

**BTO 2007.046**  
november 2007

# **Karakterisering van deeltjes in drinkwater**

Evaluatie van de mogelijkheden

**BTO 2007.046**  
november 2007

# Karakterisering van deeltjes in drinkwater

Evaluatie van de mogelijkheden

© 2007 Kiwa Water  
Research  
Alle rechten voorbehouden.  
Niets uit deze uitgave 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  
enig andere manier, zonder  
voorafgaande schriftelijke  
toestemming van de  
uitgever.

**Kiwa Water Research**  
Groningehaven 7  
Postbus 1072  
3430 BB Nieuwegein

Tel. 030 606 95 11  
Fax 030 606 11 65  
[www.kiwawaterresearch.eu](http://www.kiwawaterresearch.eu)

# Colofon

**Titel**

Karakterisering van deeltjes in drinkwater

**Projectnummer**

111.598.081

**Projectmanager**

Anneke Abrahamse

**Opdrachtgever**

CvO

**Kwaliteitsborging**

Anneke Abrahamse

**Auteurs**

Wolter Siegers, Marie Raffin

**Verzonden aan**

Directeuren Waterbedrijven	CvO
PBC Waterbehandeling	Expertgroep Klassieke Zuivering

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten en is openbaar



# Samenvatting

De aanwezigheid van deeltjes in drinkwater kan aanleiding geven tot verminderde biologische stabiliteit of sedimentatie in het leidingnet. Opwerveling van het sediment door snelheidsverschillen kan leiden tot bruinwaterklachten bij de klanten. Deeltjes kunnen daarnaast esthetisch ongewenst zijn (troebelings) of kunnen zware metalen of bacteriën of virussen vervoeren en deze stoffen “beschermen” tegen verwijdering door een bepaalde zuiveringstap. Het is daarom van belang dat het uitgaande water van een pompstation zo min mogelijk deeltjes bevat.

Deeltjes kunnen verschillen in grootte, aantallen en samenstelling, daarnaast is het van belang te weten welke oorsprong de deeltjes hebben om maatregelen te kunnen treffen. Om deze gegevens te kunnen achterhalen zijn analysetechnieken nodig. Tot op heden is vooral gebruik gemaakt van troebelheidsmeters en deeltjestellers om inzicht te krijgen in de gestelde problematiek. De ondergrens van deeltjestellers ligt echter bij 1 µm terwijl deeltjes < 1 µm ook een rol kunnen spelen bij de zuivering. Het gebruik van troebelheidsmeters geeft een te beperkt inzicht in de karakterisering van deeltjes in water en is daarom niet behandeld in deze rapportage.

In dit rapport is getracht inzicht te geven in de mogelijkheden, de onmogelijkheden en de kosten van de huidige toepasbare technieken voor de karakterisering van deeltjes in water. Het doel hierbij was een keuze te kunnen maken tussen de verschillende technieken voor de meeste onderzoekstoepassingen. Er is onderscheid gemaakt tussen deeltjestellers en -analysers vanwege de mogelijkheden en aanschafprijs, daarnaast is onderscheid gemaakt tussen deeltjes groter en kleiner dan 1 µm. Een aantal technieken is getest met verschillende watermonsters. Het rapport is samengesteld op basis van de ervaringen met de metingen, gegevens uit de literatuur en rapporten en overleg met leveranciers.

Voor de meting van deeltjes > 1 µm in water zijn de volgende technieken beschikbaar:

- Deeltjestellers voor aantallen en deeltjesgrootteverdeling.
- Time Integrated Volume Sampling (TILVS) of Hemoflow voor bepaling van de massa en chemische samenstelling van deeltjes.
- Microscopische technieken voor aantallen, deeltjesgrootteverdeling en vormanalyse.
- Elektronenmicroscopische technieken met elementanalyse voor deeltjesgrootteverdeling en chemische samenstelling.

Voor de meting van deeltjes < 1 µm in water zijn de volgende technieken beschikbaar:

- Light-scattering meetapparatuur, voor het meten van aantallen en deeltjesgrootteverdeling. Vooral geschikt voor hoge concentraties aan monodisperse oplossingen van deeltjes en dus minder geschikt voor drinkwater.
- Flow-field-flow-fractionation (FIFFF) voor concentratie en deeltjesgrootteverdeling.

- Voor het meten van de samenstelling en grootte van nanodeeltjes zijn vooral Atomic Force Microscopy (AFM) of electronenmicroscopie (SEM-EDX) geschikt.

Aanbevolen wordt op basis van het uit te voeren onderzoek te kiezen voor de meest geschikte techniek. Vooral voor deeltjes  $< 1 \mu\text{m}$  is het erg lastig hierin een goede keuze te maken. Omdat de Nanosight LM-10 in de groep van light-scattering technieken het minst als een black-box techniek wordt gezien, wordt deze als meest geschikte off-line techniek aanbevolen (10 nm – 1  $\mu\text{m}$ ). PWN heeft goede ervaringen opgedaan met de PMS HSLIS M50e voor de on-line analyse van ultrafiltrat (50 nm – 0,2  $\mu\text{m}$ ). De light scattering techniek werkt over het algemeen bij een lage concentratie niet goed tenzij het water geen storende componenten bevat. Een voorbehandeling bijvoorbeeld door middel van filtratie lijkt dan ook onoverkomelijk.

De FIFFF techniek mag worden gezien als veelbelovend voor het meten van deeltjes tot 1  $\mu\text{m}$ . Omdat de detectie echter meestal plaatsvindt met light scattering kan een lage concentratie van deeltjes hier ook parten spelen.

De nanodeeltjes dienen voor de meting met AFM of SEM-EDX op een geschikt membraan te worden geconcentreerd, er kan niet direct in water worden gemeten. Daarnaast kan voorbehandeling noodzakelijk zijn om de relatief grote deeltjes te verwijderen.

Geadviseerd wordt voorzichtig te zijn met het aanschaffen of gebruiken van apparatuur die niet specifiek zijn ontwikkeld voor de meting van deeltjes in drinkwater. Door lage concentraties in het water is het vaak niet mogelijk dit soort technieken goed toe te passen. Het is beter eerst een gangbare techniek toe te passen, zoals deeltjestelling en/of filtratie, om een beeld te krijgen van de situatie. Daarna kan altijd nog een specialistische techniek worden toegepast om de onderzoeksvraag te beantwoorden. Hierbij kunnen vooral universiteiten een uitkomst bieden die over deze apparatuur beschikken.

# Inhoud

	<b>Samenvatting</b>	<b>1</b>
	<b>Inhoud</b>	<b>3</b>
<b>1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>5</b>
1.1	Aanleiding	5
1.2	Herkomst van deeltjes	5
1.3	Karakterisering van deeltjes	6
1.4	Doel van het rapport	6
<b>2</b>	<b>Het opdelen van deeltjes in grootte klassen</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Deeltjestellers en -analysers</b>	<b>9</b>
<b>4</b>	<b>Commercieel beschikbare methoden</b>	<b>13</b>
4.1	Deeltjestellers	14
4.2	Troebelheid	14
4.3	Deeltjesanalysers	14
4.3.1	Scanning Electron Microscopy met Element analyse (SEM-EDX)	14
4.3.2	Light scattering methoden	15
4.3.3	Flow Field Flow Fractionation (FIFFF)	18
4.3.4	Brightwell DPA 4100 MFI	20
4.3.5	Ankersmid CIS-100	21
<b>5</b>	<b>Resultaten van testmetingen met een aantal deeltjesanalysers</b>	<b>25</b>
5.1	SEM-EDX	25
5.1.1	Interpretatie van de resultaten	26
5.2	Brookhaven	27
5.2.1	Interpretatie van de resultaten	27
5.3	NanoSight Halo LM10	28
5.3.1	Interpretatie van de resultaten	29
5.4	Malvern Zetasizer nano en Mastersizer2000	29
5.4.1	Interpretatie van de resultaten	30
5.5	Samenvatting testmetingen	32
<b>6</b>	<b>Bepaling van de massa en chemische samenstelling van deeltjes</b>	<b>35</b>
6.1	TILVS	35
6.2	Hemoflow	37
<b>7</b>	<b>Conclusies</b>	<b>39</b>

<b>8</b>	<b>Belang voor de bedrijfstak</b>	<b>41</b>
<b>9</b>	<b>Literatuur</b>	<b>43</b>
<b>I</b>	<b>Protocollen TILVS en Hemoflow</b>	<b>45</b>
<b>II</b>	<b>Rapport Brightwell metingen</b>	<b>51</b>



# 1 Inleiding

## 1.1 Aanleiding

De aanwezigheid van deeltjes in drinkwater kan aanleiding geven tot verminderde biologische stabiliteit (groei van bacteriën aan deeltjes) of sedimentatie in het leidingnet. Opwerveling van het sediment kan leiden tot bruinwater klachten [Vreeburg, 2007]. Deeltjes kunnen daarnaast esthetisch ongewenst zijn (troebeling) of kunnen zware metalen of bacteriën of virussen vervoeren en deze stoffen “beschermen” tegen verwijdering door een bepaalde zuiveringstap. Het is daarom van belang dat het uitgaande water van een pompstation zo min mogelijk deeltjes bevat.

Binnen het aandachtsveld klassieke zuivering is één van de voorgestelde sporen: het vaststellen van de toepasbaarheid van nieuwe meetmethoden ten aanzien van deeltjes. Het doel hiervan is:

- Deeltjes te karakteriseren, zodat:
  - De herkomst van de deeltjes kan worden achterhaald
  - Gericht kan worden gezocht naar maatregelen om deeltjesuitspoeling te beperken
- Vorming van deeltjes in de tijd vast te stellen zoals tijdens de processen (na)coagulatie en sedimentatie.

Het tweede aandachtspunt wordt niet in dit rapport behandeld.

## 1.2 Herkomst van deeltjes

Water is een goed oplosmiddel voor veel stoffen, vooral voor anorganische zouten. Het totaal aan opgeloste stoffen (TDS) in zoetwater bedraagt tussen de 50 tot 1.000 mg/l, in zoutwater ligt dit rond de 35.000 mg/l. Stoffen die relatief slecht oplosbaar zijn in water kunnen als deeltjes voorkomen; deze kunnen voor lange tijd gesuspendeerd blijven. De totale concentratie van deze deeltjes, ook wel bekend als het totaal aan gesuspendeerde stoffen (TSS) bedraagt tussen de 10 tot 20 mg/l. Het totaal van beide categorieën wordt ook wel uitgedrukt als totaal aan vaste stoffen (TS).

De herkomst en typeringen van de deeltjes wordt in het onderstaande overzicht vermeld [Brandt et al., 2007]. Dit overzicht geeft de diversiteit weer van de mogelijkheden waar deeltjes uit kunnen bestaan en waar ze vandaan kunnen komen.

- Uit de bron:
  - Zand, klei
  - Mineralen
  - Organisch materiaal
  - Algen/kiezelwieren
- Uit de zuivering
  - Rest coagulant
  - IJzer, mangaan
  - Filtermateriaal (zand, kool, marmer)
  - Kalk (carry-over)
  - Biomassa

- Uit het leidingnet
  - Biomassa (nagroei)
  - Corrosie
  - Nacoagulatie (ijzer, mangaan, ..)

### **1.3 Karakterisering van deeltjes**

Op dit moment wordt een beperkt aantal technieken toegepast voor het meten van het aantal of de grootteverdeling van deeltjes, waarvan deeltjestelling de meest toegepaste techniek is. Er is echter een aantal nieuwe technieken beschikbaar waarvan wordt verwacht dat deze in de toekomst meerwaarde zullen bieden bij het bepalen van de herkomst van deeltjes of voor deeltjes die buiten de scope van de huidige gebruikte apparatuur vallen. Verder wordt verwacht dat (in een aantal gevallen) vanwege lage deeltjesaantallen filtratie, concentreren of fractionering noodzakelijk zal zijn, gevolgd door een deeltjes analysetechniek. Er zal een keuze gemaakt moeten worden tussen de beschikbare meettechnieken op basis van de te verwachten waarde voor het onderzoek. Onder deeltjeskarakterisering verstaan we het meten van de deeltjesconcentraties, deeltjesgrootteverdeling, de chemische samenstelling en de vorm. Hierbij wordt gedacht aan het kunnen identificeren en kwantificeren van ijzerslib/vlokken, biomassa, mangaanoxide, kalkdeeltjes, kooldeeltjes, algen en kiezelwieren, hogere organismen (of delen daarvan). Er is gezocht naar methoden voor deze deeltjeskarakterisering.

### **1.4 Doel van het rapport**

Het doel van dit rapport is de mogelijke technieken voor het meten van deeltjes samen te vatten (en de mogelijkheid te creëren een keuze te maken uit de verschillende technieken). Hierbij worden de voor- en nadelen van de technieken aangegeven en wordt een indicatie gegeven van de aanschafprijs van de verschillende instrumenten. Met dit overzicht kan afhankelijk van de doelstelling van het onderzoek een keuze worden gemaakt uit de verschillende methoden. Daarnaast is een aantal watertypen getest met een beperkt aantal analysetechnieken, waarvan verslag wordt gedaan in hoofdstuk 5.

