbaar.

### ***Knelpunt***

Het basisprototype functioneert, maar voldoet nog niet aan de eisen die aan een betrouwbare praktische zuurstofsonde worden gesteld. Uitwerking van het prototype voor verschillende doeleinden behoeft onderzoek, waarbij met name aandacht voor de plaatsing van de sensor in de sonde en dataverwerking van belang is.

## **2.2 Doelstelling**

Het doel van dit project is het (uit)ontwikkelen van prototypen in situ zuurstofsonden, inclusief bijbehorend systeem voor datalogging en software, voor de karakterisatie en monitoring van zuurstofgehalten in de bodem.

## **2.3 Plan van aanpak**

Er wordt voor de te ontwikkelen zuurstofsonde onderscheid gemaakt in het toepassingsgebied karakterisatie (vastleggen van de situatie) en monitoring (vastleggen van verandering). Het project is onderverdeeld in twee fasen:

Fase 1: Technische en gewenste mogelijkheden:

- a. evaluatie van het basisprototype;
- b. programma van eisen en randvoorwaarden;
- c. schetsontwerpen en toetsing.

Fase 2: Ontwikkeling van prototypen:

- a. ontwerpen van prototypen;
- b. testen van kritische componenten;
- c. realiseren van prototypen;
- d. testen van prototypen.

Bij de aanvang van het project is besloten om fase 1c bij fase 2 te voegen. In deze rapportage komen dan ook alleen fase 1a en 1b aan bod.





## HOOFDSTUK 3

### BASISPROTOTYPE ZUURSTOFELEKTRODE

#### 3.1 Uitvoering

De gepresenteerde elektrode voor zuurstof is ontwikkeld vanuit naaldelektroden - voor zuurstof, redox of sulfide - die door *Microscale Measurements The Netherlands V.O.F.* te Den Haag worden gefabriceerd. Deze roestvrijstalen elektroden bevatten één sensor die is gemonteerd in een naald met een diameter van 1 mm en een lengte van 10 cm. Voor langere elektroden is voor een trapsgewijze opbouw gekozen (zie afbeeldingen links). Deze elektroden worden bijna uitsluitend voor wetenschappelijke doeleinden gebruikt, doorgaans om de verticale submillimeter-verdeling te bepalen van de concentraties van zuurstof en sulfide, alsmede van de redoxpotentiaal in (onderwater-) bodems en sedimenten. Deze elektroden zijn door hun uitvoering als zodanig ongeschikt voor toepassing in projecten die betrekking hebben op bodemsaneringen.

Het ontwikkelde *basisprototype* zuurstofelektrode (zie afbeelding rechts) onderscheidt zich van de bovengenoemde elektroden door een aanmerkelijk zwaardere behuizing en door het feit dat iedere elektrode drie sensoren bevat. De signalen van deze sensoren kunnen separaat op meetapparatuur worden afgelezen. De maximale insteek van de gepresenteerde elektrode is 22 cm (opbouw: 1,5 cm Ø 3 mm, 1,5 mm Ø 6 mm, 19 cm Ø 8 mm), maar er zijn ook exemplaren vervaardigd met een insteeklengte van 50 cm. Aan de bovenkant van de elektrode bevindt zich een DIN-steker, waarmee de elektrode via een meeraderige afgeschermd verlengkabel wordt verbonden met de meetapparatuur.

Voor metingen in diepe boorgaten kan de behuizing worden verlengd door gebruik te maken van 150 cm lange RVS-buizen met schroefdraad. Door het gebruik van een afdichtingsring (*washer*) wordt voorzien in een waterdichte afsluiting. De resultaten, die in deze rapportage worden vermeld, zijn verkregen door gebruik te maken van deze elektroden in combinatie met zes-kanaals meetapparatuur en een nA-meter, beide geleverd door *Microscale Measurements*.

#### 3.2 Principe van polarografische zuurstofmeting

In een waterig milieu zal een stroom gaan lopen tussen een negatief geladen elektrode (kathode) en een anode wanneer de oplossing stoffen bevat die gereduceerd kunnen worden. Deze stroom is proportioneel met de totale hoeveelheid van verbindingen die wordt gereduceerd aan de kathode.

Bij gebruik van een platinadraad als kathode en een kalomel- of Ag/AgCl-elektrode als anode zal zuurstof aan de kathode tot water worden gereduceerd volgens de vergelijkingen:



Wanneer de spanning tussen anode en kathode (de zogenoemde polarisatiespanning) lager is dan 1000 mV zullen er geen andere anorganische verbindingen dan zuurstof aan de platina-kathode worden gereduceerd. Bij de afwezigheid van storende (geoxideerde) organische verbindingen zal de stroom tussen anode en kathode derhalve proportioneel zijn aan de mate waarin zuurstof wordt gereduceerd. Deze is op zijn beurt afhankelijk van de snelheid waarmee zuurstof naar de anode wordt getransporteerd en deze is weer direct afhankelijk van de concentratie van zuurstof in de bulkvloeistof. Ten gevolge hiervan kan de optredende stroom als een maat worden

gebruikt om de heersende zuurstofconcentratie te berekenen. Om deze stroom te kunnen herleiden naar de concentratie zuurstof moet de elektrode voorafgaand aan de metingen worden gekalibreerd.

De stroom ( $I$ ), die het gevolg is van de consumptie van zuurstof door de elektrode, kan worden beschreven als:

$$I = 4 F \cdot A_c \cdot J_{\text{zuurstof}} \quad (4)$$

waarin:

- $F$  is de Faraday-constante;
- $A_c$  is de oppervlakte van de kathode;
- $J_{\text{zuurstof}}$  is de flux van zuurstof naar de kathode.

Uit deze vergelijking blijkt dat de mate waarop reductie van zuurstof optreedt een functie is van de oppervlakte van de platina-elektrode. Bij een relatief groot oppervlak bestaat de mogelijkheid dat in de bodem de mate waarin zuurstof de elektrode bereikt bepaald wordt door de diffusiesnelheid. Dit heeft tot gevolg dat te lage zuurstofconcentraties worden gemeten. Door een elektrode-oppervlak van 0,002 - 0,003 mm<sup>2</sup> te kiezen wordt voorkomen dat de heersende zuurstofconcentratie wordt beïnvloed door de eigen consumptie van de elektrode.

### 3.3 Meetopstelling

Een meetopstelling bestaat uit een zuurstofelektrode, een referentie-elektrode en een stroommeter. Over de zuurstofelektrode (kathode) en de referentie-elektrode (anode) staat een spanning van 750 mV (zie 3.5 voor details). In verband met de lage stroomsterkte is het aan te bevelen om gebruik te maken van afgeschermd kabels, zie voorzien zijn van connectoren met goudplating.

De hier gerapporteerde waarnemingen zijn verkregen door gebruik te maken van:

- een basisprototype zuurstofelektrode met drie sensoren;
- een kalomel- of Ag/AgCl-elektrode als referentie-elektrode;
- een zes-kanaals nA-meter;
- coaxkabels, voorzien van BNC's met goudplating.

### 3.4 Membraan

Aangezien de mate waarin reductie van zuurstof optreedt een functie is van de oppervlakte van de platina-elektrode, zal bedekking van (een deel van) de platina-elektrode door bijvoorbeeld organische moleculen een verandering tot gevolg hebben voor de elektrodekaracteristieken. Dit kan voor een zeer belangrijk deel worden voorkomen door de platina-elektrode te voorzien van een zuurstofpermeabel membraan. Een dergelijk membraan treedt niet alleen op als selectieve barrière, maar kan tevens fungeren als '*protective shield*'. Het nut van deze laatste functie is vermoedelijk beperkt voor elektroden die gebruikt worden in bodemsaneringsprojecten.

Er zijn verschillende typen zuurstofpermeabele membranen; de belangrijkste zijn DePex en cellulose-nitrat. Aan de laatste wordt de voorkeur gegeven in verband met de gemakkelijke wijze van aanbrengen en verwijderen. Bij alle in deze rapportage vermelde waarnemingen is gebruik gemaakt van elektroden met een cellulose-nitrat membraan.

### 3.5 Polarisation

Bij een constante zuurstofconcentratie neemt de stroom tussen kathode en anode toe met toenemende polarisatiespanning (zie fig. 1). Echter, tussen 600 en 800 mV is deze toename relatief gering. Meestal wordt voor de polarisatiespanning een waarde van 750 mV aangehouden. Bij deze waarde is de output van de elektrode relatief hoog, terwijl kleine variaties in de polarisatiespanning weinig effect sorteren. Ten gevolge hiervan is de kalibratiecurve (elektrodesignaal versus zuurstofconcentratie) nagenoeg lineair, hetgeen betekent dat kan worden volstaan met een tweepuntsijking.

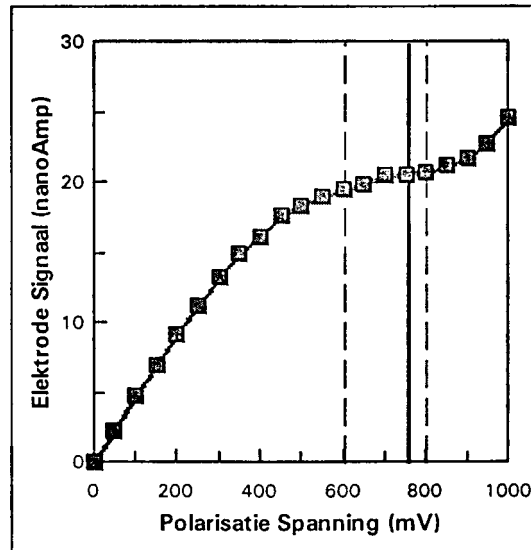


Fig. 1. Karakterisatiecurve van een zuurstofelektrode.

Voor het gebruik moeten de zuurstofelektroden worden gepolariseerd om het membraan te conditioneren. Deze polarisatie wordt uitgevoerd door de zuurstof- en de referentie-elektrode in een elektrisch circuit te plaatsen. De aanbevolen polarisatietijd bedraagt ongeveer 1 uur, langer schaadt niet.

De gebruikte basisprototype zuurstofelektroden zijn voorzien van drie sensoren, die met een keuzeschakelaar op het meetinstrument in het meetcircuit kunnen worden geschakeld. Het gebruikte instrument (*Microscale Measurements* nanoAmp-meter model MM-MB10nA) is voorzien van zes aansluitingen voor elektroden. Door gebruik te maken van twee interne circuits worden alle aangesloten elektroden gepolariseerd, ook degene die niet in het meetcircuit zijn geplaatst.

Onvoldoende (te kort) gepolariseerde elektroden geven over het algemeen een te hoog signaal in verhouding tot de heersende zuurstofconcentratie (zie voorbeelden in 4.3).

### 3.6 Kalibratie

Vanwege de eenvoudige manier waarop zuurstofconcentraties van 100 % en 0 % luchtverzadiging kunnen worden verkregen, wordt er doorgaans de voorkeur aan gegeven zuurstofelektroden bij deze waarden te ijken. Figuur 2 toont de 0 %- en 100 %-waarden voor de drie sensoren van een basisprototype zuurstofelektrode.

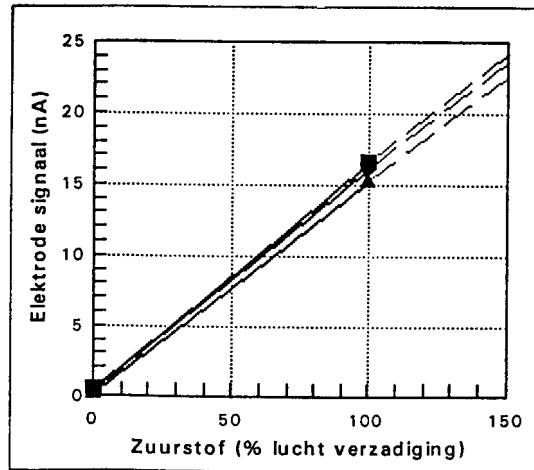


Fig. 2. Kalibratiecurven van de drie sensoren.

Uit de gemeten elektrodesignalen kan de heersende concentratie zuurstof als volgt worden berekend:

$$C_{\text{zuurstof}} = (I - I_{0\%}) / (I_{100\%} - I_{0\%}) \cdot C_{\text{verz}} \quad (5)$$

waarin:

- $C_{\text{zuurstof}}$  is de concentratie zuurstof (mg/l);
- $I$  is het gemeten elektrodesignaal (nA);
- $I_{0\%}$  is het signaal bij zuurstofloosheid (nA);
- $I_{100\%}$  is het signaal bij luchtverzadiging (nA);
- $C_{\text{verz}}$  is de concentratie zuurstof bij luchtverzadiging (mg/l).

De maximale hoeveelheid zuurstof die oplost in water (100 %-waarde) is sterk afhankelijk van een aantal factoren, waarvan temperatuur, saliniteit en druk de belangrijkste zijn. De maximale zuurstofconcentratie onder de heersende omstandigheden ( $C_{\text{verz}}$ ) kan ofwel worden gemeten met behulp van de zogenoemde Winkler-titratie, ofwel worden bepaald met een geijkte elektrode. Een veelgebruikte methode is echter om de maximale zuurstofconcentratie bij de heersende milieucondities af te lezen uit voor dit doel opgestelde gedetailleerde tabellen.

### 3.7 'Roereffect'

Voordat zuurstof door het selectieve membraan kan diffunderen om daarna te worden gereduceerd aan het oppervlak van de zuurstofelektrode, moet het een waterlaag net buiten de elektrode passeren waarin geen turbulentie of convectiestromingen optreden. Deze laag, die bekend staat als de *Diffusive Boundary Layer* (DBL), heeft een dikte van 0,1 tot 0,2 mm. In de DBL wordt het transport van zuurstof uitsluitend bepaald door moleculaire diffusie, hetgeen betekent dat het profiel van zuurstof er een lineair verloop heeft.

De flux van zuurstof ( $J_{\text{zuurstof}}$  in (4)) is afhankelijk van:

- a. de effectieve diffusiecoëfficiënt onder de heersende condities;
- b. de steilheid van het zuurstofprofiel in het membraan.

Het is met name de laatste conditie die verantwoordelijk is voor het roereffect. Roeren van de oplossing, vergelijkbaar met het plaatsen van de elektrode in stromend water, heeft tot gevolg dat de dikte van de DBL afneemt en derhalve dat de steilheid van het zuurstofverloop in het

membraan toeneemt. Dit heeft tot gevolg dat de flux van zuurstof naar de elektrode ( $J_{\text{zuurstof}}$ ) toeneemt met als gevolg dat, bij gebruik van dezelfde elektrodekaracteristieken voor 0 % en 100 % luchtverzadiging, een te hoge zuurstofconcentratie wordt waargenomen. Dit verschijnsel, dat bekend staat als het roereffect ('*stirring effect*') is te verwaarlozen bij gebruik van elektroden met een zeer kleine tipdiameter. Deze hebben echter als nadeel dat de stroomsterkte in de picoA-range ligt. Bij elektroden met een groter sensingoppervlak moet met het roereffect rekening worden gehouden. De voor de hand liggende remedie is het uitvoeren van de kalibratie bij de heersende condities. Voor metingen in bodems komt dit neer op het kalibreren van de elektroden onder niet-geroerde omstandigheden.

### 3.8 Validatie

De door een basisprototype zuurstofelektrode gemeten zuurstofconcentraties zijn tevens bepaald met behulp van de Winkler-titratie. Daarbij is zowel de temperatuur als de saliniteit gevarieerd. De resultaten (Winkler in drievoud, elektrodemetingen in viervoud) met de bijbehorende standaarddeviaties zijn vermeld in tabel 1.

Er zijn geen noemenswaardige verschillen tussen de uitkomsten van beide methoden. Er kan derhalve worden geconcludeerd dat de polarografische zuurstofelektrode een betrouwbare methode is om de concentraties van opgelost zuurstof in waterige oplossingen te bepalen.

Tabel 1. Validatie van zuurstofelektrodemetingen.

temperatuur (° C)	saliniteit (‰)	100 %-waarde (mg/l)	Winkler-titratie (st.dev. voor N = 3)	zuurstofelektrode (st.dev. voor N = 4)
15	3	9,9	9,8 (0,2)	9,7 (0,1)
	10	9,5	9,4 (0,3)	9,5 (0,1)
	20	8,9	8,2 (0,8)	8,9 (0,2)
	30	8,4	8,4 (0,2)	8,3 (0,1)
20	3	8,9	8,9 (0,3)	9,0 (0,1)
	10	8,6	8,5 (0,2)	8,6 (0,2)
	20	8,1	8,0 (0,1)	8,0 (0,2)
	30	7,6	7,6 (0,2)	7,5 (0,3)
25	3	8,1	8,2 (0,3)	8,0 (0,2)
	10	7,8	7,7 (0,4)	7,7 (0,3)
	20	7,4	7,3 (0,3)	7,2 (0,3)
	30	6,9	6,8 (0,3)	6,9 (0,1)

### 3.9 Randvoorwaarden

Gezien het feit dat de polarografische meting van zuurstof een stroommeting is, kan de bepaling niet worden uitgevoerd in aquadest of gedemineraliseerd water. Voor toepassingen in bodems is dit niet van belang. Om dezelfde reden kunnen metingen niet worden uitgevoerd in lucht of geheel droge bodems.

Er zijn op dit moment nog geen gedetailleerde gegevens bekend over de randvoorwaarden met betrekking tot het vereiste minimale watergehalte van bodems om zuurstofmetingen met polarografische elektroden te kunnen uitvoeren. De resultaten van inleidende metingen zijn echter zeer hoopgevend. Betrouwbare resultaten zijn verkregen bij pF-waarden van 1,7 - 2,3 (veldcapaciteit) en zeer waarschijnlijk kunnen dergelijke resultaten ook worden bereikt bij een pF-waarde van 3. Metingen in bodems met een heersende pF-waarde lager dan de veldcapaciteit zijn zonder meer mogelijk.

Wel moet men erop bedacht zijn dat bij bodems met een pF-waarde boven de veldcapaciteit de afstand tussen zuurstofelektrode en referentie-elektrode een meer prominente rol gaat spelen. In tabel 2 is ter toelichting het verband tussen de pF-waarde en de drukhoogte weergegeven.

Tabel 2. Relatie tussen de pF-waarde en de drukhoogte.

pF-waarde	drukhoogte (h in cm)	toestand
-00	0	verzadigd
0	1	zeer nat
1	-10	nat
2	-100	vochtig (veldcapaciteit)
3	-1.000	droog (kieming vertraagd)
4,2	-16.000	zeer droog (verwelkingspunt)
5	-100.000	luchtdroog
7	-10.000.000	stoofdroog

### VELDMETINGEN MET HET BASISPROTOTYPE

#### 4.1 Veldmethodieken

##### *Gebruik van de Edelmanboor*

Ingenieursbureau 'Oranjewoud' heeft de volgende werkwijze gehanteerd. Met een Edelmanboor wordt een boorslag gemaakt, waarna de elektrode in het boorgat wordt geplaatst en tot in de ongeroerde grond wordt gedrukt. De referentie-elektrode wordt op 10 -15 cm-mv geplaatst. Na de stabilisatie kunnen de signalen van de sensoren worden afgelezen (zie 4.3 voor informatie over de insteltijd).

Na de notering van de signaalwaarden wordt de elektrode uit het boorgat verwijderd en wordt het boorgat verdiept. De metingen zijn, wanneer dat mogelijk bleek, doorgezet tot in het grondwater.

##### *Gebruik van een statief*

Aan de al bestaande testopstelling is een statief toegevoegd ten behoeve van de stabiliteit van de apparatuur. Om het statief en de verlengstangen tussen verschillende boorslagen in het meetgat tijdelijk te kunnen neerzetten, is in de buurt van het meetgat een tweede boring tot de maximaal te meten diepte uitgevoerd. De elektrode staat dus stevig en wordt niet bewogen, waardoor afwijkingen in de signalen ten gevolge van het roereffect worden geminimaliseerd. Een bijkomend voordeel is dat op de verlengbuizen een schaalverdeling kan worden aangebracht.