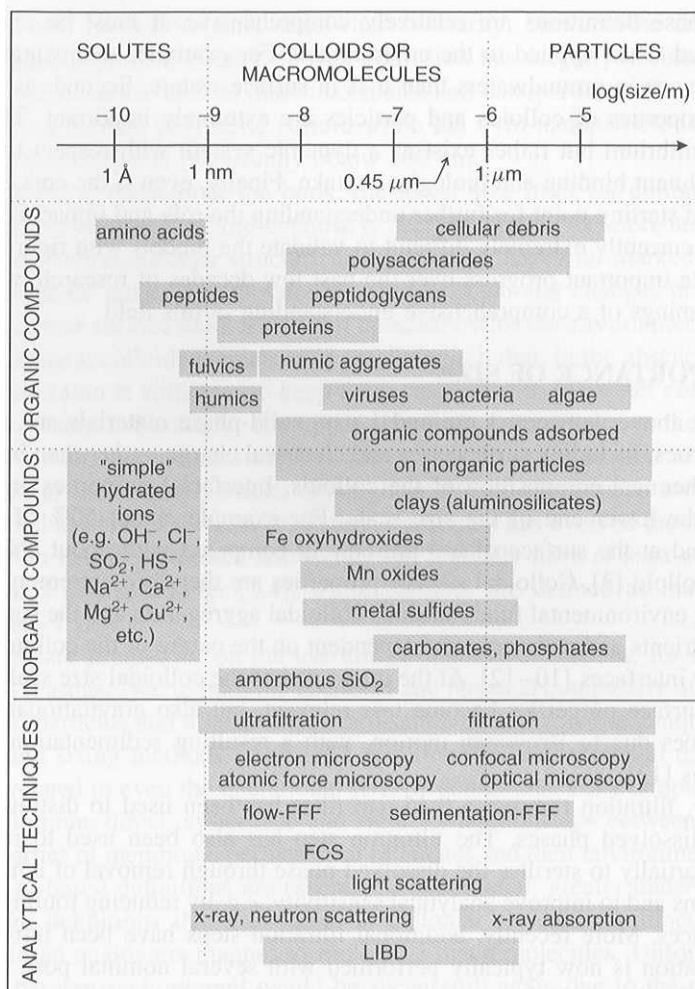
## 2 Het opdelen van deeltjes in grootte klassen

Er zijn verschillende redenen te noemen op deeltjes in verschillende klassen in te delen. Meestal wordt een minimum waarde van 1  $\mu\text{m}$  gehanteerd, met de volgende redenen:

- **Bezinkbaarheid:** afhankelijk van de dichtheid en de grootte kunnen deeltjes bezinken in water. Dit kan bijvoorbeeld leiden tot problemen in de zuivering of bruinwaterklachten bij de distributie van drinkwater. Bij de drinkwaterzuivering komen in het algemeen deeltjes voor die bestaan uit ijzer- of mangaanoxiden, silicaat (oppervlaktewater) en microkristallen (na ontharding). Aangenomen wordt dat de bezinkbare deeltjes met deze oorsprong in het algemeen groter zijn dan 1  $\mu\text{m}$ .
- **Meetmethode:** afhankelijk van de toegepaste meettechniek kunnen bepaalde groottes worden vastgesteld. De grens van het on-line kunnen meten van deeltjes voor een redelijke prijs ligt ongeveer op 1  $\mu\text{m}$ . De verschillende analysetechnieken zijn toegelicht in de hierna volgende hoofdstukken.
- **Onderscheid tussen deeltjes en colloïden:** het is erg lastig een onderscheid maken tussen een deeltje en een colloïde. In de literatuur wordt hier meestal ook de scheiding bij 1  $\mu\text{m}$  gelegd. De grotere deeltjes hebben meestal een anorganische oorsprong, terwijl de kleinere deeltjes (colloïden) zowel een organische als anorganische oorsprong kunnen hebben. De organische colloïden bestaan uit polymeren (grote humuszuren, eiwitstructuren of polysacchariden) en ontstaan uit de afbraak van plantaardig materiaal of de omzetting of uitscheiding door bacteriën en algen. De anorganische colloïden bestaan uit oxiden van ijzer, mangaan of silicium of kleideeltjes.

Bij een Amerikaans onderzoek naar de karakterisering van deeltjes in het effluent van filters die worden gevoed met oppervlaktewater [Brandt et al., 2007] zijn vier klassen onderscheiden: bezinkbaar, filtreerbaar, ultrafijn en opgelost+. De opgelost+ fractie bevat zowel opgeloste moleculen als nanodeeltjes. Er is vooral aandacht besteed aan de twee kleinste klassen omdat deze twee niet met gangbare deeltjeskarakteriseringmethoden kunnen worden gemeten.

In het in 2007 uitgegeven standaardwerk over het voorkomen en karakteriseren van natuurlijke deeltjes in water [Wilkinson & Lead, 2007] wordt onderscheid gemaakt tussen deeltjes groter en kleiner dan 1  $\mu\text{m}$ . In figuur 1 is een overzicht gegeven van mogelijkheden om deeltjes te karakteriseren volgens dit standaardwerk.



Figuur 1: Overzicht van natuurlijke deeltjes en mogelijke deeltjeskarakteriseringmethoden (uit Wilkinson&Lead, 2007)

Omdat in veel gevallen 1 μm als grenswaarde wordt genomen hanteren we deze waarde ook in dit rapport.

### 3 Deeltjestellers en -analysers

Bij apparatuur voor het meten en/of karakteriseren van deeltjes wordt vaak onderscheid gemaakt tussen deeltjestellers en deeltjesanalysers.

Deeltjestellers:

- Zijn eenvoudig van opzet, meestal gebruik makend van 1 meettechniek
- Tellen het aantal deeltjes (meestal vanaf 1, soms vanaf 0,5 of 2  $\mu\text{m}$ )
- Kunnen een grootteverdeling maken, afhankelijk van aantal kanalen (bijv. 1-2, 2-3  $\mu\text{m}$ ), aantal kanalen van 4 tot 512 (merk- en type afhankelijk)
- Grootste afwijking bij ondergrens meetbereik (deeltjesgrootte 0,5, 1 of 2  $\mu\text{m}$ )
- Meestal on-line
- Een computer stuurt eventueel aan en/of leest de gegevens uit
- Investering vanaf 6 k€

Deeltjesanalysers:

- Combinatie van technieken (laser, video, microscoop, analyse)
- Tellen aantal, grootteverdeling deeltjes (afhankelijk van de toepassing)
- Meestal off-line, laboratorium georiënteerd
- Computergestuurd met statistische software
- Investering vanaf 35 k€

Het verschil wordt dus vooral bepaald door de mogelijkheden en de prijs. In tabel 1 is een overzicht gegeven van een aantal deeltjestellers met de daarbij behorende mogelijkheden. Een aantal tellers (in de tabel aangegeven met grijsgekleurde velden) is in het verleden of onlangs in het kader van dit onderzoek door Kiwa getest. Op basis van een in het verleden uitgevoerde test, is een tweetal Pamas Waterviewers aangeschaft. Bij PWN wordt de Liquilaz S05 standaard toegepast voor de monitoring van ultrafiltraat (vanaf 0,5 tot 20  $\mu\text{m}$ ) [mondelinge mededeling M. Lampe]. Bij de evaluatie van het toepassen van een aantal technieken in hoofdstuk 6, zijn alleen data van de Pamas tellers gebruikt omdat de overige tellers in het verleden al zijn onderzocht. Het gepresenteerde overzicht is waarschijnlijk niet volledig en is gebaseerd op het aanbod op verschillende beurzen (Aquatech en Instrument) en internet.

Tabel 1: Overzicht van de bij Kiwa bekende deeltjestellers (grijsgekleurde velden geven (onlangs) geteste technieken aan)

<i>Teller</i>	<i>Range (µm)</i>	<i>Aantal kanalen</i>	<i>Prijs 2005 (€)</i>	<i>Leverancier</i>
Waterviewer	1-400 of 1-200	8	8.250	Pamas
AccuSizer SIS	0,5-400 of 1-400 of 3-1000 of 5-2500	512	15.000	PSS
MetOne	1-200 of 2-200	6 tot 8 (afhankelijk bouwjaar)	Niet meer verkrijgbaar?	PMV
Hiac Microcount	0,5-350	8	12.000 – 15.000	PMV
ARTI WPC (statisch) 1000 of 2000	1-25 of 2-100	8	6.500	Lighthouse
ARTI WQA (veld) 1000 of 2000	1-25 of 2-100	8	16.790	Lighthouse
Liquilaz E20WN	2-125	15	8.750	PMT
Liquilaz S05	0,5-20	15	17.000	PMT
Hach 2200 PCX	2-750	32	3.700	Hach, PMV
OPM 32	0,9-150	32	33.000	Sigrist

In tabel 2 is een overzicht gegeven van de beschikbare deeltjesanalysers, waarschijnlijk is ook dit overzicht niet volledig. Er dient tevens te worden opgemerkt dat een aantal apparaten is ontwikkeld voor de meting van hoog geconcentreerde suspensies van bijvoorbeeld pigmenten of geneesmiddelen. Deze zijn wellicht niet geschikt voor het meten van deeltjes in water. PWN gebruikt de PMS HSLIS M50 voor een regelmatige controle van ultrafiltraat op deeltjes tussen 50 nm en 0,2 µm [mondelinge mededeling M. Lampe en Kruithof et al.]. Een aantal van deze methoden is getest, in de tabel aangegeven met grijsgekleurde velden. Op voorhand is met de leveranciers overlegd of de meting van deeltjes in water mogelijk was, deze vraag bleek vaak niet direct te beantwoorden vanwege het gebrek aan ervaring met deze toepassing. De samenvatting van de metingen die met een aantal apparaten zijn uitgevoerd is in hoofdstuk 5 vermeld.

Tabel 2: Overzicht van de bij Kiwa bekende deeltjesanalyzers (grijsgekleurde velden geven (onlangs) geteste technieken aan)

<i>Analyser</i>	<i>Range (µm)</i>	<i>Mogelijkheden</i>	<i>Prijs (€)</i>	<i>Leverancier</i>
SEM-EDX	0,1-10.000	Concentratie (na filtratie), grootteverdeling, samenstelling (elementanalyse)	> 100.000	Aspex (USA)
CIS 100	0,5-1000	Concentratie, grootteverdeling, apart videokanaal voor bekijken van deeltjes, statistische verwerking	89.000	Ankersmid
DPA 4100 MFI	0,8-400	Concentratie, grootteverdeling, andere morfologische parameters, video analyse, statistische verwerking	35.000	Brightwell Technologies (Can en UK)
Partica LA 950	0,01-3000	Concentratie, grootteverdeling, korte analysetijd, statistische verwerking	Onbekend	Horiba
Nanosight LM-10 of LM-20	0,010-1	Zeer kleine deeltjes, grootteverdeling, korte analysetijd	30.000	Ankersmid
Brookhaven	0,0001-6	Zeer kleine deeltjes, grootteverdeling, korte analysetijd	45.000-50.000	Parcotec (B)
Sysmex CDA-500	1-60	Concentratie, grootteverdeling, statistische verwerking	Onbekend	Goffin Meyvis
Zetasizer Nano ZS	0,006-6	Zeer kleine deeltjes, statistische verwerking, zeer laag volume monster	43.000 (63.000 met zetapotential)	Goffin Meyvis
Mastersizer 2000	0,02-2000	Van zeer klein tot relatief groot, statistische verwerking, zeer laag volume monster	60.000	Goffin Meyvis
Fpia-2100	0,7-160	Vormkarakterisering, statistische verwerking, zeer laag volume monster	Onbekend	Goffin Meyvis
Saturn DigiSizer 5200	0,1-1000	Grootteverdeling, concentratie, statistische verwerking	Onbekend	Micromeretics
PMS HSLIS M50e	0,05-0,2	On-line monitoring, grootteverdeling (4 kanalen), concentratie	39.000 of lager (afhankelijk van de applicatie)	PMT

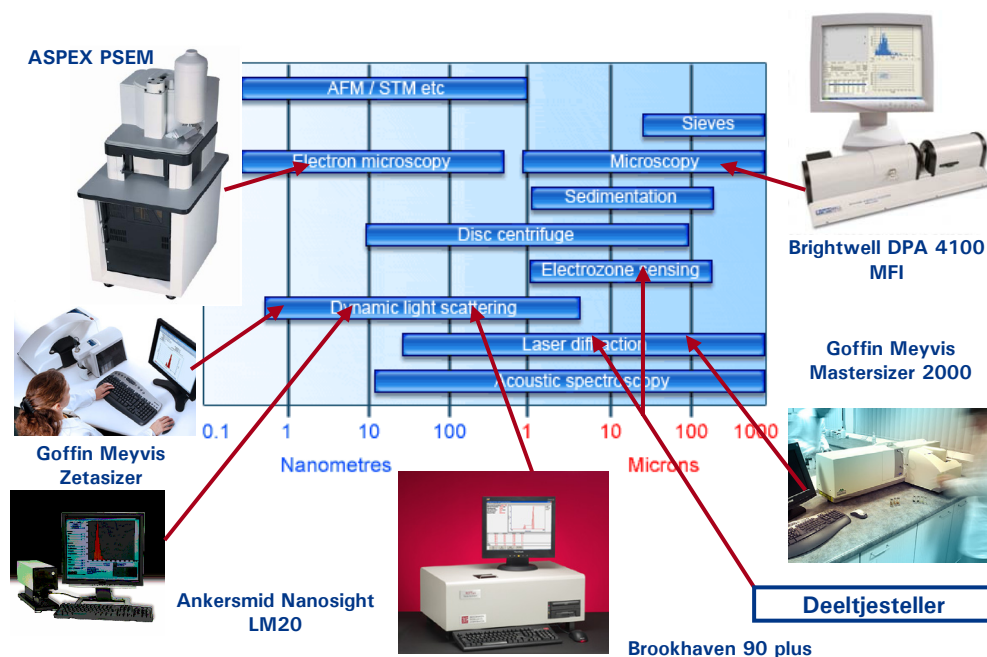




## 4 Commercieel beschikbare methoden

De moeilijkste klasse van deeltjes om te meten is de klasse kleiner dan 1  $\mu\text{m}$ . Dit komt doordat verschillende soorten deeltjes, colloïden en macromoleculen elkaar kunnen beïnvloeden bij de meting. Bij deeltjes groter dan 1  $\mu\text{m}$  wordt al enige tijd gebruik gemaakt van deeltjestellers. Deze kunnen in het algemeen on-line ingezet worden, bijvoorbeeld voor de monitoring van het effluent van ultrafiltratie membranen om lekken in de membranen op te sporen. Daarnaast zijn er de zogenaamde deeltjesanalysers beschikbaar die meestal off-line ingezet worden en meestal een laboratorium omgeving behoeven. Naast het verschil tussen on-line en off-line is er meestal ook een groot verschil tussen de aanschafprijs te vinden. Een deeltjesteller kan gekocht worden vanaf ongeveer € 6.000 terwijl een deeltjesanalyser vanaf ongeveer € 35.000 verkrijgbaar is. Veel hangt af van de mogelijkheden van de apparatuur, meestal wordt dit bepaald door de bijgeleverde software (statistische evaluatie van de uitgevoerde metingen).

In de navolgende paragrafen is ingegaan op een aantal interessant geachte technieken. Met een aantal van de beschreven technieken zijn testmetingen uitgevoerd met oppervlaktewater- en grondwatermonsters, de resultaten hiervan zijn beschreven in hoofdstuk 5. In figuur 2 is een overzicht gegeven van de geteste methoden.



Figuur 2 : Overzicht van de geteste methoden en de werkgebieden

In 1993 en 1994 is onderzoek gedaan naar de mogelijkheden en inzet van deeltjesanalysers voor onderzoek naar microkristallen uit de ontharding en naar inzet van deeltjestellers. Hieruit bleek dat on-line metingen veruit de voorkeur genieten boven off-line omdat deeltjes gemakkelijk tijdens transport kunnen veranderen van samenstelling en/of omdat er contaminatie optreedt.

Indertijd is tevens geconstateerd dat light-scattering technieken vanwege lage concentraties aan deeltjes (nog) niet geschikt waren voor het betreffende onderzoek aan microkristallen (tot 30 nm). Voor het meten van deeltjes in water werd indertijd een combinatie techniek aanbevolen van lichtblokkade, voorwaartse lichtverstrooiing en Mie-verstrooiing. De huidige apparatuur is in deze lijn verder ontwikkeld. In de rapportages wordt verder ingegaan op electrical zone sensing (Coulter counter), sedimentatie FFF (Field Flow Fractionation) en particle monitoring. Voor een beschrijving hiervan wordt verwezen naar de betreffende rapporten [Galjaard en Hofman, 1993; Galjaard en Buijs, 1994].

#### **4.1 Deeltjestellers**

De meeste deeltjestellers kunnen tegenwoordig vanaf 1  $\mu\text{m}$  tellen, waarbij de weergave van de deeltjesgrootteverdeling afhangt van het aantal kanalen dat beschikbaar is (bijvoorbeeld 1-2, 2-5, 5-10  $\mu\text{m}$ ). Dit aantal kanalen varieert tussen 6 tot 312, afhankelijk van de fabrikant. Bij de meeste deeltjestellers wordt laser diffractie toegepast wat tevens de ondergrens bepaalt van de te tellen deeltjes (1  $\mu\text{m}$ ), nog niet zolang geleden lag deze op 2  $\mu\text{m}$  of hoger. In de loop der tijd is de ondergrens verlaagd door de ontwikkeling van de toegepaste laserstralen met andere golflengtes.

Een aantal waterleidingbedrijven maakt gebruik van deeltjestellers, ook Kiwa Water Research gebruikte deeltjestellers voor onderzoek. De meest gebruikte deeltjestellers in Nederland zijn van Met-One, maar ondertussen worden ook andere merken toegepast, waaronder Pamas en Liquilaz.

#### **4.2 Troebelheid**

Het meten van de troebelheid geeft een indicatie van het aanwezige gesuspendeerde materiaal in het water. Deze techniek wordt veel ingezet om het uitgaande water van een pompstation te controleren. Troebelheid is in feite weinig karakteristiek voor deeltjes en is daarom niet verder behandeld in deze rapportage.

#### **4.3 Deeltjesanalysers**

##### **4.3.1 Scanning Electron Microscopy met Element analyse (SEM-EDX)**

Met elektronenmicroscopie en atomic force microscopy (AFM) kunnen deeltjes tussen 0,1 nm en 1  $\mu\text{m}$  worden bestudeerd. Deeltjes kunnen echter niet direct in het watermonster worden gemeten en dienen bijvoorbeeld op een filter te worden geconcentreerd. Afhankelijk van het gekozen filtermateriaal is analyse van nanodeeltjes mogelijk. De SEM-EDX methode (Aspex, USA) waar testen mee zijn uitgevoerd biedt de mogelijkheid deeltjes vanaf 0,1  $\mu\text{m}$  te bestuderen. De combinatie van de elektronenmicroscopie met een element analyse (EDX) biedt de mogelijkheid de atomaire samenstelling van de deeltjes direct te bepalen. Om een goede statistische evaluatie te maken van deeltjes in water is het noodzakelijk dat er veel deeltjes (enkele duizenden) gemeten worden. Daarnaast dienen de deeltjes uit het water te worden gefiltreerd en op het filter aan de SEM-EDX te worden aangeboden. Vanwege de arbeidsintensiteit heeft het dan ook de voorkeur dat de scan met de SEM automatisch plaatsvindt in plaats van handmatig. Hiervoor is een

speciale SEM-EDX techniek ontwikkeld waarbij het filter met deeltjes automatisch door de SEM wordt geanalyseerd. Het bedrijf Aspex Corporation (Delmont, USA, [www.aspexcorp.com](http://www.aspexcorp.com)) is benaderd voor de uitvoering van enkele metingen. De apparatuur is erg duur in aanschaf (> € 100.000). Aspex voert commercieel metingen uit op het gebied van deeltjeskarakterisering en is gespecialiseerd in SEM-EDX. De kosten van een dergelijke analyse bedragen (exclusief de verzendkosten voor het versturen van het monster naar de USA) circa \$650,- per monster (inclusief monstervoorbewerking) en \$700,- (per aangeleverde serie) voor set-up en rapportage.

#### 4.3.2 Light scattering methoden

Light scattering (ook wel laser diffraction of dynamische lichtverstrooiing genoemd) is een veelgebruikte techniek om suspensies van synthetische materialen op grootte te karakteriseren. Bij light scattering worden fluctuaties van de intensiteit van het verstrooide licht gebruikt als maat voor de deeltjesgrootte. Deeltjes in een vloeistof reflecteren (scatteren) het licht van een ingezonden laserstraal, onder een bepaalde hoek meet een sensor deze reflectie. Door de Brownse beweging verandert deze reflectie. Met behulp van de Stokes-Einstein vergelijking wordt een berekening gemaakt van de gemiddelde deeltjesgrootte van de bewegende deeltjes.

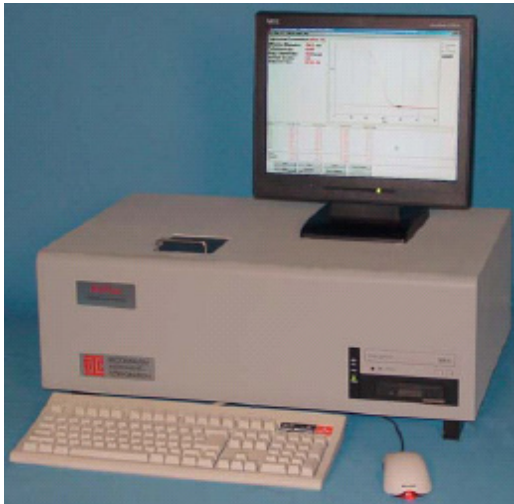
$$Dt = \frac{K_B T}{3\pi\eta d}$$

*Vergelijking 1: De Stokes-Einstein vergelijking: Dt=diffusie coëfficiënt,  $K_B$ =Boltzmann constante,  $d_h$ =hydrodynamische diameter, T=temperatuur,  $\eta$ =viscositeit*

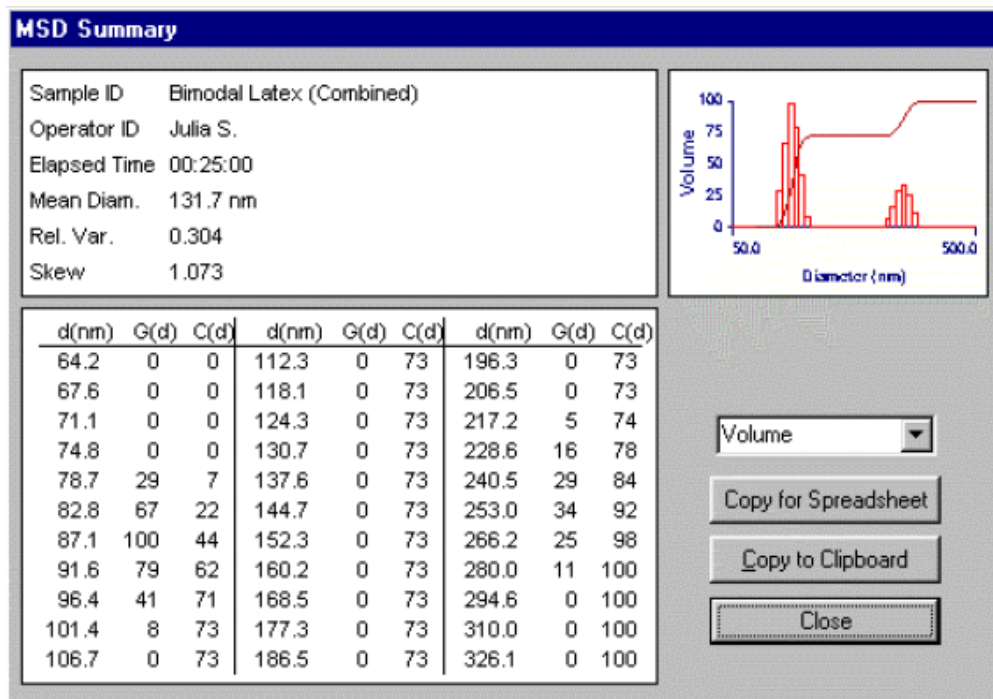
Deze techniek werkt in het algemeen uitstekend bij hoge concentraties deeltjes waarbij de deeltjes bij voorkeur uit hetzelfde materiaal bestaan. Bij polydispersiteit bestaat een gerede kans dat een onjuiste deeltjesgrootteverdeling wordt verkregen. De intensiteit van het gereflecteerde licht neemt namelijk met de 6<sup>e</sup> macht toe met de straal van het deeltje. Het is daarom twijfelachtig of deze techniek geschikt is om deeltjes in water te meten omdat deeltjes in water in het algemeen in relatieve lage concentraties voorkomen, uit verschillende materialen bestaan en tamelijk polydispers zijn. Op basis van gesprekken met leveranciers is toch besloten een aantal apparaten te testen op de geschiktheid voor het meten van deeltjes in water.

#### **Brookhaven 90 Plus Nanoparticle Size Analyzer**

De Brookhaven 90 Plus Nanoparticle Size Analyzer is ontworpen om deeltjesgrootteverdelingen te meten van bijvoorbeeld industriële suspensies van synthetische materialen. De techniek maakt gebruik van light scattering gemeten onder twee hoeken en kan deeltjes detecteren van < 1 nm tot 6 µm. De apparatuur is uit te breiden met een zetapotentialmeter en kan tevens worden gebruikt om molecuulgewichten te bepalen. In respectievelijk figuren 3 en 4 wordt een foto van de apparatuur en een willekeurig resultaat getoond.



Figuur 3: Foto van de Brookhaven apparatuur



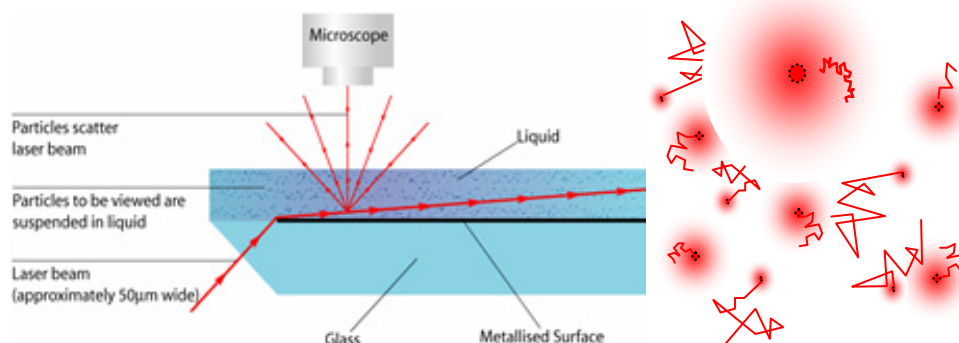
Figuur 4: voorbeeld van een meting met de Brookhaven 90Plus NSA

De deeltjesconcentratie in water is vaak te laag om met deze apparatuur een goede meting uit te voeren. Ondanks dit nadeel is een aantal testen uitgevoerd met deze techniek.