##### *Grond afgraven*

Aan de bovenzijde van de in de grond gedrukte elektrode wordt grond verwijderd, zodat de elektrode weer 5 cm dieper kan worden gedrukt. Hierdoor wordt geroerde grond bij elektrodetip uitgesloten en hoeven statief en boorstangen niet te worden verwijderd. Deze intensieve boormethode is alleen geschikt voor bodems met een maximale grondwaterstand van 0,75 m-mv.

#### 4.2 Invloed van de afstand tussen meetelektrode en referentie-elektrode bij zuurstofmeting

Bij de gevolgde meetstrategie is de referentie-elektrode op maaiveldhoogte geplaatst, terwijl de zuurstofelektrode in het boorgat van de Edelmanboring is geplaatst. Deze handelwijze heeft derhalve tot gevolg dat de afstand tussen de meet- en de referentie-elektrode kan toenemen van enkele decimeters tot enkele meters. Om na te gaan welke gevolgen dit heeft op de uitkomsten van de metingen zijn testmetingen op locatie uitgevoerd.

Aangezien de concentratie zuurstof in nagenoeg alle bodems afneemt met de diepte kan een testreeks alleen worden uitgevoerd wanneer de zuurstofelektrode op een vaste diepte wordt geplaatst. Daarom is gekozen voor de optie om de afstand tussen de elektroden te vergroten door de zuurstofelektrode te fixeren op 15 cm-mv en de horizontale afstand tussen de meet- en referentie-elektrode te vergroten door de laatste stapsgewijs steeds verder weg te plaatsen.

De metingen zijn uitgevoerd op de locatie Zuiderpark in Den Haag; de afstand tussen de zuurstofelektrode en de referentie-elektrode varieerde tussen 0,1 en 10 m. De metingen zijn uitgevoerd met een basisprototype zuurstofelektrode met drie sensoren, een Ag/AgCl-referentie-elektrode en de nanoAmp-meter. Bij alle metingen bedroeg de kabellengte 12 m. De punten zijn het gemiddelde van drie aflezingen (één per minuut). De lijn geeft het gemiddelde van de drie sensoren weer. De resultaten zijn grafisch weergegeven in figuur 3.



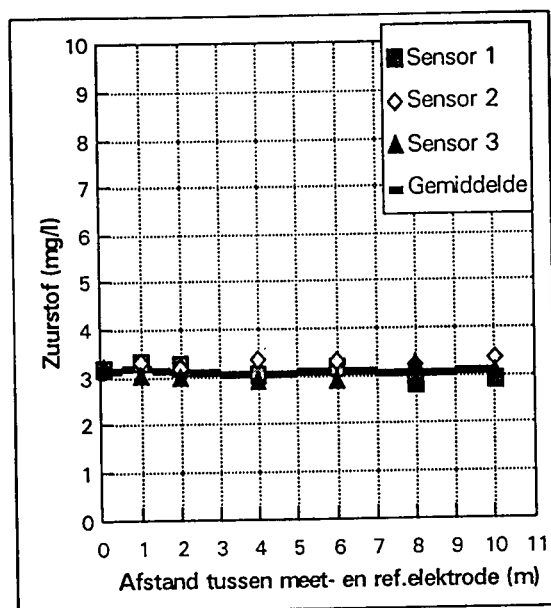


Fig. 3. Invloed van de (horizontale) afstand tussen de meetelektrode en de referentie-elektrode.

Er bleken geen significante verschillen te bestaan tussen de metingen. Er kan worden geconcludeerd dat de afstand tussen de beide elektroden, althans binnen de gemeten grenzen, geen rol van betekenis speelt.

Ondanks het feit dat een afstand van meerdere meters tussen de zuurstof- en de referentie-elektrode geen invloed heeft op de uitkomsten van de metingen, zal om praktische redenen toch worden nagegaan of het mogelijk is de beide elektroden in één behuizing te positioneren.

#### 4.3 Insteltijd op locatie

Onder laboratoriumcondities is gebleken dat de tijd die nodig is om een constant signaal te verkrijgen bij een constante zuurstofspanning in niet onbelangrijke mate verlengd wordt door de volgende drie factoren:

1. (te) dik membraan op de zuurstofelektrode;
2. vervuiling van de referentie-elektrode (zwarte keramische plug);
3. te kort polariseren.

ad 1. Door gebruik van de elektrode in bodems zal de dikte van het membraan afnemen, met als gevolg een kortere responstijd.

ad 2. Een toenemende vervuiling van de keramische plug van de referentie-elektrode leidt tot een verlenging van de responstijd.

Beide verschijnselen lijken door adequate maatregelen (b.v. plaatsen van elektroden in een beschermende behuizing) te kunnen worden voorkomen.

ad 3. In de praktijk kan te kort polariseren worden voorkomen. Wanneer men zich realiseert dat polarisatie alleen kan optreden wanneer de zuurstof- en de referentie-elektrode zich in hetzelfde elektrische circuit bevinden, dan is duidelijk dat polarisatie niet optreedt wanneer één (of beide) elektrode(n) zich in de lucht bevindt. Eenzelfde verschijnsel doet zich voor bij een zeer lage geleidbaarheid (b.v. aquadest of gedemineraliseerd water) of bij een extreem laag vochtgehalte (zie 3.9). In de praktijk is enige tijd wachten voordat de

eerste meting wordt uitgevoerd een afdoende remedie tegen te kort polariseren. Enkele minuten wachten is vaak voldoende.

Het effect van de polarisatietijd wordt geïllustreerd met een tweetal voorbeelden.

Het eerste voorbeeld heeft betrekking op de metingen die zijn uitgevoerd op de locatie Alphen, Noord-Brabant. Vanaf het maaiveld is de elektrode direct in de bodem gestoken (geen boring uitgevoerd). Er zijn drie metingen verricht: op 10 cm, op 15 cm en op 16 cm diepte. Voorafgaande aan meting 1 bevond de zuurstofelektrode zich gedurende enige tijd in de lucht. Het verloop van de meetsignalen is afgebeeld in figuur 4.

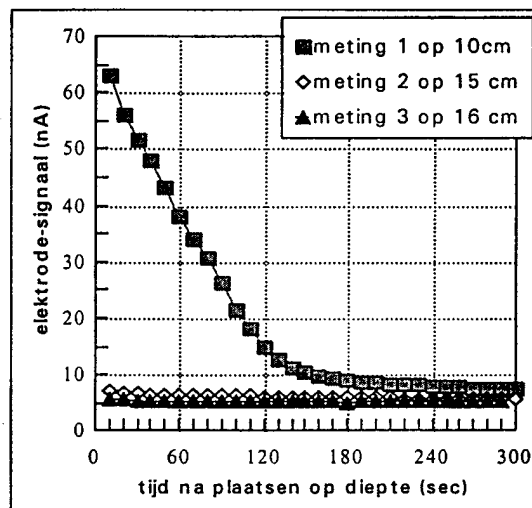


Fig. 4. Bepaling van de insteltijd, locatie Alphen.

Na de plaatsing op 10 cm diepte vertoonde het signaal gedurende twee minuten een steile, nagenoeg lineaire afname, gevolgd door een periode met een langzamere afname. Na het doordrukken van de elektrode naar een diepte van 15 cm had het nA-sigitaal al na 10 seconden een constante waarde bereikt. Hetzelfde trad op na het doordrukken tot een diepte van 16 cm.

Worden deze waarnemingen met behulp van de elektrodekaracteristieken (100 % luchtverzadiging: 13,1 nA; 0 % luchtverzadiging: 0,2 nA) vertaald naar de verdeling van zuurstof in de bodem, dan worden (schijnbare) zuurstofprofielen verkregen zoals afgebeeld in figuur 5.

Hieruit blijkt dat reproduceerbare profielen pas na 150 seconden kunnen worden verkregen. Dit wordt echter uitsluitend veroorzaakt door meting 1 op 10 cm diepte. Meting 2 (op 15 cm diepte) en meting 3 (op 16 cm diepte) geven al na 10 seconden (eerste waarneming) een constante concentratie aan. Het enige verschil tussen de metingen 2 en 3, vergeleken met meting 1, is dat effectieve polarisatie is opgetreden. Deze polarisatie is opgetreden tijdens meting 1.

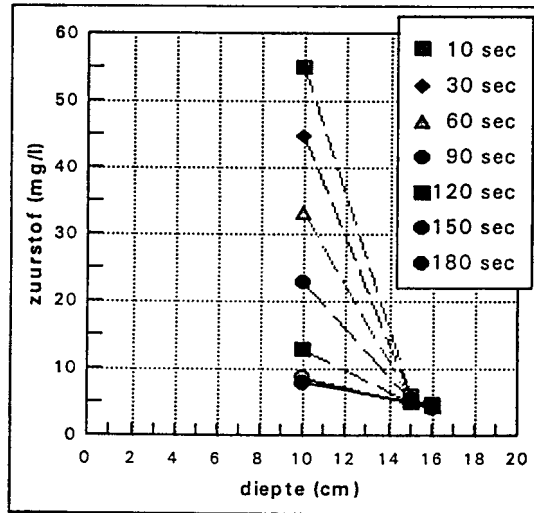


Fig. 5. Schijnbare verdeling van zuurstof in de bodem berekend uit het verloop van de signalen na de plaatsing van de zuurstofelektrode op de aangegeven diepte (zie fig. 4). Onderbroken lijnen geven artefacten aan die het gevolg zijn van een te korte polarisatietijd.

Het tweede voorbeeld heeft betrekking op de metingen die zijn uitgevoerd op de locatie Zwartsluis. Hier zijn waarnemingen verricht op zes verschillende diepten, te weten 5 cm, 10 cm, 15 cm, 20 cm, 21 cm en 23 cm. Het verloop van de meetsignalen is afgebeeld in figuur 6.

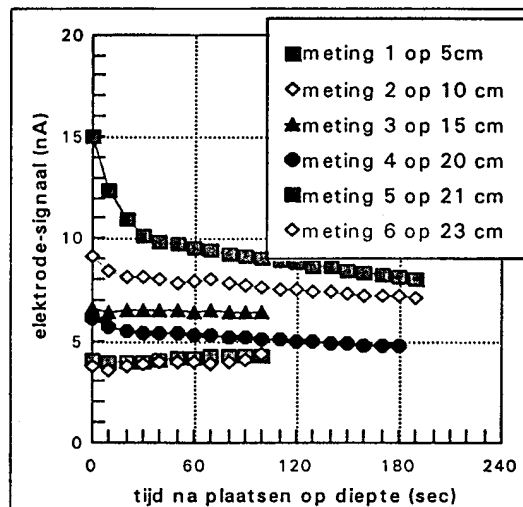


Fig. 6. Bepaling van de insteltijd, locatie Zwartsluis. Ondanks de relatief hoge 0 %-waarde (4,6 nA) is duidelijk het effect van polariseren waarneembaar.

Meting 1 vertoont een snelle initiële afname gevolgd door een langzame afname. Bij meting 2 is slechts een geringe eerste steile afname te zien, terwijl de overige metingen vrijwel onmiddellijk (eerste waarneming na 5 sec.) een constant signaal geven. Wanneer deze signalen met behulp van de elektrodekaracteristieken (100 %: 36 nA; 0 %: 4,6 nA) worden vertaald naar concentraties zuurstof, dan ontstaan de (schijnbare) zuurstofprofielen zoals afgebeeld in figuur 7. Alhoewel de waarden veel lager zijn dan bij de locatie Alphen, is eenzelfde in de tijd dalende trend waarneembaar.

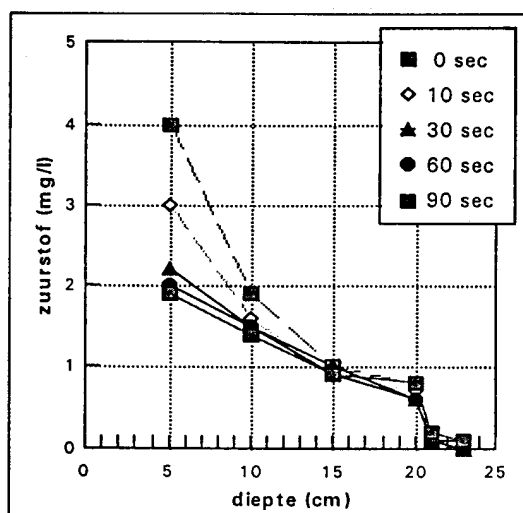


Fig. 7. Schijnbare verdeling van zuurstof in de bodem berekend uit het verloop van de signalen na de plaatsing van de zuurstofelektrode op de aangegeven diepte (zie fig. 6). Onderbroken lijnen geven artefacten aan die het gevolg zijn van een te korte polarisatietijd.

Beide voorbeelden tonen aan dat, wanneer de polarisatievoorschriften in acht worden genomen, betrouwbare metingen na ongeveer 10 seconden kunnen worden verricht.

#### 4.4 Doordringen van zuurstof in boorgaten

Voor de bepaling van de zuurstofconcentratie op diepten die niet direct vanaf het maaiveld kunnen worden bereikt, voor de gebruikte elektroden dus > 22 cm, is een gat geboord met een Edelmanboor, waarna de zuurstofelektrode vanaf de onderkant van dit gat in de bodem is gedrukt. Deze procedure kan tot gevolg hebben dat er zuurstof vanuit de lucht in de bodem doordringt. Dit verschijnsel zal met name kunnen leiden tot kunstmatige resultaten wanneer de concentratie zuurstof op diepte zeer laag, of zelfs nul is.

Het mogelijke doordringen van zuurstof is nagegaan op de locatie Alphen, Noord-Brabant. Met een Edelmanboor is een gat van 50 cm diepte gemaakt, waarna de zuurstofelektrode 10 cm in de bodem is gedrukt. Waarnemingen zijn gemaakt over een totale tijdsduur van bijna 3 uur. Het verloop van de elektrodesignalen is weergegeven in figuur 8.

Wat opvalt is de buitengewoon lange insteltijd. Enigszins gestabiliseerde aflezingen worden pas verkregen na bijna 10 minuten, hetgeen in schril contrast staat met de eerder waargenomen insteltijden (zie fig. 5 en 7). Aangezien beide gebruikte sensoren eenzelfde beeld geven, wijst dit vermoedelijk op een niet goed functionerende referentie-elektrode. Nader onderzoek naar de invloed van de kwaliteit van de referentie-elektrode is gewenst en zal in de toekomst worden uitgevoerd.

Met betrekking tot het doordringen van zuurstof kan niettemin worden geconcludeerd dat deze niet optreedt. De 100 % en 0 % karakteristieken van de gebruikte sensoren waren 13,1 nA en 0,2 nA voor sensor 1 en 12,8 nA en 0,7 nA voor sensor 2. De heersende concentratie op een diepte van 60 cm onder het maaiveld bedraagt 4 - 5 mg/l en deze concentratie ondergaat geen noemenswaardige wijziging in de loop van de tijd. Er wordt op gewezen dat een tijdsduur van 2 - 3 uur exceptioneel lang is en in standaardmetingen naar de verdeling van zuurstof in bodems niet voorkomt.

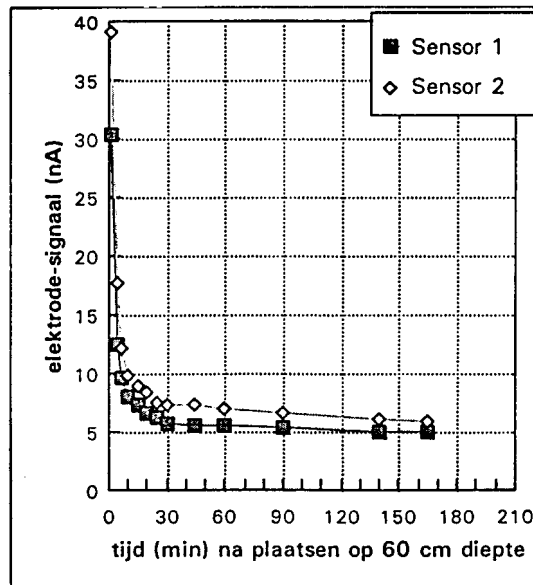


Fig. 8. Onderzoek naar de mogelijke indringing van zuurstof vanuit de atmosfeer bij het gebruik van de Edelmanboortechiek.

#### 4.5 Veldmetingen met de zuurstofelektrode

Met het basisprototype zuurstofelektrode zijn een groot aantal metingen in het veld verricht. Uit deze resultaten is een keuze gemaakt die enerzijds de potentie van de methode aangeeft, maar anderzijds ook de nog bestaande tekortkomingen belicht. Het vermelden van alle uitgevoerde metingen is niet alleen ondoenlijk, maar heeft ook geen meerwaarde aangezien de niet vermelde metingen geen essentieel andere informatie opleveren.

In de volgende paragrafen zijn de resultaten van negen representatieve metingen opgenomen; zowel voorbeelden van wat voorlopig wordt beschouwd als 'geslaagde' metingen, als resultaten die om de een of andere reden 'afwijkend' zijn. De laatste zijn evenwel met regelmaat voorgekomen en moeten daarom in dit rapport worden besproken. Bovendien leveren juist dit soort metingen belangrijke informatie op voor het vaststellen van de punten die verbetering behoeven.

Een deel van de ondervonden moeilijkheden is niet zozeer veroorzaakt door de opbouw en het functioneren van de basisprototype zuurstofelektrode, maar is terug te voeren op meetapparatuur, verbindingkabels en andere benodigdheden. Deze vormen echter een essentieel onderdeel van de totale meetopstelling en dienen derhalve even betrouwbaar en bestendig te zijn als de elektroden zelf.

De beoordelingscriteria voor de kwalificatie 'afwijkend' of 'geslaagd' zijn weliswaar niet van subjectiviteit onbetroffen, maar zijn desalniettemin in hoofdlijnen zeer bruikbaar. De criteria die zijn gehanteerd voor plaatsing in de categorie 'afwijkend' zijn:

1. Berekende zuurstofconcentraties die de luchtverzadigingswaarde overtreffen zijn weliswaar niet onder alle omstandigheden onmogelijk, maar lijken geen normaal verschijnsel in bodems. Het voorkomen van (zeer) hoge uitschieters moet met terughoudendheid worden bekeken, totdat hiervoor een afdoende verklaring is gevonden.
2. Het basisprototype zuurstofelektrode is uitgerust met drie sensoren. De onderlinge afstand van deze sensoren is 1 - 1,5 mm. Hoewel er in bodems grote lokale verschillen kunnen bestaan (*'patchiness'*) mag toch worden verwacht dat de uitkomsten van de drie sensoren min of meer eensluidend zijn. Dit is niet zonder meer aan de afgelezen signalen zichtbaar: de 0 %-

en 100 %-waarden van sensoren in een elektrode zijn meestal ongelijk, hetgeen bijvoorbeeld zijn oorzaak kan hebben in een ongelijk platina-oppervlak. Dit staat een goed functioneren echter niet in de weg. Na het omrekenen van de signalen naar zuurstofconcentraties mag worden verwacht dat de drie sensoren een vergelijkbaar beeld geven van de verdeling van zuurstof in de bodem. Zo niet, dan worden de resultaten voorlopig als 'afwijkend' genoteerd.

3. Alhoewel de zuurstofelektrode is ontworpen om de concentratie zuurstof in de bodem te meten en de resultaten, bij gebleken betrouwbaarheid, als reëel moeten worden beschouwd, dient op voorhand de verdeling van zuurstof 'enigszins logisch' te zijn, dat wil zeggen dat verwacht mag worden dat de concentratie met de diepte afneemt.

Zoals is vermeld, hebben een aantal metingen wel aan de verwachting voldaan, maar een aantal andere niet.

#### 4.5.1 *Locatiebeschrijvingen*

De zuurstofmetingen zijn uitgevoerd op de volgende locaties:

##### *'t Zand (code ZA)*

De metingen zijn verricht op het strand van het recreatiegebied 't Zand in Alphen (Noord-Brabant). Het strand wordt ieder jaar gecultiveerd tot een diepte van een 0,5 m-mv; op het moment van meten was dit nog niet gebeurd. Het gehele profiel van 0 tot 1 m-mv bestaat uit matig fijn zand. De locatie is zeer geschikt voor het uittesten van de basisprototype sondes door het ontbreken van plantenwortels.