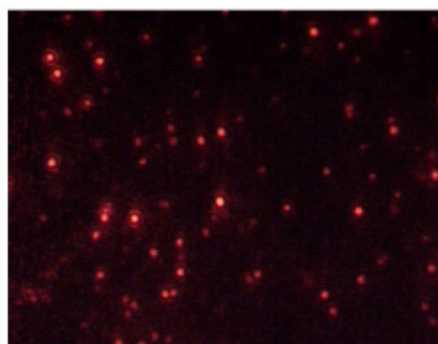
### NanoSight Halo LM10

De NanoSight Halo LM10 is een off-line microscopische techniek met een digitale videocamera waarmee deeltjes vanaf 10 nm kunnen worden gemeten. Het principe van de techniek is het volgen van de Brownse beweging van de deeltjes, hiermee wordt de grootte van het betreffende deeltje berekend. Met deze techniek worden de individuele deeltjes gevolgd. Door middel van een laserstraal dat op een laagje met stilstaand water wordt gericht, worden

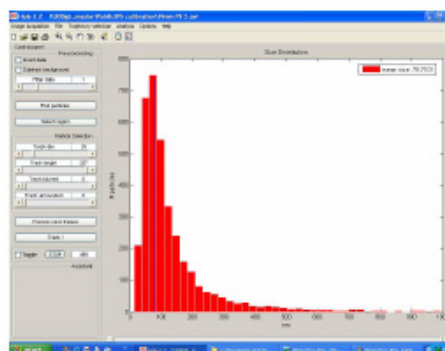
deeltjes gedetecteerd waarvan gedurende een bepaalde tijd de Brownse beweging wordt gevolgd. Uit deze beweging volgt uiteindelijk de deeltjesgrootteverdeling. In respectievelijk figuren 5 en 6 wordt het principe en een willekeurig resultaat getoond.



Figuur 5: Techniek van de NanoSight HALO LM10



Above: 100nm Particles as viewed using a Halo LM10 System



Figuur 6: Voorbeeld van een meting van 100 nm deeltjes met de NanoSight Halo LM10

Het interessante aan deze techniek is dat de opnames via de videocamera kunnen worden gevolgd en er een idee wordt verkregen van de reflectie. Dit geeft een beter zicht in de uitgevoerde meting in vergelijking met de andere light scattering technieken die wat meer een black box benadering hebben. Een nog belangrijker voordeel is dat deeltjes apart worden gevolgd en dus het resultaat minder wordt beïnvloedt door de relatief grote deeltjes. Hierdoor mag verwacht worden dat er een betrouwbaarder beeld wordt verkregen van de kleinere deeltjes.

### Malvern Zetasizer en Mastersizer

De Malvern Zetasizer Nano is een off-line laboratoriuminstrument gebaseerd op Dynamic Light Scatter (DLS/PCS/QELS) en non-invasieve back scatter (NIBS) en is ontworpen om deeltjesgroottes te meten tussen 0,6 en 6000 nm. De reflectiemeting onder een hoek van bijna 180 graden biedt de mogelijkheid om lagere (maar ook veel hogere) concentraties aan deeltjes te analyseren in vergelijking met standaard (90 graden DLS) apparatuur doordat onder andere het gebied van meting (detectievolume) hierdoor groter is geworden. Met het apparaat is het ook mogelijk de zetapotential en/of molecuulgewichten (via statische light scattering, SLS) te bepalen. Voor

de zetapotentialmeting is echter wel een extra investering noodzakelijk (€ 43.000 voor deeltjesgrootte en molecuulgewicht en € 20.000 extra voor zetapotential). Er is bijzonder weinig monstermateriaal noodzakelijk (van minimaal 12 µl tot enkele ml). Per monster kan steeds een nieuwe wegwerp meetcuveet gebruikt worden. Wanneer er veel deeltjes groter dan paar µm aanwezig zijn, is DLS apparatuur minder geschikt (tenzij de grotere deeltjes afgefilterd worden). De relatief grote deeltjes (circa een paar µm groot) kunnen afhankelijk van hun dichtheid in suspensie sedimentatie vertonen. Deze sedimentatie is storend bij een DLS meting, aangezien bij een DLS meting de Brownse beweging van de deeltjes gevolgd wordt en dit gerelateerd wordt naar de hydrodynamische diameter.

Wanneer de deeltjes sedimenteren, kan de Mastersizer2000 (20 nm – 2 mm) (bij voldoende lightscattering) worden gebruikt. De Mastersizer2000 maakt gebruik van de Laser Diffractie techniek. De deeltjes worden via een zogenaamde Sample Unit gecirculeerd door de meetcel. Uitzakken van deeltjes wordt hierdoor tegengegaan.

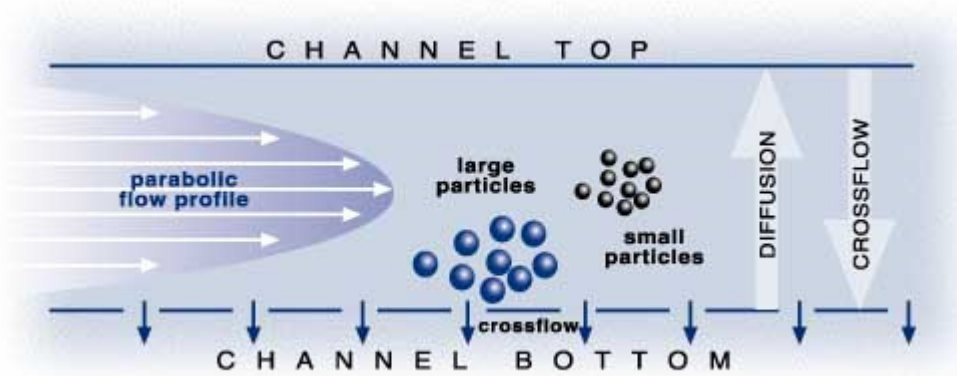
Let wel dat grotere deeltjes meer licht reflecteren en daardoor het reflecteren van kleine deeltjes (kunnen) overklassen (licht scattering neemt tot de 6<sup>e</sup> macht toe met de straal van het deeltje). Desalniettemin kan dit een voordeel zijn, als de interesse vooral uitgaat naar de grotere deeltjes. Hiervoor zijn echter ook goedkopere technieken beschikbaar.



Figuur 7: Foto's van respectievelijk de zeta- en de mastersizer

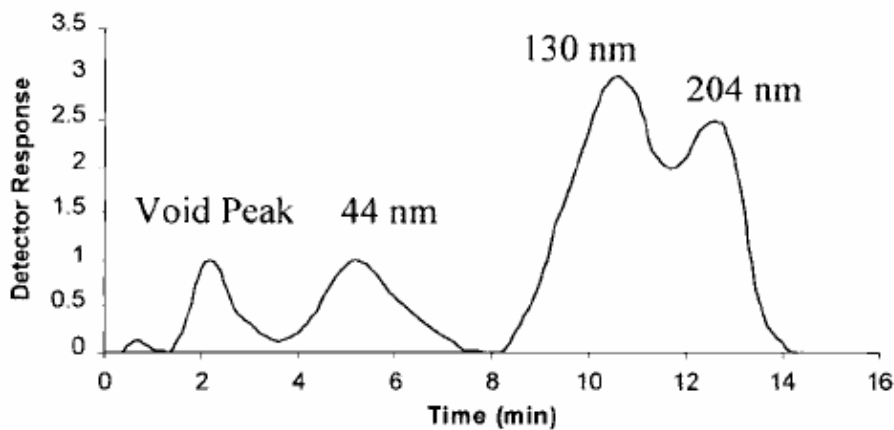
#### 4.3.3 Flow Field Flow Fractionation (FIFFF)

Een techniek die veel wordt ingezet bij onderzoek naar natuurlijke colloïden is FIFFF. Het bereik is van 1 nm tot 1 µm. Van deze meettechniek wordt verwacht dat hiermee kleine deeltjes in water goed in grootteklassen kunnen worden verdeeld. Het succes hangt echter ook af van de concentratie aan deeltjes en de detectietechniek, hiervoor wordt meestal light-scattering toegepast. Het principe van de deeltjesscheiding is weergegeven in figuur 8.



Figuur 8: Principe van FIFFF

Het principe van de techniek is scheiding op basis van grootte. Er wordt een capillair gebruikt waar de oplossing met deeltjes wordt ingebracht. Door het daarna aanbrengen van een laminaire flow (parabolisch profiel) door de capillair, is de flow langs de wanden van het kanaal lager dan in het centrale deel. Tevens wordt een crossflow gehanteerd waardoor de grote deeltjes meer dan de kleine deeltjes naar de onderkant worden gevoerd (zie figuur 8). Doordat de relatief kleine deeltjes in het centrale deel van de capillair een hogere snelheid ondervinden, komen ze eerder uit het capillair. De deeltjes worden daarna gedetecteerd, meestal met light scattering. In figuur 9 is een voorbeeld gegeven van een meting met FIFFF.



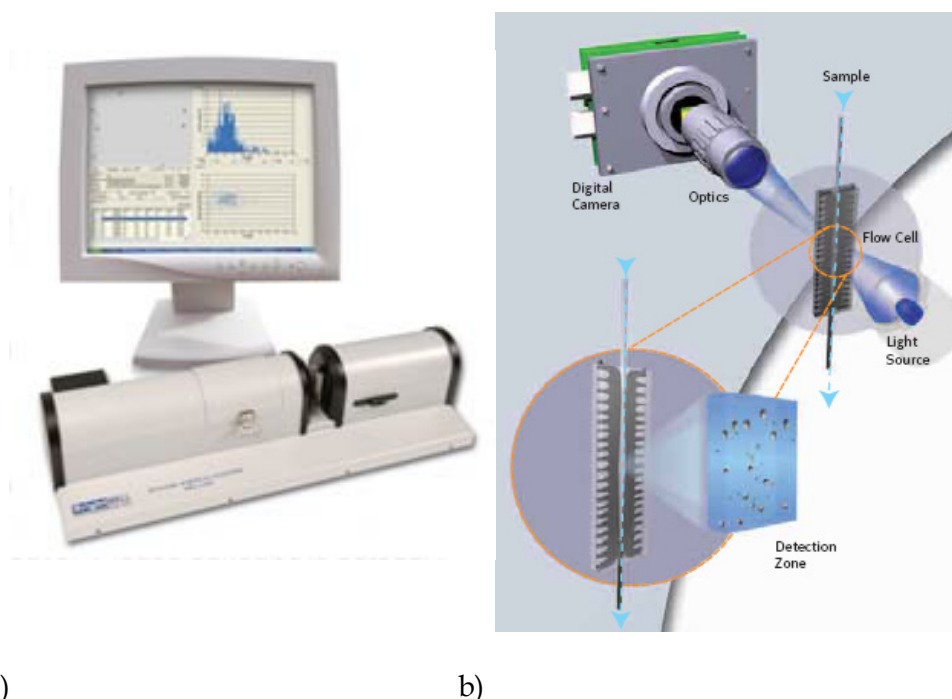
Figuur 9: Voorbeeld van een meting met FIFFF

Helaas bleek het niet mogelijk testmetingen uit te voeren. De leverancier (Wyatt, D) vroeg een te hoge financiële bijdrage en de universiteit met de meeste ervaring (University of Birmingham, UK) bleek geen tijd te hebben. De techniek is echter te interessant om niet te vermelden. Verdere informatie is te vinden in Lead *et al.* [2007].

#### 4.3.4 Brightwell DPA 4100 MFI

De Brightwell DPA 4100 MFI particle analyzer gebruikt flow microscopische technologie om deeltjes in drink- en afvalwater te analyseren. Het instrument meet grootte, concentratie, vorm en intensiteit van de deeltjes in één analyserun.

De MFI technologie integreert de mogelijkheden van digitale microscopie, microflow cellen en beeldverwerking tot één instrument. Door het nemen van foto's van deeltjes in een stromende vloeistof wordt een database opgebouwd bij elke analyse. Binnen een bepaalde zone van de flowcel worden bijna alle passerende deeltjes gedetecteerd en gemeten, slechts circa 10 % van de meetcel wordt niet benut voor de meting. In vergelijking met conventionele deeltjestelling wordt van elk gedetecteerd deeltje een foto gemaakt waardoor deze techniek een beter inzicht geeft van de werkelijke deeltjesvorm en -grootte. Dit kan interessant zijn voor toepassing in de drinkwaterzuivering omdat micro-organismen wellicht kunnen worden herkend en de vorm van bijvoorbeeld vlokken kunnen worden bestudeerd. Een nadeel echter is het kleine monstervolume dat kan worden gemeten. Het is hierdoor van belang te weten hoe representatief dit monster is ten opzichte van de stroom waarvan dit monster is genomen. In figuur 10 is een impressie gegeven van de apparatuur en het meetprincipe.



Figuur 10: a) Het DPA4100 MFI instrument, b) principe van de meting

De volgende parameters worden berekend op basis van de foto's en beeldbewerking:

- Grootte (ECD)
- Oppervlak (pxl)
- Perimeter (pxl)
- Circulariteit (0-1)



- Transparantie
- Maximale Ferret diameter

In begin 2007 heeft een demonstratie plaatsgevonden bij Vitens en Waternet, hiervan is een apart rapport verschenen [Raffin en Siegers, 2007]. De belangrijkste conclusies uit dit rapport waren dat alhoewel deze techniek een beter inzicht geeft in de gemeten deeltjes, het nauwelijks geschikt is voor on-line metingen. Een groot nadeel is dat het kleine monstervolume mogelijk niet representatief genoeg is voor de stroom waar het monster van genomen is. On-line metingen hebben dit nadeel niet. Voor onderzoeksdoeleinden biedt dit instrument voordelen wanneer de vorm van belang is of wanneer subpopulaties onderscheiden moeten worden. In bijlage II is het rapport opgenomen.

#### 4.3.5 *Ankersmid CIS-100*

De Ankersmid CIS-100 particle size en shape analyzer kan zowel de grootte als de vorm van de passerende deeltjes meten. Het meten van deeltjesgroottes gebeurt met behulp van een laser en een lichtgevoelige cel. Het registreren van de vorm van de deeltjes gaat door middel van een videocamera en een stroboscoop.

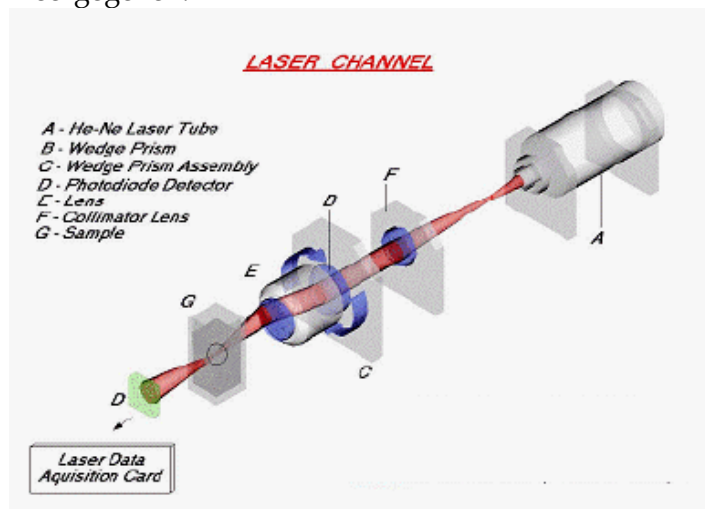
De deeltjesanalyser is ingesteld op het meten van deeltjesgroottes van 0,5 tot 300  $\mu\text{m}$ . Het meten van deeltjes gebeurt door middel van interacties tussen de passerende deeltjes en een dunne laserstraal. Het uiteindelijke resultaat wordt niet "een-op-een" gepresenteerd, maar gebeurt nadat een statistische berekening heeft plaatsgevonden. In feite meet de analyser deeltjes vanaf 2  $\mu\text{m}$ ; en, er vanuitgaande dat de deeltjesgrootte normaal is verdeeld wordt het aantal deeltjes van 0,5 tot 2  $\mu\text{m}$  berekend.

De laserstraal schijnt door een prisma dat ronddraait met een frequentie van 200 Hz. Hierdoor beschrijft de laserstraal een cirkelvormig pad dat door een cuvet schijnt. Het gebied dat binnen de brandpuntsafstand van de laserstraal ligt, vormt een optisch meetvolume in het midden van de cuvet. Dit meetvolume is ringvormig en heeft een diameter van 3,6 mm. De dikte van de ring is slechts 2  $\mu\text{m}$ .

Als een deeltje het cuvet passeert wordt het alleen gemeten als het de laserstraal onderbreekt. Dat wordt dan geregistreerd door een detector (fotodiode). De tijdsduur van de puls (de 'time of transition') is een maat voor de deeltjesgrootte.

Het principe van de time of transition (TOT) theorie is als volgt: de tijd die de laserstraal nodig heeft om met een vaste snelheid een deeltje te passeren (en daarmee een schaduw te veroorzaken op de detector) is direct afhankelijk van de diameter van het deeltje. De grootte van het optisch meetvolume wordt gebruikt bij de berekening van de concentratie van de passerende deeltjes. Hierbij wordt aangenomen dat de in het optisch meetvolume getelde deeltjes een representatieve steekproef vormen van de rest van de te analyseren suspensie. Vanwege de zeer geringe inhoud van het optisch meetvolume is er wel een relatief hoog aantal deeltjes per ml nodig om nauwkeurig een concentratie te kunnen berekenen. Bij normale drinkwatertoepassingen kan

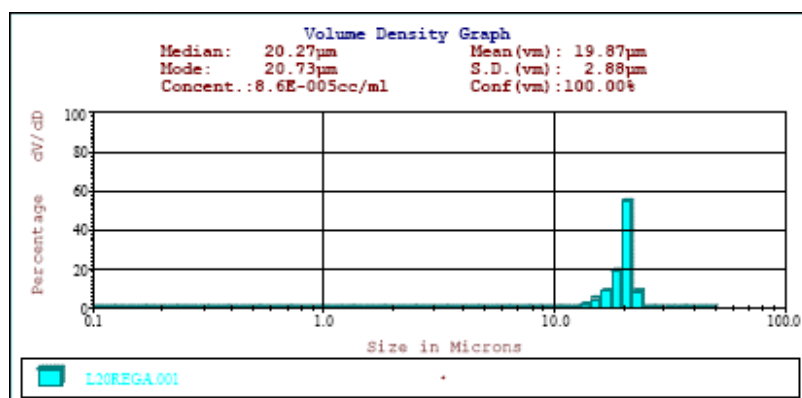
het aantal deeltjes al gauw te laag zijn. In figuur 11 is het principe weergegeven.



Figuur 11: Principe van de time-of-transition methode

Om de nauwkeurigheid van de meetresultaten te vergroten worden met behulp van algoritmes (software) deeltjes uitgesloten die niet genoeg 'in focus' van de laserstraal zijn. Ook kan het voorkomen dat deeltjes worden gemeten die niet met hun middelpunt de laserstraal passeren. Hierdoor lijkt het alsof ze kleiner zijn. Ook deze deeltjes worden met behulp van algoritmes uitgesloten van de uiteindelijke resultaten. De algoritmes werken op basis van de vorm van puls die een passerend deeltje veroorzaakt.

Het principe van het uitsluiten van grote aantallen deeltjes die niet voldoen aan de criteria van de algoritmes zorgt voor betrouwbaardere resultaten, maar zorgt er ook voor dat de deeltjesanalyser moeite heeft met het meten bij lagere deeltjesconcentraties. In figuur 12 is een voorbeeld van een meting weergegeven.



Figuur 12: Voorbeeld van de meting van een latex standaard van 20 µm

Grootte analyse levert statistische data op over de volgende parameters: diameter, oppervlakte en volume, aantal deeltjes en de concentratie.

Naast het tellen van deeltjes is de Ankersmid analyser ook in staat om de vorm van de passerende deeltjes te analyseren. De plaatjes van de deeltjes

worden gemaakt met behulp van een stroboscopische lichtbron en een videocamera.

In 2004 is deze techniek bij Kiwa WR uitgebreid onderzocht [Prins, 2004]. Het bleek dat de techniek bij lage concentraties deeltjes, zoals veelvuldig voorkomt bij drinkwater, niet goed functioneert. Voor de verdere uitkomsten wordt verwezen naar deze rapportage.



## 5 Resultaten van testmetingen met een aantal deeltjesanalyzers

Er zijn testmetingen verricht met vier geselecteerde technieken met een vijftal typen water:

1. Cascade effluent (grondwater) van pompstation Harderbroek (Vitens)
2. Filter effluent van Harderbroek
3. Reinwater (kelder effluent) van Harderbroek
4. Influent van inlaatstation WRK te Nieuwegein (Waternet)
5. Effluent van WRK te Nieuwegein

Er is gemeten met deeltjesanalyzers en de resultaten zijn daarom vooral afhankelijk van de mogelijkheden van de gekozen technieken. In paragraaf 6.5 zijn de resultaten van de verschillende technieken samengevat en vergeleken.

### 5.1 SEM-EDX

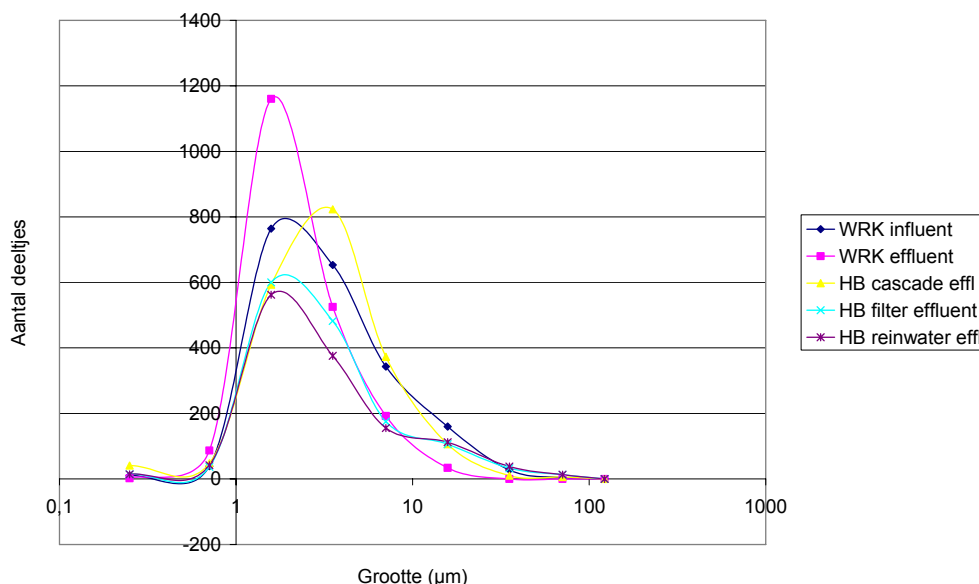
Voor de SEM-EDX (100 nm – 5 mm) zijn de watermonsters allereerst getransporteerd naar de USA voor de analyse. Daar zijn ze gefiltreerd waarna de filters met de SEM automatisch zijn gescand op de gefiltreerde deeltjes. Van 2.000 deeltjes zijn de deeltjesgrootte, vorm en samenstelling bepaald. De samenstelling is bepaald met de EDX-detectie, waarmee vooral anorganische elementen goed kunnen worden gemeten. Voor complexe organische moleculen is EDX niet geschikt. In de tabel zijn de resultaten vermeld waarbij de belangrijkste componenten worden genoemd (top 3).

Tabel 3: Belangrijkste resultaten van de SEM-EDX metingen

	WRK oppervlaktewater		Harderbroek grondwater		
	Influent	Effluent	Cascade effluent	Filter effluent	Kelder effluent
Gemiddelde diameter (µm)	4,95	2,89	4,64	5,37	5,75
Oppervlakte (µm <sup>2</sup> ) van 2000 deeltjes	36.259	11.292	23.524	66.172	71.976
Samenstelling top 3	Micas 35,2%	Calcite 80,4 %	Iron rich 76,4 %	Manganese misc 45,6 %	Manganese misc 42,8 %
	Feldspars 26,4 %	Unclassified /organic matter 4,6 %	Unclassified /organic matter 19,8 %	Unclassified /organic matter 15,0 %	Nickel rich 17,3 %
	Silica rich 11,7%	Silica rich 4,0 %	Manganese iron 1,35 %	Nickel rich 14,8 %	Unclassified/organic matter 13,0 %

### 5.1.1 Interpretatie van de resultaten

Voor de interpretatie van de resultaten moet rekening worden gehouden met het transport naar de USA, waardoor er minimaal een week gezeten heeft tussen monsterneming en analyse. In figuur 13 is de deeltjesgrootteverdeling weergegeven van maximaal 2.000 gemeten deeltjes op de filters.



Figuur 13: Deeltjesgrootteverdeling van de verschillende monsters gemeten door de SEM-EDX methode

#### *Opperolaktewater, WRK*

Voor dit type water worden weinig effecten verwacht van de transporttijd. Vóór de behandeling bij WRK (coagulatie-flotatie-filtratie) bevat het water deeltjes met een gemiddelde grootte van 4,95 µm, na de behandeling is dit circa 2,9 µm. Over de concentratie aan deeltjes kan niets worden gezegd omdat niet bekend is welk volume is gefiltreerd en hoeveel procent van de deeltjes is geteld. Aanvullende informatie over hoeveelheid gefiltreerd water zou hieromtrent meer duidelijkheid kunnen verschaffen, tevens kunnen deeltjestellers worden ingezet voor deze informatie. De samenstelling verandert van Micas (silicaat mineraal), Feldspars (aluminium-silicaat mineraal) en Silica (SiO<sub>2</sub>) door behandeling naar vooral Calciet (CaCO<sub>3</sub>) en beperkt organisch materiaal en Silica.

#### *Grondwater, Harderbroek*

De gemeten gemiddelde deeltjesgrootte (2 tot 3 µm) is hoger dan de metingen met de on-line deeltjestellers. De meeste deeltjes waren ongeveer 1 µm en waarschijnlijk kleiner, 1 µm is echter de ondergrens van de gebruikte deeltjestellers [Raffin en Teunisse, 2007]. Dit kan worden verklaard doordat de oxidatie bij Harderbroek niet optimaal verloopt. Het transport van het monster naar de USA kan echter geresulteerd hebben in verdere oxidatie en groei van deeltjes. De analyse van de samenstelling geeft aan dat bij de oxidatie vooral ijzerdeeltjes worden gevormd, mangaan oxideert in veel mindere mate. Het gevonden organisch materiaal is waarschijnlijk

geadsorbeerd aan de ijzer- en mangaandeeltjes. Na filtratie is het ijzer verdwenen en wordt vooral mangaan aangetroffen. De samenstelling blijft redelijk constant tot in de reinwaterkelder. Deze gegevens stemmen overeen met TILVS-metingen in Harderbroek.

Deze methode geeft belangrijke informatie over de samenstelling van de deeltjes. Nadelen zijn echter de beschikbaarheid (het bleek niet mogelijk de meting dichterbij te laten uitvoeren), de tijd tussen monsternamen en analyse en dat de concentratie in het water niet direct kan worden bepaald. Het kan echter een waardevolle aanvullende meting zijn indien ook on-line deeltjestellers worden gebruikt; de analyse is daarentegen niet goedkoop.

## 5.2 Brookhaven

Bij de Brookhaven analyse (1 – 6.000 nm) zijn geen monsters aangeleverd van WRK, de grondwatermonsters van Harderbroek zijn in duplo geanalyseerd. De resultaten zijn vermeld in tabel 4. De eenheid kcps betekend kilo counts per second en is een maat voor het aantal deeltjes, deze eenheid kan niet worden omgerekend naar het aantal deeltjes per ml. De polydispersiteit is een maat voor de spreiding, een lage waarde (< 0,1) geeft een monodisperse verdeling van de deeltjes aan. Het is niet bekend hoe deze waarde is berekend.