##### *Bergsche Maas (code BM)*

Deze meetlocatie bevindt zich aan de zuidzijde van de Bergsche Maas ter hoogte van Waalwijk. Tot 1,1 m-mv bestaat de bodem uit matig fijn, zwak siltig en humeus zand. Vanaf 1,1 m-mv is dit zwak siltige klei.

##### *Udenhout (code UD)*

Een ongebruikte met gras bedekte bouwlocatie op het industrieterrein van Udenhout. Tot een diepte van 1,5 m-mv bestaat de bodem uit matig tot sterk siltig en matig fijn zand. Van 1,5 tot 2,5 m-mv wordt leem met zandbaantjes aangetroffen.

##### *Fijnaart (code FY)*

Deze polderlocatie bestaat uit een met gras bedekte vlakte waar 's winters een ijsbaan van wordt gemaakt. Het gehele geboorde profiel is opgebouwd uit lichte klei.

##### *Zwartsluis (code ZW)*

Deze locatie bestaat uit een rietveld nabij een woonwijk. Tot circa 8 m-mv bestaat de bodem uit veen.

##### *Hilversum (code HI)*

De locatie betreft het benzinstation aan de zuidzijde van de Vreelandesweg te Hilversum. De bodem bestaat tot de einddiepte van de boringen uit zand met af en toe bijmenging van grind.

#### 4.5.2 *'Geslaagde' metingen*

##### *Boring ZA2b (locatie 't Zand)*

Het verloop van de zuurstofconcentratie in de bodem is afgebeeld in figuur 9. De grondwaterstand bevindt zich op 0,55 m-mv (stippellijn in fig. 9). De boring is uitgevoerd met een steekguts.

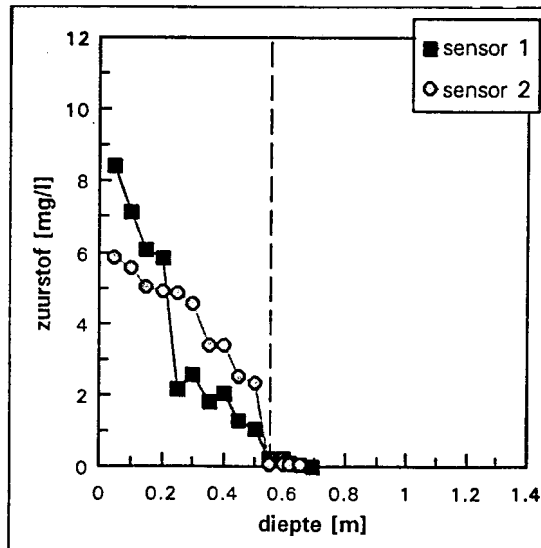


Fig. 9. Zuurstofprofiel van boring ZA2b, locatie 't Zand.

Alhoewel er verschillen zijn, geven beide sensoren aan dat het zuurstofgehalte met toenemende diepte terugloopt. Ter hoogte van het freatische vlak meten beide sensoren een zuurstofgehalte van ongeveer 1 mg/l. Ter hoogte van de grondwaterstand wordt een concentratie van 0 mg/l gemeten.

De abrupte afname van het signaal bij de overgang van 0,20 naar 0,25 m-mv valt samen met het uitvoeren van een boorslag. Het is niet duidelijk of er een causaal verband bestaat, aangezien slechts één van de sensoren dit verschijnsel vertoont.

*Boring ZA2c (locatie 't Zand)*

Het verloop van de zuurstofconcentratie in de bodem is afgebeeld in figuur 10. De stand van het grondwater is 0,53 m-mv. Tijdens deze meting is gebruik gemaakt van de 'grondaafgraaf'-methode (zie 4.1). Deze methode resulteert in een regelmatiger profiel, maar heeft als nadeel dat de werkwijze veel bewerklijker is.

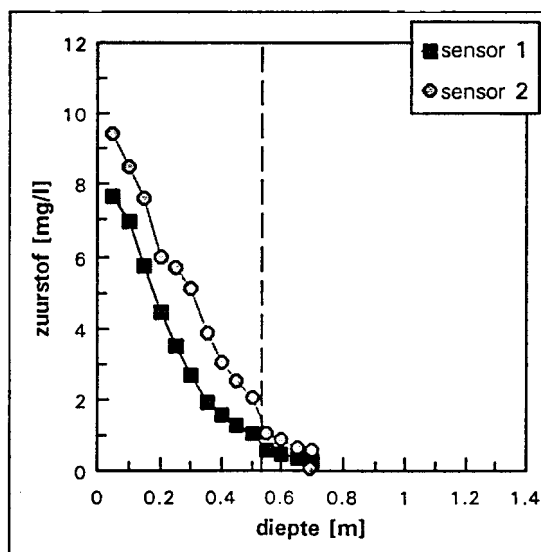


Fig. 10. Zuurstofprofiel van boring ZA2c, locatie 't Zand.

Het zuurstofgehalte is teruggelopen van ongeveer 9 mg/l op 0,05 m-mv tot ongeveer 1 mg/l rond het grondwaterpeil. De zuurstofprofielen van de boringen ZA2b en ZA2c (zelfde locatie) vertonen een sterke overeenkomst.

#### *Boring BM1b (locatie Bergsche Maas)*

Het verloop van de zuurstofconcentratie in de bodem is afgebeeld in figuur 11. Op deze locatie is de grondwaterstand 1,2 m-mv. Beide sensoren geven een eensluitend verloop van de zuurstofconcentratie in de bodem weer. In de laag 0 - 0,1 m-mv worden zuurstofconcentraties hoger dan 100 % luchtverzadiging aangetroffen. Mogelijk is voor de noodzakelijke polarisatie voor het begin van de meting te weinig tijd genomen, waardoor het signaal in het begin te hoog is. De hypothese dat fotosynthetiserende organismen een bijdrage tot het hoge zuurstofgehalte leveren wordt voor deze bodemlaag niet aannemelijk geacht.

Het verloop van de zuurstofconcentratie is regelmatig. Een concentratie van nagenoeg 0 mg/l wordt bereikt op grondwaterdiepte. De toename na de overgang van 0,70 m-mv naar 0,75 m-mv valt samen met een boorslag. Dit wordt bij beide sensoren waargenomen.

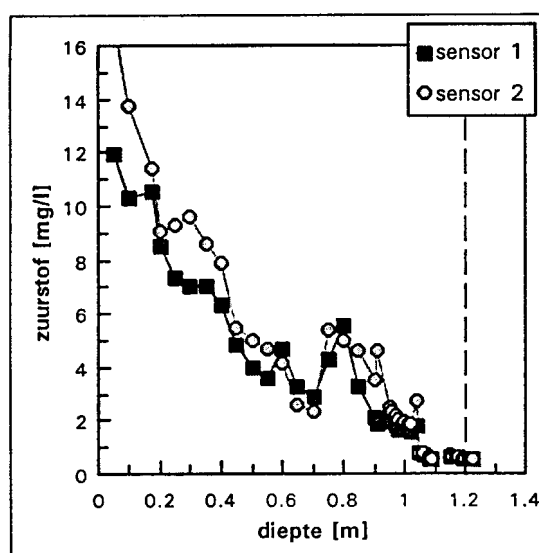


Fig. 11. Zuurstofprofiel van boring BM1b, locatie Bergsche Maas.

#### *Boring FY1a (locatie Fijnaart)*

Het verloop van de zuurstofconcentratie in de bodem is afgebeeld in figuur 12. Het grondwater bevindt zich op deze locatie rond de 0,9 m-mv. De eerste meting op de locatie Fijnaart geeft aan dat de zuurstofconcentratie in de laag 0 - 10 cm-mv lager is dan 2 mg/l, op 25 - 30 cm-mv is de hoogste concentratie waargenomen (5 mg O<sub>2</sub>/l) en ter hoogte van het grondwater is de concentratie nagenoeg 0 mg/l. In het grondwater is een lichte stijging van de concentratie zuurstof waargenomen.

De zuurstoftoename op 0,25 m-mv en 1,10 m-mv is waargenomen na een boorslag. Of dit met elkaar in verband staat is nog onduidelijk, aangezien er geen toename is waargenomen na de boorslagen op 0,45, 0,60, 0,75 en 0,95 m-mv.

Door een defect aan twee van de drie sensoren kon slechts één profiel worden opgenomen. Een vergelijkbaar profiel is echter op dezelfde locatie bij twee andere boringen gevonden.



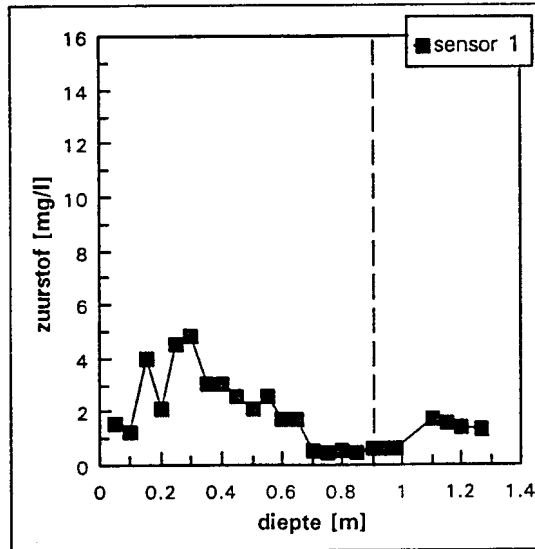


Fig. 12. Zuurstofprofiel van boring FY1a, locatie Fijnaart.

*Boring ZW1a (locatie Zwartsluis)*

De waarnemingen zijn afgebeeld in figuur 13. Beide sensoren geven eenzelfde beeld, namelijk een steile afname in de bovenste 25 cm en het nagenoeg afwezig zijn van zuurstof vanaf 25 cm-mv. De waargenomen lichte toename op 35 cm-mv valt niet samen met een boorslag.

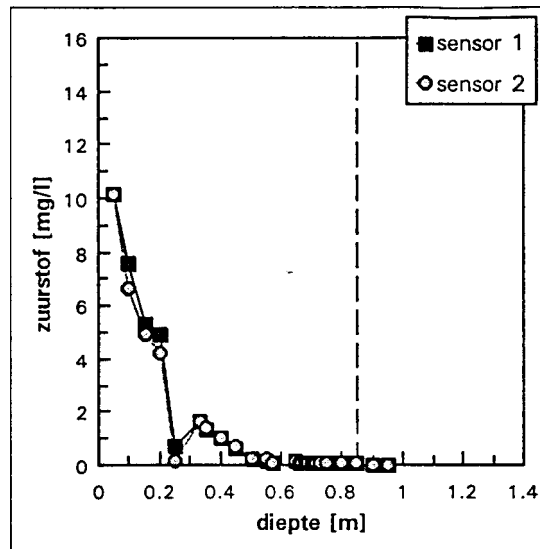


Fig. 13. Zuurstofprofiel van boring ZW1a, locatie Zwartsluis.

Vanaf 45 cm-mv wordt geen zuurstof meer aangetroffen. Bij een tweede boring op deze locatie was dat al op 28 cm -mv. het geval. Het profiel van deze locatie is erg nat en zuurstofloosheid op 25 cm is heel goed mogelijk. Mocht er sulfide in de diepere lagen aanwezig zijn geweest, dan bestaat de mogelijkheid dat de 0 %- en de 100 %-waarden van de elektrode in lichte mate zijn veranderd.

#### 4.5.3 'Afwijkende' metingen

*Boring ZA1a (locatie 't Zand): ongelijke en onregelmatige signalen van sensoren (harde grond)*

Er is gemeten met een zuurstofelektrode (1034) met twee sensoren. De 100 %-verzadigingswaarden zijn hoog (respectievelijk 49,0 nA en 46,6 nA). In eerste aanleg is een meetinterval van één centimeter gebruikt. Aangezien dit te tijdrovend bleek is hiervan later afgestapt. Figuur 14 geeft een beeld van het zuurstofverloop in de diepte.

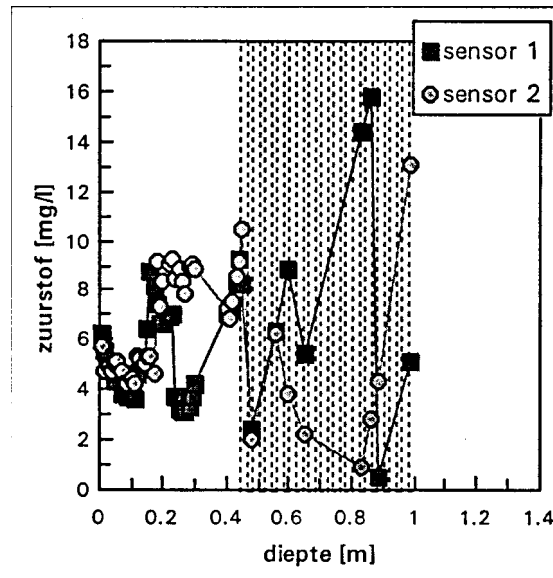


Fig. 14. Zuurstofprofiel van boring ZA1a, locatie 't Zand. Het gearceerde gebied bestaat uit een zeer compacte zandlaag.

Tot een diepte van 24 cm-mv zijn goede duplowaarden gevonden. Daaronder wijken de signalen van de twee sensoren echter sterk van elkaar af, waardoor er een grote spreiding in het zuurstofgehalte is waargenomen. Op 24 - 30 cm-mv zijn de volgende concentraties geregistreerd:

- sensor 1: 3,2 - 3,3 mg/l;
- sensor 2: 7,9 - 9,1 mg/l;
- terwijl op 40 cm-mv de waarnemingen weer goed overeenkomen.

Op een diepte van 45 cm is de gelijktijdig uitgevoerde meting van de redoxpotential gestopt, aangezien de grond te hard bleek om de gekoppelde verlengbuizen weg te drukken. De signalen van de sensoren van de zuurstofelektrode zijn vanaf deze diepte zeer verschillend en voor het signaal van beide sensoren is een overschrijding van de waarde van de ijking bij 100 % luchtverzadiging waargenomen.

Op 99 cm-mv is de boring gestopt aangezien ook de zuurstofelektrode niet meer kon worden weggedrukt in de sterk verdichte grond. Het grondwaterpeil is bij deze meting niet bereikt.

*Boring ZA2a (locatie 't Zand): ongelijke signalen van twee sensoren*

Deze meting is voorafgegaan aan boring ZA2b en ZA2c. De grondwaterstand bevindt zich op 0,55 m-mv. Als meetinterval is 5 cm gekozen. Voor het boren is gebruik gemaakt van een steekguts. De 100 %-ijkwaarden zijn gelijk aan de waarden van boring ZA2b (respectievelijk 56,3 nA en 89,0 nA). Het verloop van het zuurstofgehalte in de diepte is weergegeven in figuur 15.

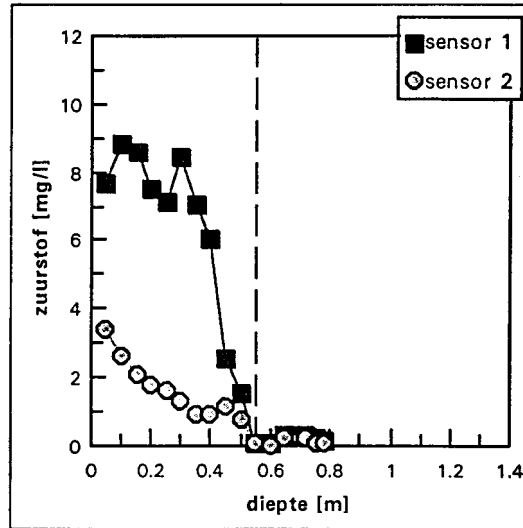


Fig. 15. Zuurstofprofiel van boring ZA2a, locatie 't Zand.

Vanaf het maaiveld wijken de signalen van de sensoren sterk van elkaar af. Het gemiddelde verschil tussen de beide elektroden is ongeveer 5 mg/l. Wel is bij beide elektroden een duidelijke afname van het zuurstofgehalte met de diepte te zien. Sensor 1 laat reeds op een diepte van 20 cm-mv een zuurstofgehalte lager dan 2 mg/l zien. Pas op 50 cm-mv geven beide sensoren aan dat het zuurstofgehalte lager is dan 2 mg/l. Bij sensor 2 is op een diepte van 45 cm en 65 cm een lichte stijging van het signaal na een boorslag te zien, maar dit geeft aanleiding tot een verhoging van slechts 0,2 mg/l zuurstof.

*Boring BM1a (locatie Bergsche Maas): plaatselijk zeer hoge signalen*

Gemeten is met een elektrode met twee werkende sensoren. Beide geven een eenduidig beeld van het zuurstofverloop met uitzondering van de uitschieter van sensor 1 op een diepte van 0,75 m-mv (9,8 mg/l O<sub>2</sub>). De waargenomen verdeling van de zuurstof in de bodem is afgebeeld in figuur 16.

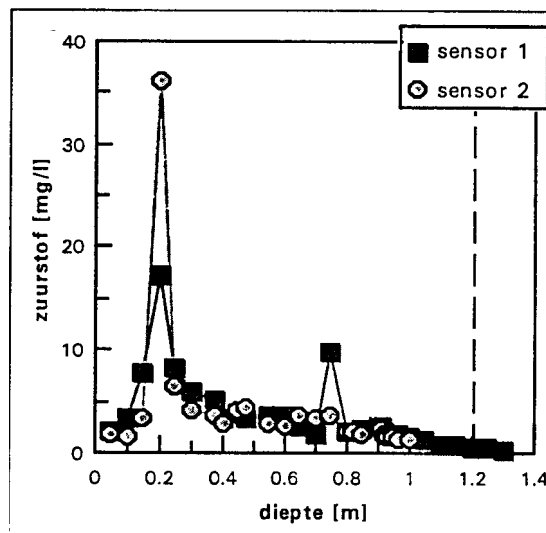


Fig. 16. Zuurstofprofiel van boring BM1a, locatie Bergsche Maas.

Beide sensoren geven op 0,2 m-mv signalen die boven de 100 %-ijkwaarden uitstijgen. De berekende zuurstofconcentraties zijn voor sensor 1 en 2 respectievelijk 36,2 en 17,3 mg/l, terwijl de luchtverzadigingswaarde 11,3 mg/l is. De oorzaak van dit verschijnsel is niet bekend. De grondwaterstand is 1,20 m-mv.

*Boring UD1a (locatie Udenhout): zeer onregelmatige signalen in harde laag (beide sensoren)*  
 Gemeten is met een elektrode met twee sensoren. De 100 %-waarden zijn respectievelijk 27,0 en 21,0 nA. Het verloop van de berekende zuurstofconcentraties is weergegeven in figuur 17.

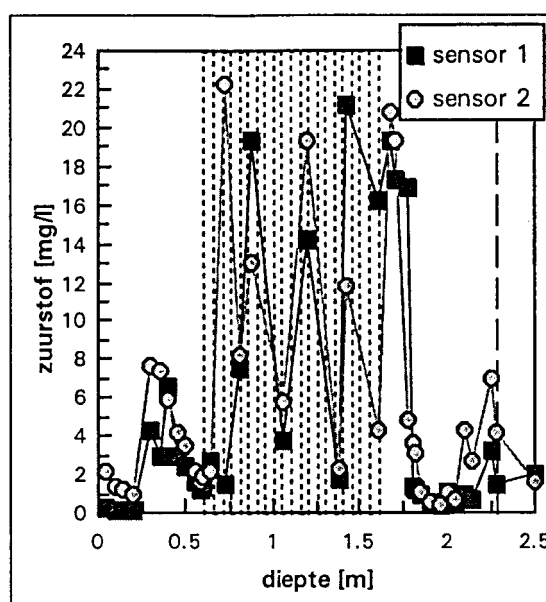


Fig. 17. Zuurstofprofiel van boring UD1a, locatie Udenhout. Het gearceerde gebied betreft een harde laag die moeilijkheden heeft veroorzaakt bij het doorprikken van de elektrode.

De resultaten van de twee sensoren zijn tot 0,6 m-mv niet sterk van elkaar afwijkend, maar vanaf deze diepte zijn zeer hoge en sterk fluctuerende signalen geregistreerd. Omgerekend geven deze zuurstofconcentraties die fluctueren van 2 tot 22 mg/l. De luchtverzadigingswaarde onder de heersende omstandigheden bedraagt 10,8 mg/l.