Tabel 4: Resultaten van de Brookhaven metingen

Monster		Milli-Q	Cascade effluent	Filter effluent	Kelder effluent
Gemiddelde diameter (nm)	Meting 1	2805,5	768,5	397,5	484,5
	Meting 2	0	674,1	510,5	402,5
	Gemiddeld	n.v.t.	721,3	454	443,5
Aantal (kcps)	Meting 1	1,4	4,7	4,5	7,1
	Meting 2	1,3	4,3	2,4	7,1
	Gemiddeld	1,35	4,5	3,45	7,1
Polydispersiteit	Meting 1	0,005	0,319	0,373	0,384
	Meting 2	0	0,271	0,413	0,304
	Gemiddeld	0,0025	0,295	0,393	0,344

### 5.2.1 Interpretatie van de resultaten

De tweede meting met Milli-Q geeft aan dat het systeem voldoende schoon is voor de metingen van de monsters.

De gemiddelde grootte van de deeltjes na de cascade bedraagt  $720 \pm 66$  nm, het aantal deeltjes is 4,5 kcps. De waarde voor polydispersiteit was hierbij 0,295, een relatief hoge waarde en geeft aan dat de deeltjes in het monster niet monodispers zijn verdeeld. De resultaten betreffen waarschijnlijk de ijzer- en mangaandeeltjes gevormd door oxidatie van ijzer en mangaan. Door het snelfilter worden de grotere deeltjes deels verwijderd: de gemiddelde grootte is gedaald naar  $454 \pm 80$  nm, het aantal deeltjes is niet significant lager. Na de opslag (reinwaterkelder) blijft de deeltjesgrootte min of meer hetzelfde, het

aantal deeltjes neemt echter toe. Dit kan te maken hebben met een toevalligheid tijdens de monsterneming (monsterneming gedurende een piek aan deeltjes) of doordat het aantal deeltjes inderdaad is toegenomen.

De deeltjes die zijn gemeten met deze techniek zijn beduidend kleiner dan in de metingen die uitgevoerd zijn met de deeltjestellers. Als er werkelijk grotere deeltjes aanwezig zijn, interfereren deze de metingen sterk door een hoge licht reflectie. Een mogelijke verklaring voor deze uitkomst is dat gedurende de analyse de grote deeltjes zijn bezonken (de analysetijd bedroeg circa een half uur) en de kleinere deeltjes blijven zweven. De lange benodigde analysetijd (vanwege het relatief lage aantal deeltjes) is dan ook een nadeel van deze methode. De techniek lijkt dan ook vooral geschikt voor kleine deeltjes (< 1 µm) die in hoge concentraties aanwezig zijn. Deze verklaring is bevestigd door de leverancier van de apparatuur. Zoals eerder aangegeven storen relatief grote deeltjes de meting doordat ze veel meer licht reflecteren dan kleine deeltjes, bij deze apparatuur van Brookhaven kan daar niet voor worden gecorrigeerd.

### 5.3 NanoSight Halo LM10

Voor het monster is 200 µl gebruikt en in de meetcel gebracht met een 2 ml spuit. De meting met de Nanosight LM10 (6 - 1.000 nm) is in duplo uitgevoerd met een conventionele optische microscoop en een camcorder (Marlin F033B). De beelden zijn opgeslagen als \*.avi files. De videoclippen zijn na bewerking apart opgeslagen op een cd waarop de laser light scattering door de individuele nanodeeltjes is te zien. Door de Brownse beweging bewegen de deeltjes door het centrum van een 655 nm single mode laser beam die gefocust is tot circa 80 µm in diameter. In tabel 5 zijn de resultaten vermeld van de verschillende monsters.

Tabel 5: Resultaten van de metingen met de Nanosight LM10

Parameter		WRK		Harderbroek		
		Influent	Effluent	Cascade effluent	Filter effluent	Kelder effluent
Mode <sup>1</sup> (nm)	Meting 1	218	106	140+220 <sup>2</sup>	N/A	115
	Meting 2	229	130	142+240	N/A	104
	Gemiddeld	223,5	118	141+230	N/A	109,5
	STDEV	7,8	17,0	1,41+14,1	N/A	7,8
D10 (nm)	Meting 1	158	85	124	N/A	68
	Meting 2	157	90	127	N/A	69
	Gemiddeld	157,5	87,5	125,5	N/A	68,5
	STDEV	0,7	3,5	2,1	N/A	0,7
D50 (nm)	Meting 1	268	143	234	N/A	138
	Meting 2	268	154	238	N/A	135
	Gemiddeld	268	148,5	236	N/A	136,5

<sup>1</sup> De mode waarde geeft de grootte aan die het meest aanwezig is en is dus geen gemiddelde waarde

<sup>2</sup> In het cascade effluent zijn twee pieken deeltjes aangetroffen.



Parameter		WRK		Harderbroek		
		Influent	Effluent	Cascade effluent	Filter effluent	Kelder effluent
	STDEV	0,0	7,8	2,8	N/A	2,1
D90 (nm)	Meting 1	526	259	395	N/A	238
	Meting 2	520	359	410	N/A	247
	Gemiddeld	523	309	402,5	N/A	242,5
	STDEV	4,2	70,7	10,6	N/A	6,4

### 5.3.1 Interpretatie van de resultaten

De meeste WRK influent deeltjes hebben een mode waarde van circa  $220 \pm 8$  nm terwijl dit voor de effluent deeltjes  $120 \pm 17$  nm was. De deeltjesgrootteverdeling wordt tevens smaller. Voor Harderbroek verschuiven de deeltjes van circa  $140 \pm 2$  en  $230 \pm 14$  naar  $110 \pm 8$  nm voor respectievelijk het effluent van de cascade en de reinwaterkelder, hier wordt de deeltjesgrootteverdeling ook smaller. De aantallen zijn niet bekend omdat met de oude software deze omrekening niet mogelijk was. Intussen is de software zodanig aangepast dat ook een inschatting kan worden gegeven van het aantal deeltjes. In vergelijking met de "gewone" deeltjestellers zijn de gemiddelde deeltjesgroottes laag. Een reden hiervoor kan zijn dat sedimentatie plaatsvindt gedurende meting alhoewel deze maar 30 sec duurt, kleinere deeltjes blijven "zweven". Een tweede aspect is de concentratie aan deeltjes. Volgens Ankersmid die de apparatuur levert, zou de concentratie tussen  $10^5$  and  $10^{10}$  deeltjes per ml moeten liggen voor een statistisch significant aantal deeltjes in de laserstraal. Hogere concentraties (bijvoorbeeld  $10^{10}/\text{ml}$ ) geven met een korte analysetijd een beter resultaat. Bij voldoende aantal deeltjes is de methode goed reproduceerbaar. Concentreren van deeltjes kan dus noodzakelijk blijken, dit heeft echter ook zijn nadelen zoals verlies van deeltjes. Doordat de meting te volgen is via de videoclips, komt de methode in ieder geval niet over als een black box, maar het is de vraag of dit opweegt tegen de nadelen.

### 5.4 Malvern Zetasizer nano en Mastersizer2000

Van het WRK influent is de bovenstaande vloeistof voor de Zetasizer (6 - 6.000 nm) apart bemonsterd omdat de zichtbare grote deeltjes (door sedimentatie) storen op de meting. Dit monster is tevens geanalyseerd met de Mastersizer (20 - 2.000.000 nm). In tabel 6 zijn de resultaten vermeld. De eenheid kcps betekend kilo counts per second en is een maat voor het aantal deeltjes, deze eenheid kan niet worden omgerekend naar het aantal deeltjes per ml. De polydispersiteit is een maat voor de spreiding, een lage waarde ( $< 0,3$ ) geeft een monodisperse verdeling van de deeltjes aan. Het is niet bekend hoe deze waarde is berekend. De attenuator is een maat voor de gevoeligheid van de meting, bij een lage waarde is het aantal deeltjes hoog, de waarde 11 is de hoogste toepasbare waarde. De in range factor geeft het deel aan dat binnen de range van de applicatie valt en is bij voorkeur 95-100.

Tabel 6: Resultaten van de monsters met de Malvern Zeta- en Mastersizer

Monster		WRK		Harderbroek		
		Influent	Effluent	Cascade effluent	Filter effluent	Kelder effluent
Zetasizer	Aantal deeltjes (kcps)	600	44	1.500	74	160
	Attenuator	10	10	10	11	11
	Polydispersiteit	0,70	0,45	0,47	0,60	0,30
	In range factor (%) <sup>3</sup>	75	80	80	60	82
	Gemiddelde grootte (nm)	niet te meten	342	1.205	394	237
Mastersizer	Concentratie (vol %)	0,0042				
	Uniformiteit	1,1				
	Specifieke oppervlakte (m <sup>2</sup> /g)	0,63				
	Oppervlakte gewogen gemiddelde (µm)	9,6				
	Volume gewogen gemiddelde (µm)	27,7				
	d(0.1) (µm)	5,2				
	d(0.5) (µm)	17,3				
	d(0.9) (µm)	57,1				
	Gemiddelde diameter (µm)	26,5				

#### 5.4.1 Interpretatie van de resultaten

Vanwege de aanwezigheid van grote deeltjes is het influent van WRK enige bezinktijd gegeven voor de analyse met de Zetasizer. Echter ook de

<sup>3</sup> % In Range volgens Malvern: An overall indicator of the quality of the experimental data expressed as a percentage. Most of the effects that conspire to ruin a measurement will reduce this figure.

- Over 98% excellent data.
- Over 95% data should be good enough for distribution analysis.
- Over 85% data should be good enough for cumulants analysis, but probably not for a reliable distribution analysis.

bovenstaande vloeistof blijkt niet goed analyseerbaar om de volgende redenen:

- Een te lage concentratie aan deeltjes.
- Een grote diversiteit in deeltjesgrootte, het monster blijkt zeer polydispers (de polydispersiteit is circa 0,7, dit dient bij voorkeur < 0,3 te zijn). De resultaten zijn hierdoor zeer moeilijk te fitten. Ook de in range factor is relatief laag (ca 75, bij voorkeur tussen 95 en 100).
- Er zijn nog uitzakkende/grote deeltjes aanwezig die storen op de meting.

De Mastersizer geeft voor het influent van WRK als resultaat een gemiddelde deeltjesgrootte van circa 26  $\mu\text{m}$  en blijkt wel geschikt voor dit soort monsters. Ook het effluent van WRK ondervindt problemen met de Zetasizer meting vanwege het lage aantal deeltjes. De verkregen resultaten zijn volgens de leverancier matig reproduceerbaar. De gemiddelde diameter (op basis van de berekeningen) bedraagt circa 340 nm. De concentratie wordt niet uitgedrukt in deeltjes per ml maar in kcps (kilocounts per second) en bedraagt 44 ten opzichte van 600 bij het influent. Het is niet mogelijk het aantal kcps om te rekenen in aantal deeltjes per ml. De concentratie is wel beduidend lager; dit komt overeen met de verwachting.

Het effluent van de cascade bij Harderbroek is met de Zetasizer redelijk goed te meten, het bevat voldoende aantallen deeltjes (1.500 kcps). De gemiddelde diameter bedraagt circa 1.200 nm. Na filtratie is het aantal deeltjes erg laag (74 kcps) en bedraagt de diameter circa 400 nm. Het reinwaterkelder effluent heeft een wat hogere concentratie deeltjes (160 kcps), de diameter is echter kleiner (circa 240 nm).

Ondanks dat de apparatuur moeite heeft met de lage concentraties in de monsters van Harderbroek zijn de resultaten volgens de leverancier redelijk reproduceerbaar, hiervan zijn echter geen gegevens beschikbaar gesteld. Wanneer het monster een grote diversiteit aan deeltjes bevat en dus polydispers is (de kans hierop is in drinkwater groot) lijkt de techniek minder geschikt. Echter, de meeste technieken gebaseerd op lightscattering zijn niet in staat polydisperse mengsels van deeltjes meten. Relatief grote deeltjes storen de meting doordat ze veel meer licht reflecteren dan kleine deeltjes, bij deze apparatuur van Malvern kan daar niet voor worden gecorrigeerd.

## 5.5 Samenvatting testmetingen

In tabel 7 zijn de resultaten van de testmetingen samengevat.

Tabel 7: Samenvatting van de testmetingen

Techniek	Te meten deeltjes-grootte ( $\mu\text{m}$ )	WRK Influent	WRK Effluent	H-broek Cascade	H-broek Filter effluent	H-Broek Rein-water-kelder
Pamas Deeltjesteller <sup>4</sup>	1-250	ng	ng	~ 1,0	~ 1,0	~ 1,0
SEM-EDX	0,1-5.000	4,95	2,89	4,64	5,37	5,75
Brookhaven 90 plus NSA	0,001-6	ng	ng	0,72	0,45	0,44
Nanosight LM 10	0,006-1	0,22	0,12	0,14 en 0,23	ng	0,11
Malvern Zetasizer	0,006-6	ng	0,34	1,20	0,39	0,24
Malvern Mastersizer	0,02-2.000	26,4	ng	ng	ng	ng

ng=niet gemeten

De SEM-EDX resultaten geven voor de samenstelling van de deeltjes een redelijk bevredigend resultaat. Wanneer wordt aangenomen dat de reistijd invloed heeft gehad op de verdere aangroei van de deeltjes kan hierdoor verklaard worden waarom de deeltjes bij Harderbroek relatief groot zijn. De lange tijd tussen monsternamen en resultaat blijkt dan hiervoor ook een groot nadeel. Het gebruik van SEM-EDX kan nuttig zijn wanneer er informatie is gewenst over de samenstelling van de deeltjes, dit kan echter ook worden bereikt met de combinatie van TILVS-filtratie en chemische analyse. SEM-EDX is bovendien een vrij dure analysemethode.