Deze fluctuaties vallen samen met het voorkomen van een zeer compacte zandlaag van 0,6 - 1,6 m-mv. Onder deze laag zijn concentraties aangetroffen die min of meer aansluiten bij de concentraties boven de zandlaag.

#### 4.6 Evaluatie

Uit de metingen blijkt dat met het basisprototype zuurstofelektrode weliswaar een meetinstrument wordt geboden met sterke potentiële mogelijkheden, maar dat het in de huidige uitvoering maar beperkt geschikt is voor de karakterisatie van bodems met betrekking tot de verdeling van zuurstof. De zwakke punten van de huidige uitvoering zijn als volgt:

1. de zuurstofconcentraties berekend uit de signalen van de drie sensoren wijken te veel van elkaar af;
2. de elektrodewaarde voor luchtverzadiging ondergaat veranderingen in de loop van de boring;
3. boren in harde lagen leidt tot sterk fluctuerende en afwijkende resultaten;
4. de mechanische sterkte van de elektrode is onvoldoende om met succes te worden gebruikt in gecompacteerde gronden.

Wel geldt dat bij veel van de metingen een duidelijke trend is waargenomen met betrekking tot de afname van het zuurstofgehalte in de diepte. Ook het detecteren van de nulconcentratie heeft geen problemen opgeleverd. De klacht dat de insteltijd te lang en te variabel is, kan worden ondervangen door een betere instructie ten aanzien van de polarisatievoorschriften.

#### *Ad 1. Afwijkende signalen*

Het detecteren van verschillende concentraties zuurstof door drie sensoren, die zich op zeer kleine onderlinge afstand bevinden, kan verschillende oorzaken hebben:

- De eerste mogelijkheid is dat er op een kleine ruimtelijke afstand grote verschillen bestaan in de verdeling van zuurstof in de bodem. Onderzoek in strooisel- en algenlagen doet vermoeden dat een sterke ruimtelijke afwisseling van zuurstofgehalten best mogelijk is (referentie: zie b.v. *Hydrobiologia* 329: 199-210, 1996, Schaub en Van Gernerden).
- Een tweede mogelijkheid is dat er in het gebied dat door de sensoren wordt bestreken wel eenzelfde zuurstofconcentratie heerst, maar dat de intrinsieke consumptie van zuurstof door één of twee van de sensoren aanleiding geeft tot de detectie van een lagere waarde bij de andere sensor(en). In dit geval zouden de waarden geen correcte weergave zijn van de heersende condities en derhalve buiten beschouwing moeten worden gelaten.

Voor de toekomst is mogelijk te overwegen om de sensoren op enige afstand van elkaar te plaatsen en de signalen te integreren. Op deze wijze zou een globale indruk kunnen worden verkregen van de verdeling van zuurstof in de bodem zonder dat lokale concentraties een sterk effect hebben.

#### *Ad 2. Veranderende 100 %-waarden*

Dit verschijnsel treedt bij het gebruik van naaldelektroden weliswaar incidenteel op, maar niet in een mate die aanleiding geeft tot problemen bij de interpretatie. Op grond hiervan wordt het vermoeden uitgesproken dat het euvel ofwel een gevolg is van de *opschaling* ofwel van de veranderde meetmethodiek en het meten in een ander ruwer medium.

Het deel van de elektrode dat wordt gebruikt voor het wegdrukken van de grond is het meest kwetsbare deel, namelijk het deel waar zich de door een membraan bedekte sensoren bevinden. Dit kan de beschadiging en het samendrukken van het membraan tot gevolg hebben, waardoor de gasdiffusie-eigenschappen veranderen. Op grond hiervan lijkt het aanbeveling te verdienen om de tip van de basisprototype zuurstofelektrode te voorzien van een bescherming tegen mechanische invloeden of de sensoren niet te plaatsen aan de tip van de elektrode.

Indien sulfide in de bodem aanwezig is, kan dit aanleiding geven tot een verandering van de ijkwaarden. Dit kan worden voorkomen door de elektrode voor de ijking kort in een sulfidehoudende oplossing te plaatsen

#### *Ad 3. Boren in harde lagen*

De wisselende resultaten, die bij boringen in harde lagen zijn verkregen, laten zich mogelijk ook terugvoeren op de onbeschermd plaatsing van de sensoren aan de tip van de elektrode.

#### *Ad 4. Mechanische sterkte*

Een onvoldoende mechanische sterkte kan worden ondervangen door een andere opbouw van de elektrode.

Geconcludeerd kan worden dat de ondervonden problemen geen gevolg zijn van het principe van de elektrode, maar van de technische uitvoering ervan. Verder uitwerken lijkt derhalve tot een werkbaar eindresultaat te kunnen leiden.

### OPTISCHE VERSUS POLAROGRAFISCHE ZUURSTOFSENSOR

#### 5.1 Optische zuurstofsensor

Gedurende het project heeft zich een nieuwe mogelijkheid voor de in situ meting van zuurstof aangediend, namelijk met behulp van een optische sensor. De coating van een glasfiber wordt door licht tot fluorescentie gestimuleerd. Zuurstof leidt tot een uitdoving ('quenching') van de fluorescentie. Hierdoor is het mogelijk om aan de hand van de faseverschuiving van het licht ten opzichte van een referentie (wat een grote hoeveelheid meetelektronica vereist) of de absolute hoogte van het nieuwe signaal (wat bij beschadiging tot foutieve meetwaarden leidt) het zuurstofgehalte te meten. Van Essen Instruments en TNO hebben octrooi aangevraagd op een nieuw ontwikkelde meetmethode met een optische elektrode, die de voordelen van beide meetmethoden combineert en de nadelen overwint. De optische sensor is functioneel getest en wordt geoptimaliseerd betreffende energieverbruik. Enkele optische prototypen zijn in het laboratorium getest onder zware omstandigheden.

Om tot een keuze te komen welke sensor het beste kan worden gebruikt in het vervolg van het ontwikkelingstraject worden de optische en de polarografische zuurstofsensor met elkaar vergeleken. Voor een goede vergelijking tussen de polarografische en de optische zuurstofsensor dienen de instrumenten zowel technisch als operationeel (dus bij praktische toepassing) te worden vergeleken. Aangezien de elektrode en de bijbehorende meetapparatuur van de polarografische zuurstofsensor operationeel zijn, maar de uitvoering nog aanzienlijk kan worden verbeterd en er met de optische sensor überhaupt nog geen in situ metingen zijn uitgevoerd, betreft het een 'theoretische' operationele vergelijking.

Voor de operationele vergelijking is het belangrijk dat het toepassingsgebied en de toepassingswijze van de zuurstofsonde duidelijk zijn. In dit project zijn er twee praktische toepassingen gedefinieerd: monitoring en karakterisatie. In de volgende paragrafen worden de sensoren vergeleken. Bij het opstellen van deze vergelijking is ervan uitgegaan dat de instrumenten zullen worden gebruikt door veldwerkers en niet door hoogopgeleid en goedgetraind personeel.

#### 5.2 Technische vergelijking van zuurstofsensoren

De technische vergelijking van de sensoren wordt per (deel)aspect toegelicht.

##### *Meetprincipe*

Bij het polarografische meetprincipe in een waterig milieu zal een stroom gaan lopen tussen een negatief geladen elektrode (kathode) en een anode wanneer de oplossing stoffen bevat die gereduceerd kunnen worden. Bij gebruik van een platinadraad als kathode en een Ag/AgCl-elektrode als anode zal zuurstof aan de kathode tot water worden gereduceerd. Wanneer de spanning tussen anode en kathode (de zogenoemde polarisatiespanning) lager is dan 1000 mV zullen er geen andere anorganische verbindingen dan zuurstof aan de platinakathode worden gereduceerd. Een effect van storende (geoxideerde) organische verbindingen kan worden voorkomen door de meetelektrode te voorzien van een membraan. De stroom tussen anode en kathode is derhalve proportioneel aan de mate waarin zuurstof wordt gereduceerd. Deze is op zijn beurt afhankelijk van de snelheid waarmee zuurstof naar de anode wordt getransporteerd en deze is weer direct afhankelijk van de concentratie van zuurstof in de bulkvloeistof.

De optische sensor bestaat uit een lichtbron (LED), een membraan met zuurstofgevoelige component en een detector. De meting vindt plaats door een serie lichtpulsen te geven. Het membraan gaat hierop fluoresceren. De duur en de intensiteit van de fluorescentie is daarbij afhanke-

lijk van de zuurstofconcentratie. Door bijvoorbeeld de intensiteit te meten kan dan de zuurstofconcentratie worden bepaald.

Dit is een principe dat reeds lang bekend is, maar waarbij de duur van de fluorescentie vaak te kort was om een betaalbaar instrument te ontwikkelen. Bij de ontwikkeling van deze nieuwe sensor is het gelukt de levensduur van de fluorescentie te verlengen, zodat een betaalbaar instrument kan worden ontwikkeld.

#### *Meetbereik*

Voor beide sensoren is het meetbereik 0 - 200 % verzadiging buitenlucht (circa 22 mg O<sub>2</sub>/l).

#### *Nauwkeurigheid en resolutie*

Voor beide sensoren is de nauwkeurigheid 0,1 mg O<sub>2</sub>/l en de resolutie 0,01 mg O<sub>2</sub>/l. Bij lage zuurstofconcentraties werkt de optische sensor beter en kan een hogere nauwkeurigheid worden behaald.

#### *Type meting*

Bij beide sensoren is sprake van een puntmeting. Door bij de polarografische sensor gebruik te maken van meerdere elektroden die op enige afstand van elkaar zijn geplaatst en waarvan de signalen worden geïntegreerd, kan een meer algemene uitspraak worden gedaan over de beschikbaarheid van zuurstof in een bepaalde bodemlaag. Door gebruik te maken van optische fibers kan de sensor zeer klein worden gemaakt en kunnen meerdere elektroden in één instrument worden geplaatst, zodat er of enige duidelijkheid ontstaat over de homogeniteit of een gemiddelde over een klein gebied kan worden bepaald.

#### *Referentie-elektrode*

De polarografische sensor heeft een kalomel- of Ag/AgCl-referentie-elektrode. De optische sensor heeft er geen (ander meetprincipe).

#### *Toelaatbare afstand tussen meet- en referentie-elektrode*

Voor de polarografische sensor is de maximaal geteste afstand tussen de meetelektrode en de referentie-elektrode 10 meter. De toenemende afstand heeft geen verschillen in meetresultaat opgeleverd. Voor de optische sensor is dit niet van toepassing.

#### *Responstijd*

Wanneer de zuurstofelektrode is gepolariseerd, kunnen bij de polarografische sensor metingen na ongeveer 10 seconden worden verricht. Bij de optische sensor is de responstijd minder dan 10 seconden.

#### *Totale duur van de meting*

De totale duur van de meting is voor de polarografische sensor circa 1 minuut. Voor de optische sensor is dit duidelijk minder, namelijk circa 3 seconden.

#### *Lineairiteit*

Voor beide sensoren is deze goed. Bij de polarografische sensor is de respons van de elektrode vergeleken met de resultaten van Winkler-titraties. De lineairiteit blijkt goed te zijn en ook de waarnemingen komen overeen (validatie). Bij de optische sensor is de respons van de elektrode gemeten door gasmengsels met verschillende zuurstofconcentraties door water te leiden en deze te meten.

### *Meetfase*

Bij de polarografische sensor meet de elektrode de concentratie zuurstof in de waterfase van de onderzochte grond. De concentratie zuurstof in de gasfase wordt niet in de meting betrokken. Bij de optische sensor geeft de elektrode de resultante van de zuurstofconcentraties in de waterfase en de gasfase. Met lucht verzadigd water geeft dezelfde waarde als wanneer direct in de gasfase gemeten zou worden.

### *Frequentie van ijken*

Het is bij de polarografische sensor aan te bevelen de elektrode ten minste éénmaal per week te ijken. Dit betreft een eenvoudige kalibratieprocedure. Bij de optische sensor kan worden volstaan met de elektrode éénmaal per jaar te ijken. Dit is een voorzichtige schatting op basis van een versnelde duurttest, zoals is uitgevoerd bij TNO-Voeding.

### *Methode van ijken*

De polarografische sensor wordt geijkt door metingen uit te voeren in met lucht verzadigd (kraan)water en in water zonder zuurstof. Dit laatste kan ter plaatse op zeer eenvoudige wijze worden verkregen door de toevoeging van een weinig natriumsulfiet ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ).

Uit de elektrodesignalen onder de bovengenoemde condities kan met behulp van een tabel de heersende concentratie zuurstof in de grond worden afgelezen. De ijking van de polarografische zuurstofsensoren kan door de gebruiker zelf worden uitgevoerd.

Bij het gebruik van de elektroden voor monitoring zou kalibratie kunnen worden uitgevoerd door een kleine hoeveelheid met zuurstof verzadigd water naar de tip van de elektrode te brengen door middel van een permanent aanwezig kanaal (slang). De op deze wijze geïntroduceerde zuurstof zal niet wezenlijk bijdragen aan de bulkzuurstofconcentratie.

De optische sensor kan worden geijkt met een eenpunts- of een tweepuntskalibratie. De  $\text{O}_2$ -waarde wordt gekalibreerd volgens de procedure zoals die hiervoor is beschreven met natriumsulfiet. Het tweede kalibratiepunt kan aan de lucht worden gemeten, waarbij de barometerstand handmatig moet worden ingevoerd of indien het instrument is uitgevoerd met een drukopnemer door de drukopnemer kan worden bepaald.

### *Vochtgehalte*

Alhoewel voor metingen met de polarografische sensor vocht nodig is, is gebleken dat een laag watergehalte voldoende is. Goede resultaten zijn verkregen bij pF-waarden van 1,7 - 2,3 (veldcapaciteit), terwijl er sterke aanwijzingen zijn dat een pF-waarde van 3 (drukhoogte: 1000 meter) ook al voldoende is. Metingen onder luchtdroge (pF-waarde 5) of stoofdroge condities (pF-waarde 7) zijn niet mogelijk, maar de relevantie van dergelijke metingen is twijfelachtig.

Voor de uitvoering van de meting met de optische sensor is geen vocht nodig: het zuurstofgehalte wordt onder alle condities gemeten. Het meetresultaat is steeds de resultante van de zuurstofconcentratie in zowel de waterfase als in de luchtfase. Indien het noodzakelijk blijkt om onderscheid te maken tussen metingen in de gasfase en metingen in de waterfase kan dit eenvoudig gebeuren door twee metaalelektroden naast de zuurstofsensoren te plaatsen en de geleiding te meten.

### *Zouten*

Aangezien bij een polarografische sensor gemeten wordt in een elektrisch circuit dienen geleidende ionen aanwezig te zijn. De hoeveelheid zouten in kraanwater is al voldoende. Het feit dat zuurstofmetingen in gedestilleerd water niet mogelijk zijn is irrelevant. Voor de uitvoering van een optische meting zijn geen geleidende componenten nodig.



### *Drukgevoeligheid*

Tijdens de polarografische meting dient er geen verandering van de druk op te treden. Voor de karakterisatie van bodems kunnen metingen derhalve niet worden uitgevoerd met een bewegende elektrode. De drukgevoeligheid van een optische sensor is, voor zover bekend, laag.

### *Stromingsgevoeligheid*

Bij de polarografische sensor hebben waterstromingen een geringe invloed op de dikte van de 'diffusive boundary layer' (DBL), waardoor het in extreme gevallen soms nodig kan zijn om de ijking uit te voeren onder de heersende condities. De optische sensor is ongevoelig voor stroming, doordat er geen zuurstof wordt gebruikt of geproduceerd.

### *Temperatuurgevoeligheid*

De elektrode van de polarografische sensor zelf is niet temperatuurgevoelig, maar de 100 %-luchtverzadigingswaarde is wel van de temperatuur afhankelijk. De 100 %-luchtverzadigingswaarde bij de heersende temperatuur kan uit een tabel worden afgelezen. De optische sensor is gevoelig voor temperatuurvariatie, maar dit kan worden gecompenseerd door middel van de ingebouwde temperatuuropmeter. Ook voor het bepalen van de 100 %-luchtverzadigingswaarde kan de opgeslagen temperatuurmeting worden gebruikt.

### *Lichtgevoeligheid*

Noch de meetelektrode, noch de referentie-elektrode van de polarografische sensor wordt door licht beïnvloed. Gezien het principe van de optische methode mag er geen licht 'van buiten' op de meetcel vallen. Voor metingen op enige diepte beneden het maaiveld is dit punt niet van belang, maar bij metingen in oppervlaktewater en op maaiveldhoogte kan invallend licht wel een probleem vormen. Dit probleem is echter eenvoudig te ondervangen door een dun toplaagje over het membraan aan te brengen met daarin grafiet, zodat er geen licht kan doordringen.

### *Uitvoering op dit moment*

De tot op heden gebruikte elektroden bij de polarografische methode zijn voorzien van drie sensoren, die met een keuzeschakelaar op het meetinstrument in het meetcircuit kunnen worden geschakeld. De signalen worden dus apart afgelezen. Gebleken is dat de voordelen van deze uitvoering in de praktijk gering zijn. Kleine lokale verschillen kunnen resulteren in afwijkende signalen van de drie sensoren, hetgeen voor de veldwerker verwarrend kan zijn. Integratie van de signalen, samen met een opgelegde tijd voordat kan worden afgelezen, zouden tot een meer werkbare situatie leiden.

Het is daarom aan te bevelen om deze opbouw te vervangen door de elektrode slechts van één sensor te voorzien, of de signalen afkomstig van de drie sensoren te integreren. Indien in de toekomst toegepast, zullen de elektroden worden gebruikt in combinatie met een datalogger (zie ook hieronder).

Tot op heden wordt bij de optische sensor gebruik gemaakt van een enkele sensor die op een lichtgeleider is geplaatst. Het gemeten signaal (8 keer 256 metingen van 40 microsec.) wordt verwerkt door conventionele elektronica. Op dit moment vindt er nog directe koppeling met een palmtop PC plaats. Indien in de toekomst toegepast, zullen de sensoren worden gebruikt in combinatie met een datalogger. De opgeslagen metingen kunnen dan met een PC worden uitgelezen. In eerste instantie zal worden gekeken naar één zuurstofsensoren per instrument. In het instrument zullen ook een temperatuuropmeter en een drukopname worden geïntegreerd. Indien noodzakelijk kunnen ook meerdere zuurstofsensoren worden geplaatst.

### *Kwetsbaarheid*

De elektrode van de polarografische sensor is uitgevoerd in roestvrij staal en is robuust van opbouw. In de huidige uitvoering bevinden de sensoren zich aan de onderkant van de elektrode. Het verdient aanbeveling om de sensoren aan de zijkant te plaatsen en de onderkant van een punt te voorzien. Dit is met name van belang voor het karakteriseren van gronden; voor monitoring is de huidige constructie niet als nadelig op te vatten. In principe zullen bij de optische sensor soortgelijke voorzorgen in acht moeten worden genomen.

### *Benodigde meetapparatuur*

De elektrodesignalen bij de polarografische sensor worden afgelezen op een nA-meter, die is uitgerust met de mogelijkheid om tussen de meetelektrode en de referentie-elektrode een polarisatiespanning van 750 mV aan te brengen. In de definitieve uitvoering zal automatische registratie als optie worden geboden. Bij de optische sensor wordt alle elektronica in één instrument aangebracht die met behulp van een batterij wordt gevoed en waarin tevens een datalogger is geïntegreerd.

### *Ingeschatte bruikbaarheid*

Verwacht kan worden dat bij verzadigde bodems (pF-waarde laag) de uitkomst van beide meetprincipes niet van elkaar afwijkt, maar voorzien wordt dat dit bij onverzadigde bodems wel het geval is. De optische methode zal onder dergelijke condities de resultante van de zuurstofconcentratie in de waterfase en de gasfase aangeven, terwijl de polarografische methode de zuurstofconcentratie in de waterfase zal weergeven. De hoeveelheid zuurstof in het gas is echter in evenwicht met de zuurstof in het water. Als er daadwerkelijk evenwicht is zal de optische sensor de goede waarde aangeven, want hij geeft dezelfde waarde voor een meting in de waterfase en de gasfase dat met elkaar in evenwicht is.