Uit de tabel blijkt tevens dat de technieken met lightscattering als detectietechniek (Brookhaven, Nanosight en Malvern) redelijk vergelijkbare resultaten opleveren. De reden dat de Nanosight een wat lagere gemiddelde deeltjesgrootte geeft is dat met deze techniek de deeltjes apart worden gemeten. Bij de andere technieken hebben grotere deeltjes vanwege een hogere scattering veel invloed op het uiteindelijke resultaat. Bij de Mastersizer is de invloed van grote deeltjes in het WRK influent goed te zien, veroorzaakt door de intensieve scattering, dit resultaat wijkt dan ook fors af van de overige metingen. Slechts één resultaat, geproduceerd met de Malvern Zetasizer (effluent cascade), komt overeen met de metingen met de Pamas deeltjesteller. De overige resultaten met light-scattering liggen beduidend

<sup>4</sup> Bij metingen met een deeltjesteller ligt de waarde voor het hoogste aantal deeltjes meestal bij 1  $\mu\text{m}$ , wat ook de ondergrens is van deze deeltjesteller

lager. De in het algemeen lange analysetijd heeft bezinking van grotere deeltjes ( $> 1 \mu\text{m}$ ) tijdens de analyse als belangrijk nadeel. Het is bekend dat de lightscattering technieken vooral geschikt zijn voor analyses van hooggeconcentreerde monodipere oplossingen van deeltjes. Daarnaast bestaat de voorkeur voor een "schone" omgeving zodat voorbehandeling vrijwel onontkoombaar lijkt. Wanneer bij de drinkwaterbereiding dit benaderd wordt (bij membraanfiltratie, coagulatie, gebruik van poederkool, deeltjesvorming bij oxidatie), zijn deze technieken mogelijk toch geschikt. Het is echter de vraag of het gebruik hiervan niet meer vragen opwerpt dan beantwoordt. De apparatuur vergt een relatief hoge investering, met grote onderlinge verschillen in prijs.

Het blijft, ondanks het uitgevoerde onderzoek, lastig aan te geven of er goede technieken voorhanden zijn om deeltjes  $< 1 \mu\text{m}$  in drinkwater te karakteriseren. De meeste software die bij de technieken wordt geleverd gaat bovendien uit van een normale verdeling van de deeltjespopulatie. Het uiteindelijke resultaat wordt hierdoor beïnvloed. Er zijn in feite weinig technieken voorhanden waarmee de veronderstelling van normale verdelingen kan worden uitgeschakeld. Voorinformatie blijft hierbij van belang waarbij tevens door de leveranciers advies op maat dient te worden gegeven. De hoge investeringskosten zijn in het algemeen een belangrijk nadeel van apparaten die meer doen dan alleen deeltjes tellen en op grootte rangschikken. Hierbij zou apparatuur die niet als black box werkt de voorkeur moeten hebben vanwege het makkelijker kunnen verklaren van de geproduceerde resultaten.



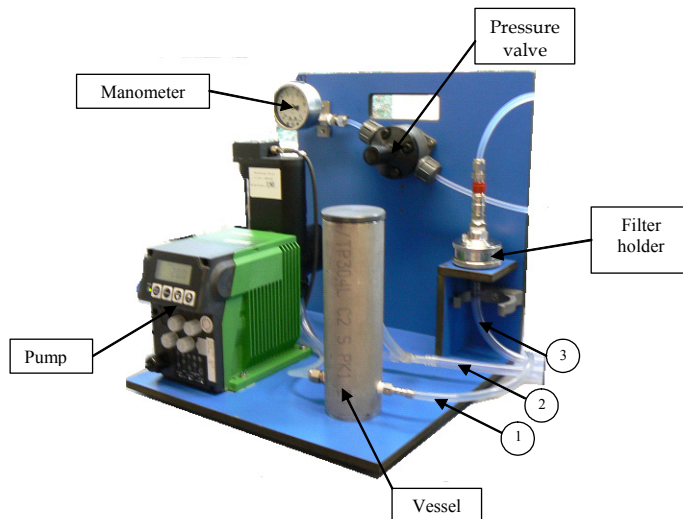
## 6 Bepaling van de massa en chemische samenstelling van deeltjes

Over het algemeen kan de massa en/of chemische samenstelling van de deeltjes niet direct worden gemeten omdat de concentratie in het water te laag is. Voor het bepalen van de massa en/of chemische samenstelling is het noodzakelijk de deeltjes vooraf af te vangen. Hiervoor zijn twee methoden beschikbaar die gebaseerd zijn op filtratie: TILVS (Time Integrated Large Volume Sampling) en Hemoflow. Na het concentreren is het niet meer zinvol de deeltjesgrootte te bepalen vanwege mogelijke samenklontering en/of verlies van deeltjes. Daarnaast kan verlies van deeltjes optreden doordat deeltjes na afvangen op het membraan blijven plakken en niet meer eraf te halen zijn, dit is bij Hemoflow een bekend probleem. De hoeveelheid die op het membraan blijft plakken hangt af van het type deeltje en water. Beide methoden zijn samengevat in onderstaande paragrafen. Voor beide technieken zijn protocollen beschikbaar (zie bijlage I). TILVS wordt vooral toegepast voor relatief kleine hoeveelheden water (20 tot 30 l). TILVS is hiermee een goede aanvulling op deeltjestelling waarmee de deeltjes in aantallen worden gemeten en in grootteklassen kunnen worden verdeeld [Siegiers et al., 2007]. Met Hemoflow kunnen aanzienlijk grotere volumes worden bemonsterd (tot enkele kubieke meters) en kan toegepast worden bij zeer lage concentraties deeltjes.

### 6.1 TILVS

Voor het bepalen van de massa van de deeltjes (en eventueel de chemische samenstelling) in water wordt een deelstroom over een filter geleid. Dit filter wordt voor en na de behandeling gedroogd en gewogen, eventueel gevolgd door destructie en chemische analyse.

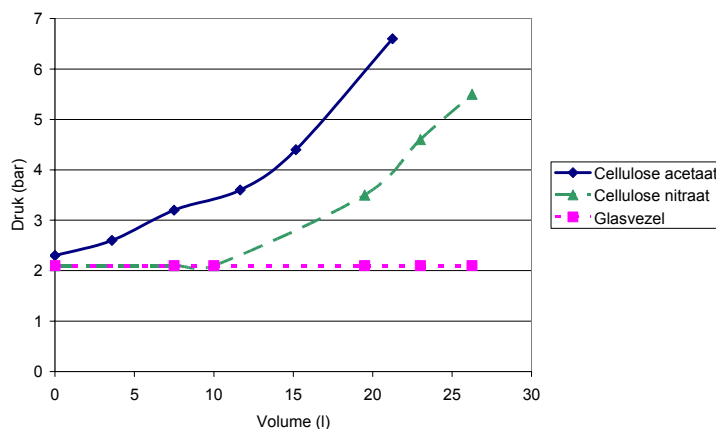
TILVS is ontworpen om over langere tijd een monster te kunnen nemen uit bijvoorbeeld het distributienet met een constant debiet. De in het verleden ontwikkelde MFI apparatuur voldeed niet aan de wens een constant debiet te kunnen handhaven. Vanwege de opbouw van een koeklaag op het filter, is een hogere druk noodzakelijk om hetzelfde debiet door het filter te handhaven. De TILVS maakt gebruik van een speciale pomp waarmee het mogelijk is het debiet constant te houden. In figuur 14 is een foto van de TILVS-opstelling gegeven.



Figuur 14: Foto van de TIVLS opstelling

De TIVLS kent zijn beperkingen, vanwege de maximale druk die de pomp kan leveren. Voor de werkelijke bemonstering dient daarom vastgesteld worden, afhankelijk van de gewenste tijd, welk maximaal debiet mogelijk is om zoveel mogelijk deeltjes te kunnen afvangen. Daarnaast heeft het type filtermateriaal invloed op de drukopbouw. Membraanfilters die gemaakt zijn van synthetisch materiaal (nitro cellulose of cellulose acetaat) zijn in het algemeen erg vlak en hiermee vindt snel opbouw plaats van een koeklaag waardoor de druk snel toeneemt. Door het gebruik van glasvezelfilters met een min of meer driedimensionale structuur, is een langere periode van bemonstering mogelijk omdat de druk minder snel toeneemt. Het kan echter soms voordelen hebben een plat filter te gebruiken wanneer bijvoorbeeld het gefiltreerde materiaal onder een microscoop bekeken of geanalyseerd moet worden.

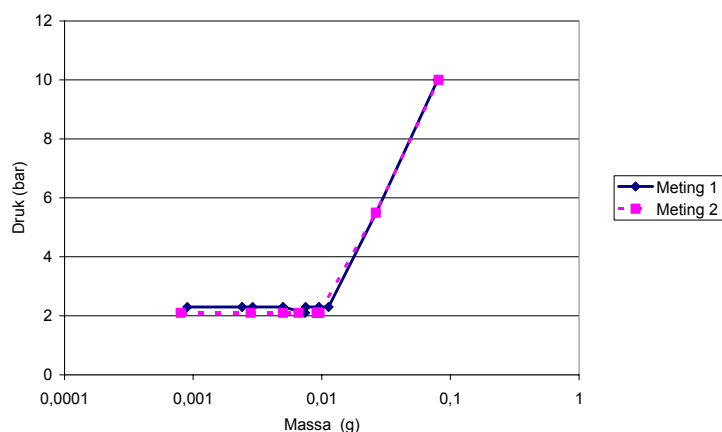
In figuur 15 zijn de verschillen tussen de drukopbouw weergegeven van de drie geteste membraanmaterialen.



Figuur 15: Verschillen in drukopbouw tussen glasvezelfilters, celluloseacetaat en cellulosenitraat membranen



Uit figuur 15 kan geconcludeerd worden dat glasvezelfilters geschikter zijn voor het nemen van monsters over een langere periode. Glasvezelfilters hebben ook een bepaalde massa waarboven de druk fors toe gaat nemen, dit is vastgesteld met drinkwater uit Nieuwegein, weergegeven in figuur 16. Deze massa kan per watertype verschillen. In figuur 16 zijn metingen weergegeven met twee verschillende TILVS opstellingen. Hieruit blijkt tevens de goede herhaalbaarheid van de meting.



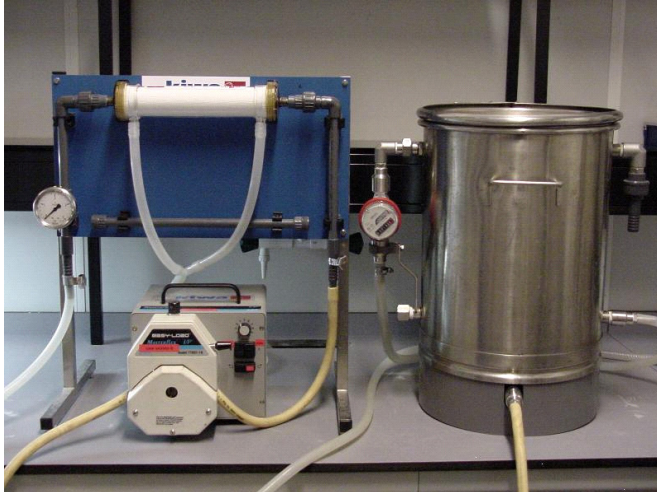
Figuur 16: Toename van de druk door toename van de massa op een glasvezelfilter

Het blijft dus van belang vooraf uit te zoeken door middel van een korte meting met de deeltjesteller of het betreffende watertype voor een lange periode met TILVS bemonsterd kan worden.

Bij de analyse van het filter met deeltjes (door destructie gevolgd door de analyse) dient tevens een blanco filter te worden geanalyseerd omdat de glasfilters zelf aanzienlijke hoeveelheden metalen bevatten.

## 6.2 Hemoflow

Hemoflow is de naam van een commercieel ultrafiltratie membraanfilter waarmee in ziekenhuizen rode bloedlichaampjes worden geconcentreerd. Het is echter ook mogelijk om met dit filter gesuspendeerde stoffen of bacteriën in water te concentreren (en hierdoor dus ook deeltjes). Hiervoor is door het Microbiologisch Laboratorium van Kiwa Water Research (LMB) een speciale opstelling ontwikkeld [Veenendaal en Brouwer, 2007], weergegeven in figuur 17.



*Figuur 17: Foto van de Hemoflow opstelling*

Door middel van een tank gekoppeld aan een slangenpomp wordt een hoeveelheid water over het membraan geleid. Het concentraat wordt teruggevoerd in de tank. Op deze manier kunnen tot enkele kubieke meters water worden behandeld. Hierna wordt het achterblijvende water en het concentraat in de tank over het membraan geleid. Het geconcentreerde water dat in het membraan zit wordt overgebracht in een fles, waarmee verdere analyses uitgevoerd kunnen worden.

Testen met Nieuwegeins drinkwater hebben uitgewezen dat bijna 20 % van de deeltjes achterblijft op het membraan. Het gebruik van deeltjestelling voor het concentraat is af te raden omdat te hoge concentraties tot onjuiste resultaten kunnen leiden. Kleine deeltjes worden dan aangezien voor grote deeltjes. Bij de bepaling van de massa en/of de chemische samenstelling dient rekening te worden gehouden met de achtergebleven hoeveelheid op het membraan.

## 7 Conclusies

Het doel van dit rapport is de mogelijke technieken voor het meten van deeltjes in drinkwaterzuivering samen te vatten. Hierbij worden de voor- en nadelen van de technieken aangegeven en wordt een indicatie gegeven van de aanschafprijs van de verschillende instrumenten. Met dit overzicht kan afhankelijk van de doelstelling van het onderzoek een keuze worden gemaakt uit de verschillende methoden. Een aantal conclusies is mede gebaseerd op eerder verschenen rapporten en literatuurgegevens.