(Micro-)biologische afbraak vindt plaats in de waterfase. Zuurstof in de omringende gasfase zal weliswaar doordringen in de waterfase, maar de concentratie in de gasfase kan niet worden gebruikt om een schatting van de mogelijk optredende afbraak te maken.

## **5.3 Operationele vergelijking van zuurstofsensoren**

### *O<sub>2</sub>-sensor in monitoringsinstrumenten*

Monitoringsinstrumenten worden gedurende lange tijd op dezelfde plaats in de bodem of in peilbuizen gebruikt. Voor deze toepassing is dus met name de stabiliteit op lange termijn en de frequentie van onderhoud van belang.

De polarografische sensor maakt gebruik van een referentie-elektrode. Referentie-elektroden moeten om goed te functioneren een klein beetje zout lekken en vereisen dus het nodige onderhoud. Dit lekken beïnvloedt de omgeving minimaal, maar wordt door de gebruiker vaak niet wenselijk geacht en is zeker niet wenselijk als de meting wordt gecombineerd met bijvoorbeeld geleidbaarheidsmetingen. Daarnaast moet de polarografische sensor regelmatig worden gekalibreerd. Polarografische sensoren zijn daarom minder geschikt voor monitoringsdoeleinden.

Voor de optische sensor geldt dat ze geen referentie-elektrode nodig heeft en dat de termijn tussen twee kalibraties voorlopig berekend is op minimaal 1 jaar. Dit is bepaald aan de hand van de belangrijkste verouderingsbron voor de optische sensor namelijk het bleken van de 'dye' (kleurstof) onder invloed van licht.

Gezien de gebruikswijze zijn er geen fysieke eisen aan het instrument die als discriminerend voor één van de methoden wordt gezien.

### *O<sub>2</sub>-sensor in karakterisatie-instrumenten*

Karakterisatie-instrumenten worden gebruikt om gedurende een korte tijd een proces te karakteriseren of om een bodemprofiel te maken. Bij proceskarakterisatie zal het instrument in de grond worden gebracht en gedurende korte tijd op deze plaats metingen verrichten. Na afloop wordt het instrument weer verwijderd. Deze gebruikswijze stelt dezelfde (elektronische en fysieke) eisen als voor monitoringsinstrumenten, zodat ook het operationele vergelijk tot bovenstaande conclusies leidt.

Bij bodemkarakterisatie wordt het instrument langzaam in de grond gebracht. Tenzij de sensor beschermd is schuurt het hierbij langs zand en/of andere grove partikels. Beide typen sensoren (polarografisch en optisch) zijn aan de buitenkant voorzien van een membraan dat door het schuren beschadigd kan worden. De kracht die nodig is om het membraan te beschadigen wordt voor beide typen O<sub>2</sub>-sensoren gelijk verondersteld.

Een lichte beschadiging van het membraan van de polarografische cel, zolang deze niet zodanig is dat er in feite geen sprake meer is van de aanwezigheid van een membraan, heeft geen invloed op de betrouwbaarheid van de meting. Bij een grote beschadiging (kras door het membraan) zal altijd het gehele membraan vervangen moeten worden en moet het instrument opnieuw worden gekalibreerd. Deze kalibratie moet plaatsvinden op minimaal 2 punten: het nulpunt en verzadigd met lucht.

Bij de optische zuurstofsensoren zal een kleine beschadiging niet leiden tot een merkbare fout in de meting. Bij grote beschadigingen is het afhankelijk van het type elektrode en de exacte plaats van de kras. Als gebruik wordt gemaakt van een optische fiber met een diameter van 1 mm of minder zal de kras al snel een grote invloed hebben op de meting en zal de fiber dus vervangen moeten worden. Wordt gebruik gemaakt van een lichtgeleider met een diameter van 3 mm dan zal de kras mogelijk weinig invloed hebben en kan de meting worden afgemaakt. Indien het membraan wel vervangen moet worden is ook in dit geval een tweepuntskalibratie noodzakelijk.

Voor beide typen geldt dat ze zo te construeren zijn dat het membraan, eventueel met lichtgeleider of elektrodepunt, eenvoudig te vervangen is.

De mechanische sterkte van de sensor zal sterk afhangen van de gekozen constructie. Voor beide elektroden geldt dat de naaldelektroden relatief kwetsbaar zijn maar wel makkelijker de grond ingebracht kunnen worden. Door de mechanische ombouw te versterken of door het geheel groter te maken is het geheel beter geschikt om in de grond te brengen. Voor de optische sensor heeft dit als bijkomend voordeel dat er minder lichtpulsen voor één meting noodzakelijk zijn en het energieverbruik dus minder is. Dit is in het geval van karakterisatie-instrumenten echter niet echt een issue.

Voor de polarografische cel is het noodzakelijk dat de sensor niet wordt bewogen gedurende de meting en dat de elektrode goed gepolariseerd (1 uur) is voordat er een meting wordt gedaan. Dit is in eerdere rapportages aangegeven als de voornaamste oorzaak van verkeerde metingen. Dit verschil leidt tot extra eisen aan het complete product voor de polarografische cel of het eist getraind personeel in het gebruik.

De optische sensor heeft geen last van bewegingen. Bij snelle veranderingen in stilstaand water is de zuurstofconcentratie in het membraan diffusie gelimiteerd en kan het enige tijd duren voordat de sensor de goede waarde aangeeft. Snelle veranderingen in stilstaand water lijken echter een contradictie.

## HOOFDSTUK 6

### MARKTSTUDIE

#### 6.1 Algemeen

Om de wensen vanuit 'de markt' ten aanzien van de eigenschappen van een bepaald product te bestuderen zijn veel verschillende mogelijkheden denkbaar. Door de begeleidingscommissie voor de 'sensorenprojecten' in het kader van NOBIS/NOVEM is besloten een schriftelijke enquête onder potentiële gebruikers van in situ meetinstrumenten uit te voeren. Uit praktische overwegingen is besloten de enquête gezamenlijk voor de projecten, waarbij in situ meetinstrumenten voor zuurstof, BTEX, CKW en olie/PAK worden ontwikkeld, uit te voeren.

De vragenlijst is gezamenlijk door IWACO, Van Essen Instruments en 'Oranjewoud' uitgewerkt. De coördinatie lag in handen van IWACO. De enquête is aan de hand van het relatiebestand van NOBIS/NOVEM naar potentiële gebruikers van in situ meetinstrumenten verstuurd. Uit de enquête moet duidelijk worden welke meetinstrumenten door de markt gewenst zijn en wat de verwachtingen hiervan zijn. In dit hoofdstuk worden de resultaten van de enquête weergegeven van het onderdeel 'Ontwikkeling zuurstofsonde'.

#### 6.2 Opzet van de enquête

De opbouw en de opzet van de enquête wordt in het vervolg kort beschreven. In bijlage A is een blanco enquêteformulier opgenomen.

De vragenlijst is zo opgezet dat de respondent deze snel en eenvoudig kan invullen. Bij de meeste vragen kan met het zetten van een kruisje langs een schaal worden volstaan. Aanvullend zijn enkele open vragen opgenomen.

De inleidende toelichting verduidelijkt de zetting en het doel van de enquête. De toepassingsvelden van de meetinstrumenten worden nader verklaard en de gebruikte begrippen worden in een legenda toegelicht. Daarnaast wordt naar de achtergrond, de werkomgeving en de functie van de respondent geïnformeerd.

In de enquête en de marktstudie wordt van de applicatie voor twee primaire gebruiksvelden uitgegaan. Dit zijn karakterisatie (eenmalige metingen op meerdere plaatsen) en monitoring (herhaalde metingen op eenzelfde plaats). Hierbij wordt weer een onderscheid gemaakt voor verschillende deelgebruiksvelden:

##### *Karakterisatie*

- een 'penetrometer', een wegdrukbaar conus, voor bijvoorbeeld het vervaardigen van verticale profielen;
- een O<sub>2</sub>-meter voor metingen in water, vergelijkbaar met een doorstroomcel (in situ meting).

##### *Monitoring*

- controle verspreiding (gedurende langere tijd in peilbuis of bodem), bij verontreiniging signaal;
- controle afbraak (gedurende langere tijd volgen van concentratieverloop) bijvoorbeeld bij 'natural attenuation';
- procesoptimalisatie (gedurende kortere tijd volgen van concentratieverloop), voor intensievere saneringen.

In de vragenlijst worden voor de gebruiksvelden 'monitoring' en 'karakterisatie' de gewenste specificaties van de sensoren en de instrumenten onderzocht.

### *Specificaties van zuurstofsensoren*

Bij de specificaties van de zuurstofsensoren zijn de gewenste en toegestane detectielimiet, het dynamische bereik, de toegestane afwijking van de meetwaarde, de gewenste gebruiksperiode zonder kalibratie en de belangrijkste toepassing geïnterpreteerd.

### *Instrumentspecificatie*

Dit onderdeel gaat in op de gewenste maximale meetdiepte en het gewenste meetmedium. Verder worden de gewenste minimale verticale afstand van metingen, de redelijkerwijs te verwachten kosten van een meetinstrument, de manier van verzamelen van de data en het meest gewenste meetinstrument in kaart gebracht. Naast aanvullende opmerkingen konden de respondenten de wens naar mogelijke combinaties met andere sensoren kenbaar maken.

In een afsluitend algemeen deel wordt het vertrouwen en de verwachtingen van gebruikers in metingen in grondwater en in situ geïnterpreteerd.

## **6.3 Uitvoering en respons van de enquête**

Aan circa 200 potentiële gebruikers van in situ meetinstrumenten binnen het relatiebestand van NOBIS/NOVEM zijn begin juni 1998 enquêteformulieren verstuurd. De potentiële gebruikers werden verzocht om voor 20 juni 1998 te reageren. In het voorliggende rapport zijn de tot eind augustus 1998 geretourneerde formulieren, 20 stuks, verwerkt. Het responspercentage is dus circa 10 %. Bij vergelijkbare marktstudies wordt over het algemeen een respons van 10 à 20 % verwacht.

Uit het profiel van de respondenten blijkt dat 10 ervan afkomstig zijn van adviesbureaus en/of kennisinstituten, twee van wetenschappelijke instellingen en dat vijf de overheid en drie de industrie als werkgever hebben. De respondenten oefenen binnen hun bedrijf of instelling merendeels een functie uit waarvoor enige ervaring nodig is. Uit de omschrijving van de persoonlijke expertise blijkt dat de respondenten over de nodige specialistische kennis beschikken om een heldere visie op in situ meting te hebben.

De geanonimiseerde profielen van de respondenten zijn in bijlage B opgenomen.

## **6.4 Resultaten van de enquête**

De 'ruwe' databasegegevens, zoals deze door IWACO in een 'Access'-bestand zijn ingevoerd, zijn omgezet in een Lotus-1,2,3 bestand en opgenomen in bijlage B. Vervolgens zijn de gegevens systematisch verwerkt. Voor een uitgebreide beschrijving van de verwerkingsmethodiek en een beschrijving van de resultaten wordt verwezen naar bijlage C. In het vervolg van deze paragraaf worden eerst de algemene vragen geëvalueerd en vervolgens de eisen aan sensoren en instrumenten kort samengevat.

### *Algemene vragen*

Door middel van een aantal algemene vragen is het vertrouwen van gebruikers in metingen in grondwater en de verwachtingen ten aanzien van het toekomstige gebruik van peilbuizen geïnterpreteerd. Uit de resultaten blijkt een zekere reserve ten aanzien van resultaten van metingen in grondwatermonsters, in peilbuizen en in situ (direct in de bodem) metingen. In situ meting wordt globaal niet als betrouwbaarder ervaren. Het vertrouwen wordt wel afhankelijk gesteld van de eigenschappen van de te meten stof: hierbij wordt met name onderscheid gemaakt tussen vluchtige en niet-vluchtige stoffen.

De algemene verwachting is dat ondanks het beschikbaar komen van in situ meetinstrumenten in de toekomst nog steeds peilbuizen zullen worden gebruikt voor de bemonstering van grond-

water en de uitkartering van verontreinigingen. Dit zal zeker het geval zijn tot dat er een 'betere methode' voorhanden is. Het lijkt zinvol om, zoals een gebruiker voorstelde, een driedimensionaal beeld met in situ metingen te verkrijgen en het ontstane beeld en/of twijfelachtige waarden met peilbuizen te ijken en te toetsen.

#### *Sensorspecificatie voor karakterisatie*

Een aantal vragen is gesteld over de gewenste en bruikbare eigenschappen voor een zuurstofmeter en een penetrometer, waarbij de sensor zich in een wegdrukbaar conus bevindt. Het blijkt dat de eisen ten aanzien van de gewenste gebruiksperiode voor een penetrometer en een O<sub>2</sub>-meter weinig verschillen en nogal uiteenlopen in tijdsschaal. Mogelijk speelt hierbij een rol dat meerdere respondenten er onvoldoende op hebben gelet dat het de periode zonder kalibratie betreft. Verder wordt de toepassing als penetrometer belangrijker gevonden dan als O<sub>2</sub>-meter.

#### *Sensorspecificatie voor monitoring*

In grote lijnen zijn de gestelde vragen hetzelfde als bij karakterisatie. Logischerwijze is de gewenste gebruiksperiode (zonder ijking) voor 'monitoring' langer dan voor 'karakterisatie'. Toepassing van de sensor voor de controle van de verspreiding van grondwaterverontreinigingen wordt niet belangrijk gevonden. Het instrument toepassen voor controle op biologische afbraak en voor procesoptimalisatie wordt ongeveer even belangrijk gevonden.

#### *Instrumentspecificatie voor karakterisatie*

Door middel van een aantal vragen zijn de instrumentspecificaties voor het gebruiksveld 'karakterisatie' geëvalueerd. Uit de evaluatie blijkt dat de eisen ten aanzien van de gewenste meetdiepte (> 10 m-mv) en de verwachting dat het meetinstrument meestal als handinstrument zal worden gebruikt met elkaar in tegenspraak lijken te zijn. Aangezien echter de meeste reguliere milieukundige bodemonderzoeken op de bovenste 10 m-mv van de bodem gericht zijn, wordt blijkbaar verwacht dat voor deze onderzoeken een 'handpenetrometer' wordt gebruikt. Tevens vinden alle respondenten dat het meten van het zuurstofgehalte in de onverzadigde zone mogelijk moet zijn.

#### *Instrumentspecificatie voor monitoring*

De evaluatie van de vragen ten aanzien van de instrumentspecificatie voor het toepassingsveld 'monitoring' is als volgt: in grote lijnen blijken de specificatie-eisen overeen te komen met de instrumentspecificatie voor karakterisatie. Ook de gewenste meetdiepte is vergelijkbaar. Afwijkend is dat een aantal respondenten aangeeft dat de mogelijkheid tot het meten in de onverzadigde zone niet noodzakelijk is.



## HOOFDSTUK 7

### PROGRAMMA VAN EISEN

#### 7.1 Algemeen

De programma's van eisen (pve) hebben tot doel aan te geven aan welke specificaties in situ meetinstrumenten voor zuurstof in de bodem moeten voldoen, opdat binnen de beperkende randvoorwaarden van sensoren en randapparatuur door 'de markt' gewenste en bruikbare meetinstrumenten kunnen worden ontwikkeld voor karakterisatie en monitoring.

Aan de hand van de ervaringen met het basisprototype, de technische en operationele vergelijking van de polarografische en optische zuurstofsensoren en de marktstudie zijn de navolgende programma's van eisen (pve) voor de meetinstrumenten opgesteld. Voor zover dit zinvol is, wordt in de pve's van de wensen van 80 % van de gebruikers uitgegaan. Indien dit van toepassing is, wordt in de toelichting aangegeven waarom van de gebruikerswensen is afgeweken en welke eisen aanvullend vanuit het consortium worden gesteld. Deze worden per punt gerechtvaardigd.

#### 7.2 Programma van eisen voor het karakterisatie-instrument

Uit de evaluatie van de enquête komt naar voren dat de belangstelling voor een penetrometer circa tweemaal zo groot is als voor een O<sub>2</sub>-meter. Voor een O<sub>2</sub>-meter zijn in de enquête geen instrumentspecifieke vragen gesteld. Algemene eisen aan betrouwbaarheid, robuustheid, handzaamheid van het instrument (klein handapparaat), directe uitlezing van de data en uitlezing naar een datalogger zullen zeker van toepassing zijn. In het kader van het onderhavige project wordt geen 'O<sub>2</sub>-meter' voor het toepassingsveld 'karakterisatie' ontwikkeld. Om in situ het zuurstofgehalte in een peilbuis vast te stellen, kan echter een 'diver', die voor de 'monitoring' van zuurstof wordt ontwikkeld, worden gebruikt.

Het meetinstrument kan mogelijk ook voor een (indirecte) bepaling van de redoxpotentiaal van de bodem en de monitoring van bacteriële activiteit worden gebruikt. Dit geldt uiteraard ook voor de 'monitoring' van zuurstof.

Voor de ontwikkeling van het karakterisatie-instrument is het volgende programma van eisen samengesteld:

- Gewenste detectielimiet 0,01 mg O<sub>2</sub>/l.
- Bruikbare detectielimiet 0,01 mg O<sub>2</sub>/l.
- Dynamisch bereik van 200 % verzadiging buitenlucht (circa 22 mg O<sub>2</sub>/l).  
De wens van 80 % van de gebruikers is 50 mg O<sub>2</sub>/l. Dit komt overeen met pure zuurstof onder atmosferische condities. Dit kan in zuurstofproducerende lagen (algen e.d.) een rol spelen. Bij karakterisatie in verband met verontreinigingssituaties worden echter geen zuurstofproducerende processen verwacht en is een dynamisch bereik van 200 % verzadiging ten opzichte van atmosferische condities (ruim) voldoende.
- Afwijking van de waarde 0,1 mg O<sub>2</sub>/l.  
De wens van 80 % van de gebruikers is 0,01 mg O<sub>2</sub>/l. Met de bestaande sensoren is dit echter niet haalbaar. Met de optische elektrode kan een meetnauwkeurigheid van 0,02 tot 0,1 mg O<sub>2</sub>/l voor respectievelijk lage en hogere meetwaarden worden bereikt. Bij de interpretatie van meetresultaten zal over het algemeen een meetnauwkeurigheid van 0,1 mg O<sub>2</sub>/l voldoende zijn.
- Drukrange van 0,1 tot 10 bar.



Op deze manier is de sensor vanaf onderdruk nabij bodemluchtexttractie tot 100 m diepte (100 m waterkolom) inzetbaar (aanvullende eis vanuit het consortium).

- Temperatuurrange van -10 tot +40 °C.  
Ook bij vorst en hitte (of warmteontwikkeling door biologische activiteit) moet kunnen worden gemeten (aanvullende eis vanuit het consortium).
- Regelbaar meetinterval (b.v. 1 seconde tot 99 uur).  
Afhankelijk van de vraagstelling zijn veel of weinig metingen nodig (aanvullende eis vanuit het consortium).
- Gebruiksperiode zonder ijking 1 week.  
De wens van 80 % van de gebruikers is ½ jaar. Dit is voor de toepassing bij een 'penetrometer' overbodig. Ijking eens per week, bijvoorbeeld tijdens het schoonmaken van de apparatuur, lijkt voldoende.
- Eenvoudige eenpunts- of tweepuntskalibratie.  
De ijking moet eenvoudig en snel zijn, omdat deze anders niet wordt uitgevoerd (aanvullende eis vanuit het consortium).
- Gewenste maximale meetdiepte 50 m-mv.  
Voor speciale toepassingen kan het meetinstrument ook dieper worden ingezet.
- Meting in de onverzadigde zone.
- Meting in het bodemvocht en de bodemlucht.  
De wens van circa 75 % van de gebruikers is meting in het bodemvocht en de bodemlucht. Mogelijk kan uit de gecombineerde meting van de waterspanning, geleiding en dergelijke de meetfase worden achterhaald.
- Gewenste minimale verticale afstand tussen meetpunten 10 cm.
- Weinig tot geen gevoeligheid voor chemicaliën (H<sub>2</sub>S, zuren, oplosmiddelen, water, zouten e.d.) en biologische vervuiling (schimmels, bacteriën, algen e.d.).  
De aanwezigheid van een kruisgevoelige factor leidt tot verkeerde interpretaties. Ongevoeligheid voor biologische en chemische agentia verhoogt de inzetbaarheid en betrouwbaarheid (aanvullende eis vanuit het consortium).
- Directe uitlezing van gegevens en uitlezing naar datalogger.
- Uitwissel- en combineerbaarheid met een (groot) aantal sensoren tot een specifiek pakket per gebruiker en locatie.  
Veelgenoemde wensen van gebruikers zijn combinaties met verontreinigingsparameters (BTEX, CKW, PAK/olie), bodemparameters (pH, Ec, redox, CO<sub>2</sub>, temperatuur) en parameters van voedingstoestand/macrochemie (chloride, nitraat, sulfaat e.d.).
- Voornamelijk gebruik van het meetinstrument met de sondeerwagen.  
De potentiële gebruikers geven in de enquête de voorkeur aan een 'handinstrument'. De gewenste maximale boordiepte van 50 m-mv kan echter alleen met een sondeerwagen worden bereikt. Aangezien er binnen dit project één instrument voor 'karakterisatie' wordt ontwikkeld, wordt voor de sondeerwagen geopteerd. Een 'handinstrument', dat als 'O<sub>2</sub>-meter' wordt gebruikt, kan door de 'diver' worden vervangen.
- Waterdichte behuizing.  
Het instrument wordt minder vervuild en gecorrodeerd als alleen het buitenoppervlak aan de bodemoplossing wordt blootgesteld (aanvullende eis vanuit het consortium).
- Schokbestendig, in het veld goed hanteerbaar, gebruiksvriendelijk, handzaam, robuust, betrouwbaar, zoveel mogelijk sensoren in één apparaat (afhankelijk van de kosten en monster-snelheid).  
Deze wensen zijn door de potentiële gebruikers geuit.

- Maximale huurprijs van het meetinstrument per dag  $\leq f$  200,--.

### 7.3 Programma van eisen voor het monitoringsinstrument

Vanuit de markt heeft de monitoring van zuurstofgehalten voor de toepassingsvelden 'controle afbraak' en 'procesoptimalisatie' een ongeveer even grote belangstelling. De gebruikers lijken weinig in de toepassing bij de 'controle verspreiding' te zien.

Voor de ontwikkeling van het monitoringsinstrument is het volgende programma van eisen samengesteld:

- Gewenste detectielimiet 0,01 mg O<sub>2</sub>/l.  
Indien voldoende belangstelling is, kan eventueel voor speciale toepassingen (b.v. lage detectiegrens van < 10 µg/l, een andere meetrange of een hogere nauwkeurigheid) een sensor met andere specificaties worden ontwikkeld. Het is tot nog toe echter juist de bedoeling om een standaardinstrument te ontwikkelen.
- Bruikbare detectielimiet 0,01 mg O<sub>2</sub>/l.  
Voor de toepassingen 'controle verspreiding' en 'controle afbraak' wordt een detectielimiet van 0,1 mg O<sub>2</sub>/l bruikbaar geacht. Voor 'procesoptimalisatie' wordt de scherpere eis van 0,01 mg O<sub>2</sub>/l gesteld. Aangezien in het kader van dit project één monitoringsinstrument wordt ontwikkeld, wordt de scherpere eis gehandhaafd.
- Dynamisch bereik van 200 % verzadiging buitenlucht (circa 22 mg O<sub>2</sub>/l).  
De wens van 80 % van de gebruikers is 50 mg O<sub>2</sub>/l. Dit komt overeen met pure zuurstof onder atmosferische condities. Dit kan in zuurstofproducerende lagen (algen e.d.) een rol spelen. Bij de monitoring in verband met verontreinigingssituaties worden echter geen zuurstofproducerende processen verwacht en is een dynamisch bereik van 200 % verzadiging ten opzichte van atmosferische condities (ruim) voldoende.
- Afwijking van de waarde 0,1 mg O<sub>2</sub>/l.  
De wens van 80 % van de gebruikers voor 'controle afbraak' en 'procesoptimalisatie' is 0,01 mg O<sub>2</sub>/l. Met de bestaande sensoren is dit echter niet haalbaar. Met de optische elektrode kan een meetnauwkeurigheid van 0,02 tot 0,1 mg O<sub>2</sub>/l voor respectievelijk lage en hogere meetwaarden worden bereikt. Bij de interpretatie van meetresultaten zal over het algemeen een meetnauwkeurigheid van 0,1 mg O<sub>2</sub>/l voldoende zijn.
- Drukrange van 0,1 tot 10 bar.  
Op deze manier is de sensor vanaf onderdruk nabij bodemluchtextractie tot 100 m diepte (100 m waterkolom) inzetbaar (aanvullende eis vanuit het consortium).
- Temperatuurrange van -10 tot +40 °C.  
Ook bij vorst en hitte (of warmteontwikkeling door biologische activiteit) moet kunnen worden gemeten (aanvullende eis vanuit het consortium).
- Regelbaar meetinterval (b.v. 1 seconde tot 99 uur).  
Afhankelijk van de vraagstelling zijn veel of weinig metingen nodig (aanvullende eis vanuit het consortium).
- Gebruiksperiode zonder ijking 1 jaar.  
De wens van 80 % van de gebruikers voor 'procesoptimalisatie' is ½ jaar. Aangezien één monitoringsinstrument wordt ontwikkeld, wordt de scherpere eis gehandhaafd.
- Eenvoudige eenpunts- of tweepuntskalibratie.  
De ijking moet eenvoudig en snel zijn, omdat deze anders niet wordt uitgevoerd (aanvullende eis vanuit het consortium).
- Gewenste maximale meetdiepte 50 m-mv.  
Voor speciale toepassingen kan het meetinstrument ook dieper worden ingezet.

- Meting in de onverzadigde zone.
- Meting in het bodemvocht en de bodemlucht.  
De wens van circa 75% van de gebruikers is meting in het bodemvocht en de bodemlucht. Mogelijk kan uit de gecombineerde meting van de waterspanning, geleiding en dergelijke de meefase worden achterhaald.
- Gewenste minimale verticale afstand tussen meetpunten 10 cm.  
De verticale afstand is onder meer afhankelijk van het aantal meetinstrumenten dat wordt gebruikt.
- Weinig tot geen gevoeligheid voor chemicaliën (H<sub>2</sub>S, zuren, oplosmiddelen, water, zouten e.d.) en biologische vervuiling (schimmels, bacteriën, algen e.d.).  
De aanwezigheid van een kruisgevoelige factor leidt tot verkeerde interpretaties. Ongevoeligheid voor biologische en chemische agentia verhoogt de inzetbaarheid en betrouwbaarheid (aanvullende eis vanuit het consortium).
- Directe uitlezing van gegevens en uitlezing naar datalogger.
- Uitwissel- en combineerbaarheid met een (groot) aantal sensoren tot een specifiek pakket per gebruiker en locatie.  
Veelgenoemde wensen van gebruikers zijn combinaties met verontreinigingsparameters (BTEX, CKW, PAK/olie), bodemparameters (pH, Ec, redox, CO<sub>2</sub>, temperatuur) en parameters van voedingstoestand/macrochemie (chloride, nitraat, sulfaat e.d.).
- Waterdichte behuizing.  
Het instrument wordt minder vervuild en gecorrodeerd als alleen het buitenoppervlak aan de bodemoplossing wordt blootgesteld (aanvullende eis vanuit het consortium).
- Apparaat met kleine afmetingen (moet in peilbuis passen).  
Wens van gebruikers.
- Laag energieverbruik en energievoorziening met batterij.  
Een laag energieverbruik is nodig, omdat anders de vereiste verblijftijd op een punt (periode zonder ijking) niet haalbaar is. Een batterij in het meetinstrument is minder storings- en vandalismegevoelig dan bijvoorbeeld een externe solarcel (aanvullende eis vanuit het consortium).
- Goed hanteerbaar in het veld, elektronisch stabiel, onderhouds- en gebruiksvriendelijk, robuust, betrouwbaar, zoveel mogelijk sensoren in één apparaat.  
Deze wensen zijn door de potentiële gebruikers geuit.
- Passend in het 'diver'-concept.  
Bij Van Essen Instruments worden binnen het 'diver'-concept meerdere sensoren ontwikkeld. Het is kostenbesparend om de zuurstofsensoren binnen dit beproefde concept te ontwikkelen (aanvullende eis vanuit het consortium).
- Prijs van het meetinstrument per jaar  $\leq f$  2.500,--.

## HOOFDSTUK 8

### CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Het doel van de uitgevoerde vergelijking tussen de twee sensoren is te komen tot een keus betreffende de zuurstofsensoren die zal worden gebruikt in de verdere ontwikkeling van monitoring- en karakterisatie-instrumenten. Tenzij er zwaarwegende argumenten zijn aan te voeren, is het zowel economisch als tijdtechnisch verstandig om slechts één type sensor te gebruiken binnen de ontwikkeling van beide instrumenten.

Op basis van de (theoretische) vergelijking lijkt de optische zuurstofsensoren de meest geschikte sensor. Bovendien blijkt uit de door 19 personen (10 %) ingevulde vragenlijst dat veel respondenten ook in de gasfase de zuurstofconcentratie willen meten. Dit kan eenvoudig met de optische zuurstofsensoren, terwijl dit met de polarografische sensoren veel moeilijker te realiseren is.

Voor de monitoringstoepassing heeft de optische sensor het voordeel dat de gebruikperiode zonder ijking minimaal een jaar is. De lengte van deze periode is vooral van belang voor monitoringstoepassingen omdat dit het aantal keren dat het instrument bezocht moet worden beperkt, waardoor de onderhoudskosten lager zijn. Dit is voor gebruikers één van de meest kritische punten. De lange periode zonder ijken vergroot voor de meeste gebruikers ook de betrouwbaarheid van de meetresultaten.

Voor de toepassing 'karakterisatie' zijn met name de detectiegrens en de robuustheid van belang. De detectielimiet voor beide sensoren is vergelijkbaar. Wel moet worden opgemerkt dat de nauwkeurigheid van de optische sensor bij lage concentraties hoger is dan de opgegeven nauwkeurigheid die voor het hele gebied geldt. De optische sensor lijkt ook voor karakterisatie het meest gebruikersvriendelijk en heeft geen kruisgevoeligheid voor  $H_2S$ .

De overige eisen in het programma van eisen lijken voor beide typen sensoren goed haalbaar en kunnen dan ook niet discriminerend voor één van beide typen optreden. Samenvattend lijkt het erop dat de optische sensor de beste mogelijkheden biedt om tot een bruikbaar instrument te komen. Bij de verdere ontwikkeling van de zuurstofsonde zal dan ook gebruik worden gemaakt van de optische zuurstofsensoren. Fase 2 van het project zal zich met name richten op de ontwikkeling van 'wegdrukapparatuur' voor het karakterisatie-instrument en de wijze van aanbrengen van het monitoringinstrument.

Binnen de onderzoeksprogramma's op het gebied van bodemsanering wordt intensief onderzoek verricht naar de toepasbaarheid van sensoren. Zo lopen er op dit moment een aantal sensorenprojecten bij NOBIS en NOVEM: de BTEX/CKW-sonde, de zuurstofsonde en de olieprikkstok. Om tot afstemming tussen de projecten te komen is een begeleidingscommissie sensoren opgericht. In deze commissie is geconstateerd dat de projecten overeenkomende onderzoeksvlakken hebben in de tweede fase. Een bundeling van een aantal activiteiten is wenselijk, om tot een optimale inzet van het beschikbare budget te komen. Gezien de vele partijen (en belangen) die bij deze projecten een rol spelen ligt hier een organisatorisch en financieel knelpunt.

Daarnaast is een heroriëntatie op de marktpositie van sensoren gewenst. De grote veranderingen, die momenteel in bodemgeoriënteerd Nederland plaatsvinden, hebben gevolgen voor de instrumenten voor het meten en monitoren. De producten die worden ontwikkeld, moeten vanzelfsprekend wel de gewenste zijn. Er zijn vele veranderingen in de markt gaande die van invloed zijn op de wensen van gebruikers. Er is vraag naar meer meetgegevens en monitoring door ontwikkeling van nieuwe meetconcepten (zoals FEB, RMK en NA) en kritische vragen over

de kwaliteit van veldwerk, enzovoorts. Het juist plaatsen van sensoren in het marktperspectief van meten en monitoren is essentieel voor een succesvolle ontwikkeling.

## BIJLAGE A

### BLANCO ENQUÊTEFORMULIER

#### **Enquête NOBIS/NOVEM-projecten voor de ontwikkeling van meetinstrumenten voor de concentratiebepaling van O<sub>2</sub>, BTEX en CKW en de detectie van PAK's**

##### *Inleiding*

Voor u ligt een enquêteformulier waarmee wij gebruikersinformatie en toepassingsvelden voor een aantal meetinstrumenten willen verzamelen. Deze enquête is u toegestuurd omdat u voorkomt in de NOBIS- of NOVEM-adressenbestanden en deze organisaties de subsidiegevers zijn bij de ontwikkeling van deze meetinstrumenten. Wij hopen dat u even de tijd neemt om deze enquête door te nemen en in te vullen. Dankzij uw bijdrage kunnen wij ervoor zorgen dat deze meetinstrumenten zullen voldoen aan de eisen die de markt stelt.

##### *Projecten*

De gegevens die worden verzameld met deze enquête worden gebruikt in een drietal projecten:

- Ontwikkeling van een optische sensor voor het meten van BTEX en gechlloreerde koolwaterstoffen.
- Ontwikkeling van een zuurstofsonde.
- Ontwikkeling van een oliespeurpen.

Het eerste project heeft als doel het ontwikkelen van twee sensoren voor het selectief meten van BTEX en gechlloreerde koolwaterstoffen in lage concentraties. Met deze sensoren wordt het totaal aan BTEX en het totaal aan gechlloreerde koolwaterstoffen bepaald. Deze sensoren worden ingebouwd in een instrument waarmee de concentraties van deze stoffen in grondwater en bodemlucht kunnen worden bepaald.

Het tweede project heeft als doel om op basis van een bestaande zuurstofsensoren een instrument te ontwikkelen dat geschikt is om de concentratie van zuurstof in het grondwater te meten.

Het derde project heeft als doel het ontwikkelen van een karakterisatie-instrument dat in staat is polyaromatische koolwaterstoffen (PAK's) in de bodem te detecteren. Uitgangspositie is hiervoor een bestaande sensor die moet worden geminiaturiseerd en ingebouwd moet worden in een instrument dat op eenvoudige wijze de grond kan worden ingebracht. De PAK-sensor is in staat drijfslagen van PAK en in poriën geadsorbeerde PAK te detecteren.

Het totaal van de drie projecten levert een compleet pakket aan instrumenten voor bodemonderzoek. Door de combinatie van meerdere instrumenten kan een beter inzicht worden verkregen in de processen zoals die zich in de bodem afspelen. De instrumenten kunnen onder andere worden gebruikt voor het langdurig monitoren van stortplaatsen en IBC-saneringen. In de laatste 'NOBIS-nieuws' (8 maart 1998) staan twee artikelen over de samenwerking tussen NOVEM en NOBIS en over de psychologie van het meten, die beide betrekking hebben op de projecten van deze enquête.

##### *Indeling van de enquête*

Deze enquête omvat vier onderdelen. Het eerste is deze toelichting. Het tweede is een vragenlijst over enkele achtergrondgegevens van u. Het gaat hierbij om het type bedrijf, het type expertise en de ervaring van de geënquêteerde. De overige twee onderdelen gaan over de instrumenten, eerst een deel dat is toegespitst op het sensorgedeelte van de instrumenten en vervolgens een deel dat is toegespitst op de instrumenten zelf.

### *Toepassing van de meetinstrumenten*

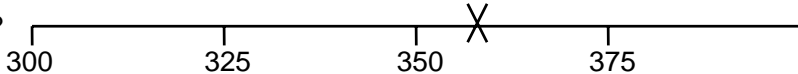
De eisen die aan een meetinstrument worden gesteld hangen af van de situatie waarin deze worden toegepast. In eerste instantie is gekozen om twee toepassingsvelden te definiëren: monitoring en karakterisatie.

Bij monitoring gaat het vooral om metingen die meerdere keren worden uitgevoerd op eenzelfde plaats in de ruimte. Bij karakterisatie gaat het om bodemkarakterisatie door eenmalige metingen op meerdere plaatsen in de ruimte. Beide toepassingen stellen specifieke eisen aan de te gebruiken meetinstrumenten. Om het invullen van de enquête te vereenvoudigen hebben wij zowel bij karakterisatie als bij monitoring een aantal mogelijke toepassingen gedefinieerd. Er is echter ook ruimte opengelaten waarin u eventuele aanvullende toepassingen kunt aangeven.

### *Invulling van de enquête*

Wij hebben ernaar gestreefd om het invullen van de enquête zo eenvoudig mogelijk te maken. Bij de meeste vragen kunt u een kruisje zetten langs de schaal naast de vraag (zie invulvoorbeeld). Bij sommige meerkeuzevragen kunt u het gewenste antwoord omcirkelen. Slechts een enkele keer zult u een open vraag tegenkomen. De invulling van deze open vragen is optioneel. Een aantal termen die in de vragenlijst voorkomen zijn in een bijgeleverde legenda nader uitgelegd. Na het invullen van de enquête kunt u deze retourneren naar het onderstaande adres. Wij verzoeken u de ingevulde enquête uiterlijk 20 juni terug te sturen.

### *Invulvoorbeeld*

Hoeveel dagen heeft een jaar? 

400

### *Additionele informatie*

Mocht u naar aanleiding van deze enquête nog vragen en/of opmerkingen hebben dan kunt u terecht bij:

BTEX- en CKW-sensor:  
dr.ir. Timo Heimovaara  
IWACO B.V., Vestiging West  
Postbus 8520  
3009 AM Rotterdam  
Telefoon: 010-286 55 80  
Fax: 010-220 00 25  
Email: THe@rotterdam.iwaco.nl

Oliespeurpen:  
dr. Ronald van Hal  
Van Essen Instruments B.V.  
Postbus 553  
2600 AN Delft  
Telefoon: 015-2625625  
Fax: 015-2565175  
Email: vanessen@vanessen.com

### *Zuurstofsonde:*

ir. Arthur van de Velde  
Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.  
Postbus 10044  
1301 AA Almere-Stad  
Telefoon: 036-539 65 06  
Fax: 036-533 81 89  
Email: Velde@cybercomm.nl

U alvast bedankend, namens de projectteams van de genoemde projecten,

Ronald van Hal, Van Essen Instruments B.V.

Arthur van de Velde, Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.

Timo Heimovaara, IWACO B.V.

*Retour adres*

Mevr. ir. D. van Honschooten

IWACO B.V., Vestiging West

Postbus 8520

3009 AM Rotterdam



## Legenda

BTEX	<u>B</u> enzeen, <u>T</u> olueen, <u>E</u> thylbenzeen en <u>X</u> yleen.
CKW	Gechloroerde koolwaterstoffen.
PAK	Polyaromatische koolwaterstoffen.
Controle verspreiding	Bij deze toepassing gaat het om het controleren van verspreiding van een verontreiniging. De instrumenten worden in de bodem geplaatst of in een peilbuis gehangen en moeten gedurende lange tijd functioneren. Bij detectie van een verontreiniging moet het instrument een signaal afgeven.
Controle afbraak	Bij het toelaten van natuurlijke afbraak als saneringsvariant is het van belang dat er gemonitord wordt. Hierbij zal het in tegenstelling tot de verspreidingscontrole vooral gaan om het beoordelen van hoe het natuurlijke afbraakproces verloopt. Hiervoor moet het concentratieverloop van bijvoorbeeld BTEX en CKW <i>gedurende langere tijd</i> worden gevolgd.
Procesoptimalisatie	Bij intensieve saneringen is winst te behalen als gedurende de sanering de inzet van middelen geoptimaliseerd kan worden, bijvoorbeeld door het <i>gedurende korte tijd</i> volgen van de zuurstof- en/of BTEX- en CKW-concentraties in het grondwater.
Penetrometer	Een penetrometer is een in de bodem wegdrukkbaar conus waarin zich de sensor bevindt. Dit instrument is bij uitstek geschikt om snel verticale concentratieprofielen te bepalen. De zwaarte en de complexiteit van het instrument hangen af van de diepte waarop gemeten moet worden.
BTEX/CKW/O <sub>2</sub> -meter	Dit instrument is sterk te vergelijken met de algemeen toegepaste pH en elektrische geleidbaarheidsmeters. Dit zijn compacte instrumenten die eenvoudig zijn te gebruiken om concentraties in water te meten. Deze instrumenten kunnen bijvoorbeeld in een doorstroomcel geplaatst worden.
Gewenste detectielimiet	Dit is de ondergrens van het meetbereik die u in het ideale geval zou willen meten. Bij lagere waarden geeft hij 0 aan.
Bruikbare detectielimiet	Dit is de ondergrens van het meetbereik dat in ieder geval gehaald moet worden om er voor u een bruikbaar instrument van te maken.
Dynamische bereik	Wat is de maximum concentratie die nog gemeten moet worden. Samen met de detectielimiet geeft dit het concentratiegebied waarin gemeten moet worden.
Afwijking waarde	Wat mag het maximale verschil zijn tussen de gemeten waarde en de werkelijke waarde (nauwkeurigheid).
Gebruiksperiode	Dit is de periode waarin u het product wilt gebruiken zonder kalibratie.
Belangrijkste toepassing	Voor welke van de genoemde toepassingen denkt u het instrument te gaan gebruiken.
Belangrijkste component	Welke van de BTEX- of CKW-componenten is voor u de belangrijkste component om te meten.
pH	Dit is de zuurgraad van het water.
Ec	Electrical conductivity of te wel de elektrische geleidbaarheid van de oplossing. Dit geeft een indicatie over de hoeveelheid zouten die opgelost zijn in het water.

*Profielchets*

Naam

Naam bedrijf

Telefoon

Fax

Adres

Plaats

Functie

Expertiseveld

Opleiding

SENSORSPECIFICATIES

**BTEX- en CKW-monitoring**

1) Gewenste detectielimiet

	BTEX					CKW				
controle verspreiding	----- ----- ----- ----- -----									
controle afbraak	----- ----- ----- ----- -----									
procesoptimalisatie	----- ----- ----- ----- -----									
	1	10	100	1000	∅g/l	1	10	100	1000	∅g/l

2) Bruikbare detectielimiet

	BTEX					CKW				
controle verspreiding	----- ----- ----- ----- -----									
controle afbraak	----- ----- ----- ----- -----									
procesoptimalisatie	----- ----- ----- ----- -----									
	1	10	100	1000	∅g/l	1	10	100	1000	∅g/l

3) Dynamische bereik

	BTEX					CKW				
controle verspreiding	----- ----- ----- ----- -----									
controle afbraak	----- ----- ----- ----- -----									
procesoptimalisatie	----- ----- ----- ----- -----									
	0,01	0,1	1	10	mg/l	0,01	0,1	1	10	mg/l

4) Afwijking waarde

	BTEX					CKW				
controle verspreiding	----- ----- ----- ----- -----									
controle afbraak	----- ----- ----- ----- -----									
procesoptimalisatie	----- ----- ----- ----- -----									
	1	10	100	1000	∅g/l	1	10	100	1000	∅g/l

5) Gebruiksperiode

	BTEX					CKW				
controle verspreiding	----- ----- ----- ----- -----									
controle afbraak	----- ----- ----- ----- -----									
procesoptimalisatie	----- ----- ----- ----- -----									
	uur	dag	week	maand	jaar	uur	dag	week	maand	jaar

6) Belangrijkste toepassing      controle verspreiding      controle afbraak      procesoptimalisatie

7) Belangrijkste BTEX-component      benzeen      toluen      ethylbenzeen      xyleen

8) Belangrijkste CKW-component      per      tri      cis      trichloorethaan      vinylchloride      chloroform

9) Voor welke andere specifieke toepassing wilt u het instrument gebruiken? U kunt dit eventueel invullen met een andere kleur.

10) Heeft u nog opmerkingen/wensen betreffende de BTEX- en/of CKW-sensor.

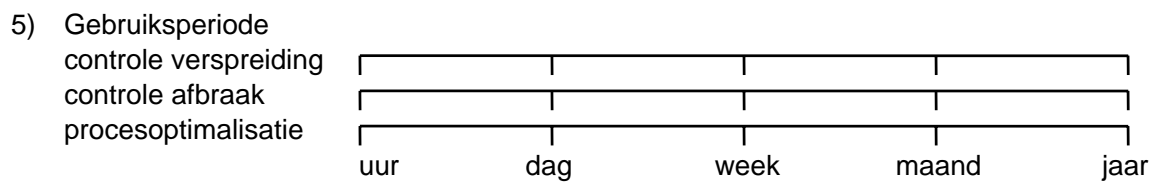
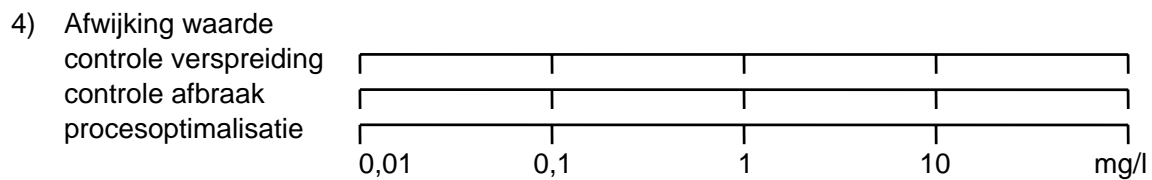
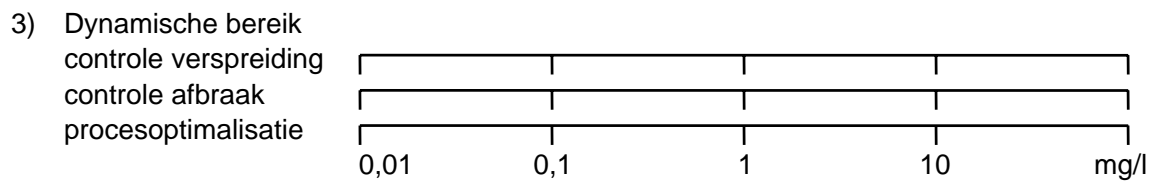
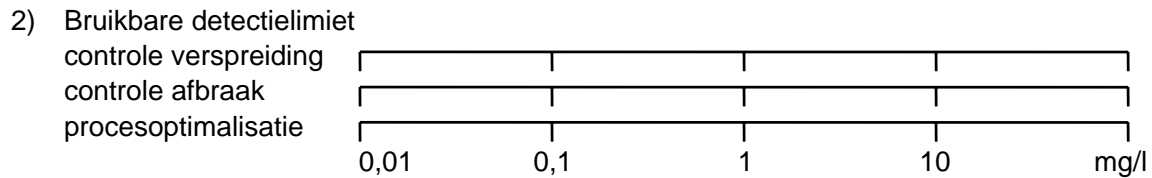
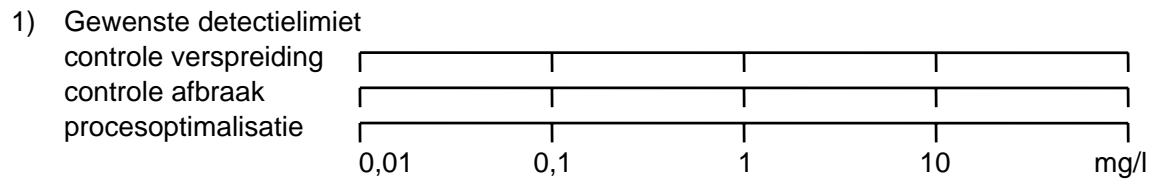
.....

.....

.....

.....

## O<sub>2</sub>-monitoring



6) Belangrijkste toepassing    controle verspreiding    controle afbraak    procesoptimalisatie

7) Voor welke andere specifieke toepassing wilt u het instrument gebruiken? U kunt dit eventueel invullen met een andere kleur.

8) Heeft u nog opmerkingen/wensen betreffende de O<sub>2</sub>-sensor.

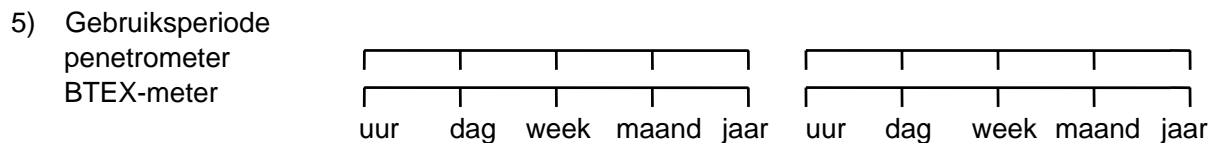
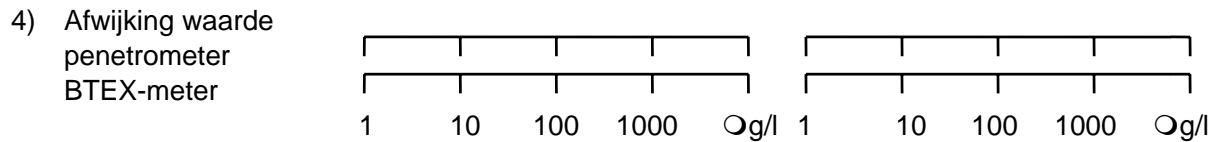
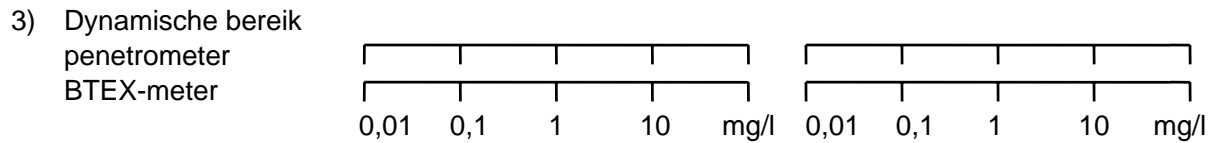
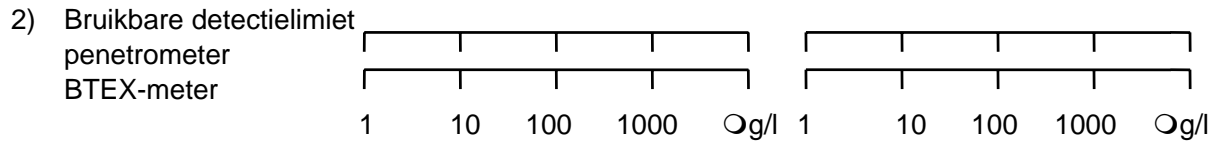
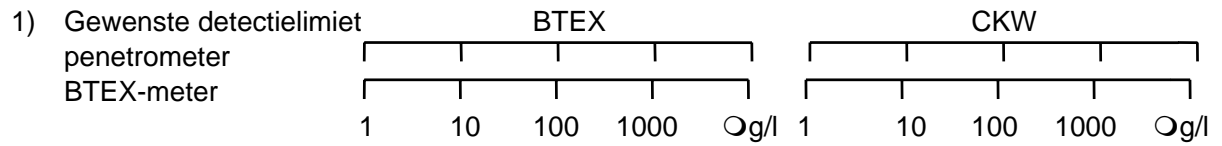
.....

.....

.....

.....

**BTEX- en CKW-karakterisatie**



6) Belangrijkste toepassing    penetrometer    BTEX-meter    penetrometer    CKW-meter

7) Belangrijkste BTEX-component    benzeen    toluen    ethylbenzeen    xyleen

8) Belangrijkste CKW-component    per    tri    cis    trichloorethaan    vinylchloride    chloroform

9) Voor welke andere specifieke toepassing wilt u het instrument gebruiken? U kunt dit eventueel invullen met een andere kleur.

.....

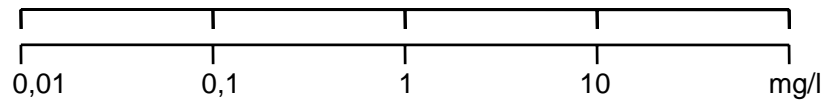
10) Heeft u nog opmerkingen/wensen betreffende de BTEX- en/of CKW-sensor.

.....  
 .....  
 .....  
 .....

## O<sub>2</sub>-karakterisatie

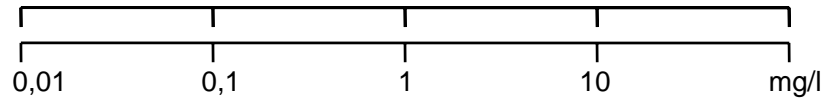
1) Gewenste detectielimiet

penetrometer  
O<sub>2</sub>-meter



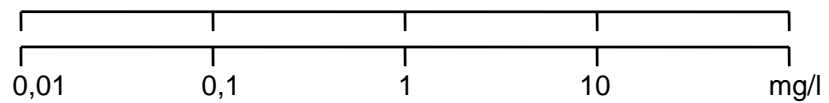
2) Bruikbare detectielimiet

penetrometer  
O<sub>2</sub>-meter



3) Dynamische bereik

penetrometer  
O<sub>2</sub>-meter



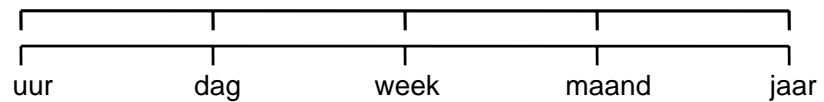
4) Afwijking waarde

penetrometer  
O<sub>2</sub>-meter



5) Gebruiksperiode

penetrometer  
O<sub>2</sub>-meter



6) Belangrijkste toepassing            penetrometer            O<sub>2</sub>-meter

7) Voor welke andere specifieke toepassing wilt u het instrument gebruiken? U kunt dit eventueel invullen met een andere kleur.

.....

8) Heeft u nog opmerkingen/wensen betreffende de O<sub>2</sub>-sensor.

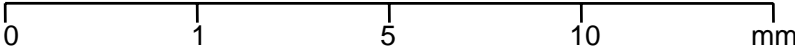
.....

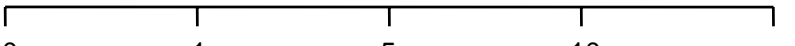
.....

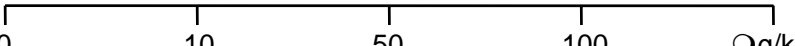
.....

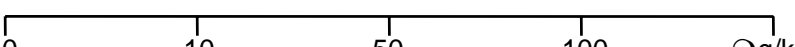
.....

**PAK-karakterisatie (oliespeurpen)**

1) Gewenste detectielimiet (dikte drijf laag)  0 1 5 10 mm

2) Bruikbare detectielimiet (dikte drijf laag)  0 1 5 10 mm

3) Gewenste detectielimiet (geadsorbeerde olie)  0 10 50 100 g/kg

4) Bruikbare detectielimiet (geadsorbeerde olie)  0 10 50 100 g/kg

5) Voor welke specifieke toepassing wilt u het instrument gebruiken?

6) Heeft u nog opmerkingen/wensen betreffende de PAK-sensor.

.....  
.....  
.....  
.....

# INSTRUMENTSPECIFICATIES

## Monitoringsinstrumenten

1) Tot welke diepte beneden het maaiveld wilt u metingen verrichten (in meters)?

BTEX	-5	-10	-20	-30	-40	-50	-.....
CKW	-5	-10	-20	-30	-40	-50	-.....
O <sub>2</sub>	-5	-10	-20	-30	-40	-50	-.....

2) Wilt u metingen in de onverzadigde zone verrichten? Zo ja, in welk medium zou u 'direct' willen meten?

BTEX	ja/nee	bodemlucht	bodemvocht	beide	maakt niet uit
CKW	ja/nee	bodemlucht	bodemvocht	beide	maakt niet uit
O <sub>2</sub>	ja/nee	bodemlucht	bodemvocht	beide	maakt niet uit

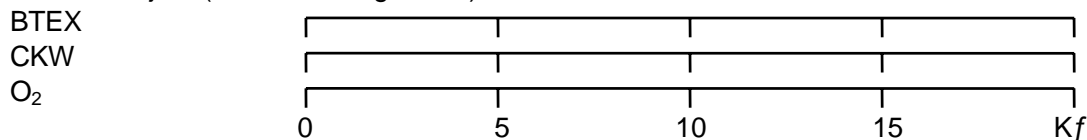
3) Wat is de gewenste minimale afstand tussen 2 meetpunten in verticale richting (diepte)?

BTEX	...cm's	...dm's	...m's
CKW	...cm's	...dm's	...m's
O <sub>2</sub>	...cm's	...dm's	...m's

4) Wat is de gewenste minimale meetschaal in de tijd?

BTEX	minuten	uren	dagen	weken	maanden
CKW	minuten	uren	dagen	weken	maanden
O <sub>2</sub>	minuten	uren	dagen	weken	maanden

5) Wat mag het instrument kosten, exclusief aanbrengen, uitgaande van een levensduur van minimaal 1 jaar (in duizenden gulden)?



6) Hoe wilt u de meetgegevens verzamelen? directe uitlezing datalogger beide

7) Zijn er andere sensoren die u in hetzelfde instrument wilt plaatsen zodat er meerdere parameters tegelijkertijd geregistreerd kunnen worden?

BTEX	CKW	O <sub>2</sub>	pH	Ec	...	...
BTEX	CKW	O <sub>2</sub>	pH	Ec	...	...
BTEX	CKW	O <sub>2</sub>	pH	Ec	...	...

8) Heeft u behoefte aan een instrument waarbij meerdere sensoren boven elkaar geplaatst kunnen worden? Er ontstaat dan een soort meetstang.

BTEX	ja/nee	CKW	ja/nee	O <sub>2</sub>	ja/nee
------	--------	-----	--------	----------------	--------

9) Voor de creatieve geesten, schets uw optimale ontwerp voor monitoring (facultatief!, flesje NOBIS-wijn voor beste ontwerp???)

10) Heeft u nog opmerkingen/wensen betreffende de monitoringsinstrumenten?

.....

.....

.....



## Karakterisatie-instrumenten

1) Tot welke diepte beneden het maaiveld wilt u metingen verrichten (in meters)?

BTEX	-5	-10	-20	-30	-40	-50	-.....
CKW	-5	-10	-20	-30	-40	-50	-.....
O <sub>2</sub>	-5	-10	-20	-30	-40	-50	-.....
PAK	-5	-10	-20	-30	-40	-50	-.....

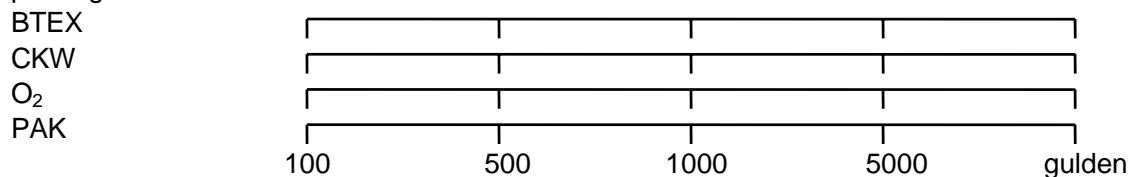
2) Wilt u metingen in de onverzadigde zone verrichten? Zo ja, in welk medium zou u 'direct' willen meten?

BTEX	ja/nee bodemlucht	bodemvocht	beide	maakt niet uit
CKW	ja/nee bodemlucht	bodemvocht	beide	maakt niet uit
O <sub>2</sub>	ja/nee bodemlucht	bodemvocht	beide	maakt niet uit

3) Wat is de gewenste minimale afstand tussen 2 meetpunten in verticale richting (diepte)?

BTEX	...cm's	...dm's	...m's
CKW	...cm's	...dm's	...m's
O <sub>2</sub>	...cm's	...dm's	...m's
PAK	...cm's	...dm's	...m's

4) Wat mag het gebruik van het meetinstrument kosten per dag, uitgaande van een huurprijs (in guldens)? Ter indicatie, het nemen en analyseren van een monster kost ongeveer 150 - 200 gulden per parameter, terwijl het gebruik van een Fotovac GC analyser ongeveer 1250 gulden per dag kost.



5) Hoe wilt u de meetgegevens verzamelen?      directe uitlezing      datalogger      beide

6) Hoe denkt u het meetinstrument het meest te gebruiken?

BTEX	sondeerwagen	klein wagentje	ramguts	handinstrument
CKW	sondeerwagen	klein wagentje	ramguts	handinstrument
O <sub>2</sub>	sondeerwagen	klein wagentje	ramguts	handinstrument
PAK	sondeerwagen	klein wagentje	ramguts	handinstrument

7) Zijn er andere sensoren die u in hetzelfde meetinstrument wilt plaatsen zodat er meerdere parameters tegelijkertijd geregistreerd kunnen worden?

BTEX	CKW	O <sub>2</sub>	pH	Ec	...	...
BTEX	CKW	O <sub>2</sub>	pH	Ec	...	...
BTEX	CKW	O <sub>2</sub>	pH	Ec	...	...
BTEX	CKW	O <sub>2</sub>	PAK	Ec	...	...

8) Voor de creatieve geesten, schets uw optimale ontwerp voor karakterisatie (facultatief!, flesje NOBIS-wijn voor beste ontwerp???)

9) Heeft u nog opmerkingen/wensen betreffende de karakterisatie-instrumenten?

.....

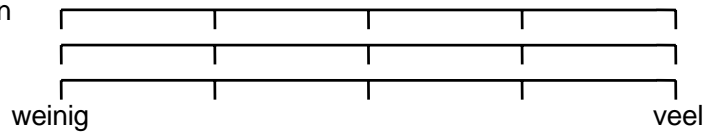
.....

.....

## ALGEMEEN

1) In hoeverre vertrouwt u metingen in grondwater?

- grondwatermonsters uit peilbuizen
- metingen in peilbuizen
- metingen aan de bodem



2) Verwacht u in de toekomst nog gebruik te maken van peilbuizen om grondwaterverontreiniging in kaart te brengen? ja/nee

3) Verwacht u in de toekomst nog gebruik te maken van peilbuizen om grondwatermonsters te nemen? ja/nee

BIJLAGE B

**RUWE GEGEVENS VAN DE ENQUÊTE**

## BIJLAGE C

### RESULTATEN VAN DE ENQUÊTE

#### C1 Verwerkingssystematiek

Een deel van de vragenformulieren is onvolledig beantwoord, waardoor het aantal meegetelde antwoorden vaak kleiner is dan 20. Dubbele aanduiding van specificaties door één respondent worden dubbel geteld. Het aantal meegetelde antwoorden varieert tussen 13 en 21.

De gewenste specificaties zijn in categorieën samengevat en de frequenties waarmee de categorieën voorkomen als percentages weergegeven. Om een betere indicatie te verkrijgen van de eisen vanuit de markt, is nagegaan of aan de eisen van 80 % of van 50 % van de potentiële gebruikers is voldaan. Dit wordt respectievelijk met het '80-percentiel' en '50-percentiel' weergegeven.

De onderstaande voorbeelden zijn opgenomen om de evaluatiemethodiek en de interpretatie van de resultaten te verduidelijken.

#### Voorbeeld 1

De vraag naar de gewenste detectielimiet van een sensor voor de zuurstofkarakterisatie (penetrometer) is door 15 respondenten beantwoord. De gewenste specificaties zijn weergegeven in tabel C1.

Tabel C1. Specificaties van de detectielimiet voor de zuurstofkarakterisatie.

categorie (mg O <sub>2</sub> /l)	aantal antwoorden	percentage
< 0,01	1 x < 0,01	7
< 0,1	1 x 0,01; 1 x 0,03; 1 x 0,05	20
< 1	7 x 0,1; 1x 0,5	53
< 10	3 x 1,0	20
< 50	-	-
≤ 100	-	-

Het 80- en 50-percentiel geven aan bij welke specificatie 80 %, respectievelijk 50 % van de potentiële gebruikers tevreden zijn. Aangezien in dit voorbeeld een minimale waarde is gevraagd, wordt gerekend vanaf het hoogste genoemde gehalte. Bij een detectielimiet van 0,01 mg O<sub>2</sub>/l zijn zeker 80 % van de gebruikers tevreden (20 % + 53 % + 20 ≥ 80 %). Bij een detectielimiet van 0,1 mg O<sub>2</sub>/l zijn 50 % van de gebruikers tevreden (20 % + 53 % ≥ 50 %).

#### Voorbeeld 2

De vraag naar het gewenste dynamische bereik van een sensor voor de zuurstofkarakterisatie (penetrometer) is eveneens door 15 respondenten beantwoord. De gewenste specificaties zijn weergegeven in tabel C2.

Bij de vraag naar het dynamische bereik wordt andersom gerekend, omdat juist de maximale waarde is gevraagd: 80 % van de gebruikers zijn tevreden als het dynamische bereik 50 mg O<sub>2</sub>/l is (7 % + 60 % + 26 ≥ 80 %). Een dynamisch bereik van 10 mg O<sub>2</sub>/l voldoet aan de wensen van 50 % van de gebruikers (7 % + 60 ≥ 50 %).

Tabel C2. Specificaties van het dynamische bereik voor de zuurstofkarakterisatie.

categorie (mg O <sub>2</sub> /l)	aantal antwoorden	percentage
≤ 0,1	-	-
≤ 1	1 x 1	7
≤ 10	1 x 2; 8 x 10	60
≤ 50	4 x 50	26
≤ 100	-	7

Bij de bespreking van de resultaten in C2 t/m C6 wordt de interpretatie van de resultaten weergegeven in de vorm van tabellen. Een voorbeeld hiervan is opgenomen is tabel C3.

Tabel C3. Voorbeeld van de evaluatietabel voor de penetrometer.

score per categorie						percentiel	
<i>gewenste detectielimiet</i>							
< 0,01 mg/l	< 0,1 mg/l	< 1 mg/l	< 10 mg/l	< 50 mg/l	≤ 100 mg/l	80 %	50 %
7 %	20 %	53 %	20 %	0 %	0 %	0,01 mg/l	0,1 mg/l
<i>dynamisch bereik</i>							
≤ 0,1 mg/l	≤ 1 mg/l	≤ 10 mg/l	≤ 50 mg/l	≤ 100 mg/l		80 %	50 %
0 %	7 %	60 %	26 %	7 %		50 mg/l	10 mg/l

De aanvullende opmerkingen van de gebruikers worden eveneens weergegeven, omdat deze vaak betrekking hebben op mogelijke uitvoeringen van de sensoren en meetinstrumenten.

## C2 Algemene vragen

In tabel C4 is het vertrouwen van gebruikers in metingen in grondwater en de verwachtingen ten aanzien van het toekomstige gebruik van peilbuizen geïnventariseerd.

Tabel C4. Resultaten van de algemene vragen.

<i>vertrouwen metingen in grondwater</i>	<i>waarderingcijfer (1 = weinig, 5 = veel)</i>			
	≥ 1 < 2	≥ 2 < 3	≥ 3 < 4	≥ 4 ≤ 5
grondwatermonsters uit peilbuizen	26 %	11 %	42 %	21 %
metingen in peilbuizen	10,5 %	15,5 %	53 %	21 %
metingen aan de bodem	5,5 %	26 %	37 %	31,5 %
<i>verwacht toekomstig gebruik peilbuizen</i>	<i>ja</i>		<i>nee</i>	
uitkartering verontreiniging	84 %		16 %	
grondwaterbemonstering	95 %		5 %	

### *Opmerkingen van de gebruikers:*

- probleem zit vaak niet in analyse, maar in monsternamen;
- zolang twijfelachtige waarden maar gecontroleerd worden;
- streven naar driedimensionaal inzicht, alleen ijking en toetsing met peilbuis en grondwatermonsters, minder streven naar minimalisatie contactsensor;

- de waardering is voor BTEX, CKW en zuurstof geldig;
- peilbuizen zolang er geen betere methoden voorhanden zijn;
- vertrouwen afhankelijk van stofeigenschappen (vluchtig/niet vluchtig);

### C3 Sensorspecificatie voor karakterisatie

In tabel C5 worden de antwoorden van het enquête-onderdeel 'sensorspecificatie karakterisatie' geëvalueerd.

Tabel C5. Resultaten van de sensorspecificatie voor karakterisatie.

instrument	score per categorie						percentiel		
<i>gewenste detectielimiet</i>									
	< 0,01 mg/l	< 0,1 mg/l	< 1 mg/l	< 10 mg/l	< 50 mg/l	≤ 100 mg/l	80 %	50 %	
penetrometer	7 %	20 %	53 %	20 %	-	-	0,01 mg/l	0,1 mg/l	
O <sub>2</sub> -meter	6 %	25 %	56 %	18 %	-	-	0,01 mg/l	0,1 mg/l	
<i>bruikbare detectielimiet</i>									
	< 0,01 mg/l	< 0,1 mg/l	< 1 mg/l	< 10 mg/l	< 50 mg/l	≤ 100 mg/l	80 %	50 %	
penetrometer	-	20 %	47 %	33 %	-	-	0,01 mg/l	0,1 mg/l	
O <sub>2</sub> -meter	-	19 %	56 %	25 %	-	-	0,1 mg/l	0,1 mg/l	
<i>afwijking waarde</i>									
	< 0,01 mg/l	< 0,1 mg/l	< 1 mg/l	< 10 mg/l	< 50 mg/l	≤ 100 mg/l	80 %	50 %	
penetrometer	-	36 %	57 %	7 %	-	-	0,01 mg/l	0,1 mg/l	
O <sub>2</sub> -meter	-	33 %	67 %	-	-	-	0,01 mg/l	0,1 mg/l	
<i>dynamisch bereik</i>									
	≤ 0,1 mg/l	≤ 1 mg/l	≤ 10 mg/l	≤ 50 mg/l	≤ 100 mg/l		80 %	50 %	
penetrometer	-	7 %	60 %	26 %	7 %		50 mg/l	10 mg/l	
O <sub>2</sub> -meter	-	12,5 %	50 %	25 %	12,5 %		50 mg/l	10 mg/l	
<i>gewenste gebruiksperiode zonder ijking</i>									
	≤ uur	≤ dag	≤ week	≤ maand	≤ ½ jaar	≤ 1 jaar	80 %	50 %	
penetrometer	12,5	25	25	12,5	6	19	½ jaar	week	
O <sub>2</sub> -meter	6	23	29	18	12	12	½ jaar	week	
<i>belangrijkste toepassing</i>									
penetrometer	66 %								
O <sub>2</sub> -meter	33 %								

#### Opmerkingen van de gebruikers:

- sensor voor redoxmeting gebruiken naast bestaande meters;
- afwijking mag 50 % zijn, goed hanteerbaar, geen contaminatie veroorzaken;
- afbraak is alleen natuurlijke afbraak in grondwater;
- digitale gegevensverwerking;
- voorkeur voor optische sensor.

### C4 Sensorspecificatie voor monitoring

De evaluatie van de sensorspecificatie voor het gebruik 'monitoring' is weergegeven in tabel C6.

Tabel C6. Resultaten van de sensorspecificatie voor monitoring.

toepassing	score per categorie						percentiel	
<i>gewenste detectielimiet</i>								
	< 0,01 mg/l	< 0,1 mg/l	< 1 mg/l	< 10 mg/l	< 50 mg/l	≤ 100 mg/l	80 %	50 %
controle verspreiding	7 %	21,5 %	50 %	21,5 %	-	-	0,01 mg/l	0,1 mg/l
controle afbraak	6,3 %	31,3 %	56 %	6,3 %	-	-	0,01 mg/l	0,1 mg/l
procesoptimalisatie	7 %	22 %	64 %	7 %	-	-	0,01 mg/l	0,1 mg/l
<i>bruikbare detectielimiet</i>								
	< 0,01 mg/l	< 0,1 mg/l	< 1 mg/l	< 10 mg/l	< 50 mg/l	≤ 100 mg/l	80 %	50 %
controle verspreiding	-	-	43 %	57 %	-	-	0,1 mg/l	1 mg/l
controle afbraak	-	6 %	56 %	38 %	-	-	0,1 mg/l	0,1 mg/l
procesoptimalisatie	-	64 %	36 %	-	-	-	0,01 mg/l	0,01 mg/l
<i>afwijking waarde</i>								
	< 0,01 mg/l	< 0,1 mg/l	< 1 mg/l	< 10 mg/l	< 50 mg/l	≤ 100 mg/l	80 %	50 %
controle verspreiding	-	8 %	77 %	15 %	-	-	0,1 mg/l	0,1 mg/l
controle afbraak	-	27 %	67 %	6 %	-	-	0,01 mg/l	0,1 mg/l
procesoptimalisatie	-	23 %	62 %	15 %	-	-	0,01 mg/l	0,1 mg/l
<i>dynamisch bereik</i>								
	≤ 0,1 mg/l	≤ 1 mg/l	≤ 10 mg/l	≤ 50 mg/l	≤ 100 mg/l	80 %	50 %	
controle verspreiding	-	14,3 %	64,3 %	14,3 %	7 %	50 mg/l	10 mg/l	
controle afbraak	6 %	13 %	56 %	19 %	6 %	50 mg/l	10 mg/l	
procesoptimalisatie	8 %	0 %	62 %	15 %	15 %	50 mg/l	10 mg/l	
<i>gewenste gebruiksperiode zonder ijking</i>								
	≤ uur	≤ dag	≤ week	≤ maand	≤ ½ jaar	≤ 1 jaar	80 %	50 %
controle verspreiding	-	7 %	14 %	14 %	22 %	43 %	jaar	½ jaar
controle afbraak	-	-	22 %	28 %	22 %	28 %	jaar	maand
procesoptimalisatie	6 %	6 %	12,3 %	50 %	12,3 %	12,3 %	½ jaar	maand
<i>belangrijkste toepassing</i>								
controle verspreiding	-							
controle afbraak	57 %							
procesoptimalisatie	43 %							

*Opmerkingen van de gebruikers:*

- toepassen voor bacteriële activiteit en saneringsvoortgang;
- O<sub>2</sub>-meter gebruiken voor redoxmeting;
- toepassing in continue meetopstelling;
- O<sub>2</sub>-sensor voor micro-aërofiële condities, bij O<sub>2</sub> < 10 µg/l nog oxidatie van benzeen;
- auto-kalibreerbaar, wegdrukbaar, elektronisch stabiel;
- goed hanteerbaar, geen contaminatie veroorzaken;
- naast afwijking waarden ook aantal waarden belangrijk voor trend aflezen;
- digitale gegevensverwerking;
- wat is het verschil met huidige O<sub>2</sub>-meters;
- afleesbaar via PC, onderhoudsvriendelijk en betrouwbaar;
- voorkeur voor optische sensor.

## C5 Instrumentspecificatie voor karakterisatie

In tabel C7 zijn de instrumentspecificaties voor het gebruiksveld 'karakterisatie' geëvalueerd.

Tabel C7. Resultaten van de instrumentspecificatie voor karakterisatie.

score per categorie							percentiel		
<i>gewenste maximale meetdiepte</i>									
≤ 5 m-mv	≤ 10 m-mv	≤ 20 m-mv	≤ 30 m-mv	≤ 40 m-mv	≤ 50 m-mv	≤ 100 m-mv	80 %	50 %	
12,5	12,5	12,5	19	12,5	19	12,5	50 m-mv	30 m-mv	
<i>meting onverzadigde zone?</i>									
ja				nee					
100 %				-					
<i>meetmedium</i>									
bodemplucht		bodemvocht		beide		maakt niet uit			
15,5 %		8 %		61 %		15,5 %			
<i>minimale verticale afstand tussen meetpunten</i>									
≤ 1 cm	≤ 10 cm	≤ 20 cm	≤ 50 cm	≤ 100 cm	≤ 200 cm	≤ 500 cm	80 %	50 %	
7 %	29 %	36 %	14 %	-	14 %	-	10 cm	20 cm	
<i>maximale huurprijs meetinstrument per dag</i>									
< f 200,--	≥ f 200,--	≥ f 250,--	≥ f 500,--	≥ f 750,--	≥ f 1.000,--	≥ f 2.000,--	80 %	50 %	
14,3 %	14,3 %	14,3 %	21,3 %	7 %	14,3 %	14,3 %	f 200,--	f 500,--	
<i>verzamelen meetgegevens</i>									
datalogger		direct		beide					
8 %		8 %		84 %					
<i>gebruik meetinstrument</i>									
sondeerwagen		klein wagentje		ramguts		handinstrument			
18 %		11,5 %		11,5 %		59 %			
<i>gewenste combinatie met andere sensoren</i>									
pH (9 x)		Ec (9 x)		BTEX (9 x)		redox (4 x)		temperatuur (3 x)	
Cl (2 x)		PAK (2 x)		CKW (2 x)		macrochemie (1 x)			

### Opmerkingen van de gebruikers:

- gebruiksvriendelijk en 'huffer'-proef (stenen);
- zoveel mogelijk sensoren in één apparaat, kosten afhankelijk van monstersnelheid;
- moet in peilbuis passen, werkend op zonnecel;
- kosten per monster zijn meer van belang; gewenst f 5,-- tot f 15,-- (exclusief arbeid);
- ontwerp: verwisselbare fibercassette achter filter (lange fiber → lage detectie, korte fiber → hoge detectie).



## C6 Instrumentspecificatie voor monitoring

In tabel C8 wordt de instrumentspecificatie voor het toepassingsveld 'monitoring' geëvalueerd.

Tabel C8. Resultaten van de instrumentspecificatie voor monitoring.

score per categorie							percentiel		
<i>gewenste maximale meetdiepte</i>									
≤ 5 m-mv	≤ 10 m-mv	≤ 20 m-mv	≤ 30 m-mv	≤ 40 m-mv	≤ 50 m-mv	≤ 100 m-mv	80 %	50 %	
16 %	16 %	16 %	10,3 %	10,3 %	21 %	10,3 %	50 m-mv	30 m-mv	
<i>meting onverzadigde zone</i>									
ja				nee					
83 %				17 %					
<i>gewenst meetmedium</i>									
bodemplucht		bodenvocht		beide		maakt niet uit			
47 %		6,5 %		40 %		6,5 %			
<i>minimale verticale afstand tussen meetpunten</i>									
< 10 cm	< 20 cm	< 50 cm	< 100 cm	< 200 cm	< 500 cm	≥ 500 cm	80 %	50 %	
12,5 %	12,5 %	19 %	6 %	25 %	12,5 %	12,5 %	10 cm	100 cm	
<i>gewenste minimale tijdschaal</i>									
minuten		uren		dagen		weken		maanden	
80 %		50 %		80 %		50 %		80 %	
33 %		28 %		11 %		22 %		5 %	
<i>prijs meetinstrument per jaar</i>									
≤ f 2.000,--	≤ f 2.500,--	≤ f 5.000,--	≤ f 7.500,--	≤ f 10.000,--	≤ f 15.000,--	80 %	50 %		
28 %	33 %	28 %	5,5 %	-	5,5 %	f 2.000,--	f 2.500,--		
<i>verzamelen meetgegevens</i>									
datalogger		direct			beide				
12 %		6 %			82 %				
<i>gewenste combinatie met andere sensoren</i>									
pH (13 x)	Ec (15 x)	redox (6 x)	temperatuur (4 x)	BTEX (12 x)	CKW (4 x)				
sulfaat (2 x)	CO <sub>2</sub> (1 x)	Cl (1 x)	nitraat (2 x)	etheen (1 x)					

### Opmerkingen van de gebruikers:

- meest ideaal is de contaminantsensor;
- gebruiksvriendelijk en 'huffer'-proof (stenen);
- minimale verplaatsing van bodemplucht;
- afhankelijk van installatiekosten;
- liefst zo diep mogelijk en zoveel mogelijk sensoren in één apparaat;
- minimale afstand is afhankelijk van de eerder uitgevoerde karakterisatie;
- moet in peilbuis passen, werken op zonnecel.