Voor de meting van deeltjes  $> 1 \mu\text{m}$  in water zijn de volgende technieken beschikbaar:

- Deeltjestellers, relatief goedkope, on-line techniek, inzetbaar voor aantallen en deeltjesgrootteverdeling.
- TILVS, relatief goedkope, on-line filtratietechniek voor bepaling van de massa en chemische samenstelling van deeltjes.
- Microscopische technieken (zoals Brightwell), relatief dure, vooral off-line techniek inzetbaar voor aantallen, deeltjesgrootteverdeling en vormanalyse.
- Elektronenmicroscopische technieken met elementanalyse (na filtratie), relatief dure off-line techniek, inzetbaar voor deeltjesgrootteverdeling en bepaling chemische samenstelling.

Aanbevolen wordt in eerste instantie gebruik te maken van een gangbare techniek zoals een deeltjesteller. Voor aanvullende informatie, bijvoorbeeld voor de samenstelling of de vorm, kan gebruik worden gemaakt van TILVS of (elektronen)microscopische technieken.

Voor de meting van deeltjes  $< 1 \mu\text{m}$  in water zijn de volgende technieken beschikbaar:

- Light-scattering meetapparatuur, relatief dure (meestal off-line) techniek voor het direct meten in water van aantallen en deeltjesgrootteverdeling. Vooral geschikt voor hoge concentraties aan monodisperse oplossingen van deeltjes. Mogelijk kan verwijdering van grote deeltjes voorafgaand aan de meting noodzakelijk zijn omdat deze de meting verstoren. Voor drinkwateronderzoek wordt deze techniek minder geschikt geacht vanwege de relatief lage concentratie aan deeltjes en de benodigde voorbehandeling.
- Flow-field-flow-fractionation (FIFFF) meetapparatuur (op basis van de gegevens uit de literatuur) met light-scattering detectie, relatief dure off-line meting van concentratie en deeltjesgrootteverdeling van polydisperse oplossing van deeltjes. Deze techniek wordt regelmatig ingezet bij wateronderzoek en verdient nadere aandacht. Bij de detectie (light scattering) kan de concentratie van de deeltjes ook parten spelen.
- Voor het meten van de samenstelling van nanodeeltjes zijn vooral Atomic Force Microscopy (AFM) of electronenmicroscopie (SEM-EDX) geschikt. De nanodeeltjes dienen hiervoor wel op een geschikt

membraan te worden geconcentreerd, er kan niet direct in water worden gemeten. Daarnaast kan voorbehandeling noodzakelijk zijn om de relatief grote deeltjes te verwijderen.

Aanbevolen wordt op basis van het uit te voeren onderzoek te kiezen voor de meest geschikte techniek. Vooral voor deeltjes  $< 1 \mu\text{m}$  is het erg lastig hierin een goede keuze te maken. De Nanosight LM-10 in de groep van off-line light-scattering technieken wordt het minst als een black-box techniek gezien omdat de meting zichtbaar wordt gemaakt via een videofilm. Daarom wordt deze techniek als de meest geschikte aanbevolen. PWN heeft goede ervaringen met de PMS HSLIS M50e voor het regelmatig monitoren van ultrafiltraat op deeltjes tussen 50 nm en  $0,2 \mu\text{m}$ . Een schone matrix is hierbij echter noodzaak, dan kunnen ook relatief lage concentraties gemeten worden. Het grote nadeel van de meeste light-scattering apparatuur is de behoefte aan hoge concentraties aan deeltjes.

De FIFFF techniek mag worden gezien als veelbelovend voor het meten van deeltjes tot  $1 \mu\text{m}$ . Voor onderzoek naar nanodeeltjes met AFM of SEM-EDX dient eerst een geschikte concentreringstechniek gevonden te worden, bij voorkeur met een membraan.

Hemoflow en TILVS kunnen worden ingezet voor de bepaling van de massa en chemische samenstelling van de deeltjes. Hierbij dient te worden opgemerkt dat met de Hemoflow methode een aanzienlijk verlies van deeltjes kan optreden, daarnaast wordt afgeraden de geconcentreerde suspensie met een deeltjesteller te analyseren. Voor TILVS wordt aangeraden glasvezelfilters te gebruiken om snelle verstopping en koekfiltratie zoveel mogelijk te voorkomen.

## 8 Belang voor de bedrijfstak

De aanwezigheid van deeltjes in drinkwater kan aanleiding geven tot verminderde biologische stabiliteit of sedimentatie in het leidingnet. Opwerveling van het sediment kan leiden tot bruinwaterklachten. Deeltjes kunnen daarnaast esthetisch ongewenst zijn (troebeling) of kunnen zware metalen of bacteriën of virussen vervoeren en deze stoffen “beschermen” tegen verwijdering door een bepaalde zuiveringstap. Het is daarom van belang dat het uitgaande water van een pompstation zo min mogelijk deeltjes bevat.

Deeltjes kunnen verschillen in grootte, aantallen en samenstelling, daarnaast is het van belang te weten welke oorsprong de deeltjes hebben om maatregelen te kunnen treffen. Om deze gegevens te kunnen achterhalen zijn analysetechnieken nodig. Dit rapport geeft inzicht in de mogelijkheden, de onmogelijkheden en de kosten van de huidige toepasbare technieken. Hierdoor is het mogelijk geworden een keuze te maken tussen de verschillende technieken voor de meeste onderzoekstoepassingen of routinematige analyses.

Geadviseerd wordt voorzichtig te zijn met het aanschaffen of gebruiken van apparatuur die niet specifiek is ontwikkeld voor de meting van deeltjes in drinkwater. Door lage concentraties in het water is het vaak niet mogelijk dit soort technieken goed toe te passen. Het is beter eerst een gangbare techniek toe te passen, zoals deeltjestelling en/of filtratie, om een beeld te krijgen van de situatie. Daarna kan altijd nog een specialistische techniek worden toegepast om de onderzoeksvraag te beantwoorden. Voor het kunnen meten van nanodeeltjes dient eerst een geschikte concentreringstechniek te worden gevonden.

Voor het meten van het gedrag, grootteverdeling, aantallen, massa, volume en chemische samenstelling van deeltjes  $> 1 \mu\text{m}$  bij de zuivering wordt bij een aantal zuiveringsstations van drinkwaterbedrijven onderzoek uitgevoerd met deeltjestellers en TILVS (zie ook Siegers et al.; 2007). Dit onderzoek start in november 2007 en loopt door in 2008.



## 9 Literatuur

J. Brandt, H. Lecoanet, I. Koyuncu, M.R. Wiesner, S. Veerapaneni, J. Edwards-Brandt, G. Logsdon (2007): Characterization of Particles in Filter Effluents; AwwaRF/EPA rapport 91166.

G. Galjaard, J.A.M.H. Hofman (1993): Advies voor aanschaf van een deeltjesteller. Kiwa Water Research, SWO 93.349.

G. Galjaard, P. Buijs (1994): Mogelijkheden voor gebruik van deeltjestelling voor de meting van microkristallen. Kiwa Water Research, SWI 94.152.

J.C. Kruithof, P.C. Kamp, H.C. Folmer, M.M. Nederlof, S.C.J.M. van Hoof (2001): Development of a membrane integrity monitoring strategy for the UF/RO Heemskerk drinking water treatment plant. Water Science and Technology: Water Supply Vol 1 N0 5/6 pp 261-271.

J. Prins (2004): Bepaling van de geschiktheid van de Ankersmid CIS-100 deeltjesteller voor onderzoek met (drink)water. Kiwa Water Research, BTO 2004.061.

M. Raffin, K. Teunissen (2007): Particle fingerprint method development. Kiwa Water Research, BTO 2007.015.

M. Raffin, W.G. Siegers (2007): The use of the Brightwell Micro Flow Imaging™ particle analyzer with two water types. Kiwa Water Research (in bijlage II van dit rapport).

W.G. Siegers, M. Raffin, H. Leijssen, R. Vermeulen (2007): Nieuwe methode om deeltjesgedrag tijdens zuivering van drinkwater te bepalen. H<sub>2</sub>O-artikel ingediend in oktober 2007.

K. Teunissen (2007): Iron removal at groundwater pumping station Harderbroek. Kiwa Water Research/TU Delft, BTO 2007.016.

H.R. Veenendaal en A.J. Brouwer- Hanzens (2007): A method for the concentration of microbes in large volumes of water. Rapport Techneau, D.3.2.4, April 2007

J.H.G. Vreeburg (2007): Discolouration in drinking water systems: a particular approach; PhD-thesis, TU Delft.

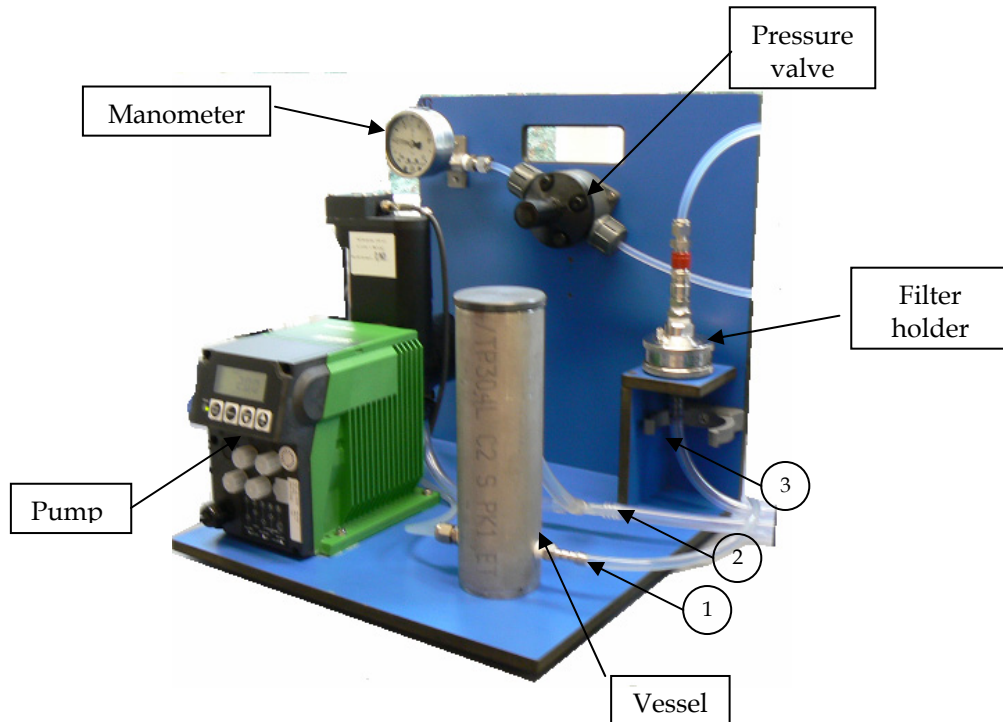
K.J. Wilkinson, J.R. Lead (2007): Environmental Colloids and Particles; Behaviour, Separation and Characterisation; IUPAC series on analytical and physical chemistry of environmental systems, Volume 10, John Wiley & Sons, Ltd.





# I Protocollen TILVS en Hemoflow

## Protocol voor het gebruik van TILVS



- ① Inlet
- ② Outlet for the overflow of the pump and of the vessel
- ③ Outlet of filtered water

The pump sucks water from the vessel. This vessel must be filled with water, otherwise it can damage the pump. After the pump the water passes a valve which keeps the pressure on the filter at about 2 bar. After filtration, the water goes to the outlet.

### Materials :

- TILVS
- Tubing
- Excicator with silicagel
- Filter
- A pincet

### Preparation of the experiment:

- Preparation of the filter :
  - ✓ Clean the filter with milliQ
  - ✓ Put the filter on a towel

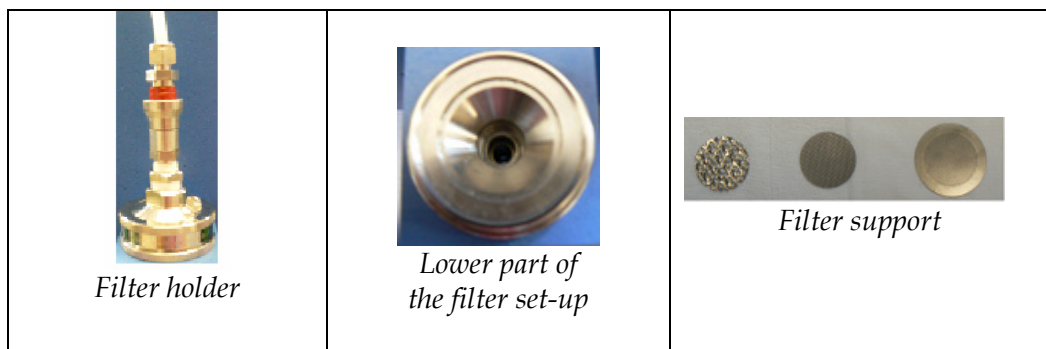
- ✓ Put the filter in the oven at 105 °C during 16 h.
- ✓ Put the filter in an exsicator during 15 minutes in order to cool down
- ✓ Weigh the filter with an analytical balance  $W_1$

➤ Cleaning of the set-up

- ✓ Use MilliQ water by filling the vessel.
- ✓ Rinse the set-up 15 minutes at 2 liters per hour

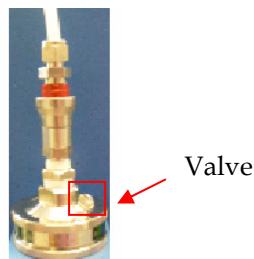
**The experiment:**

- ✓ Connect the inlet tubing to the raw water connection
- ✓ Put the outlet tubings in the sink
- ✓ Put a filter in the filter holder with a pincet

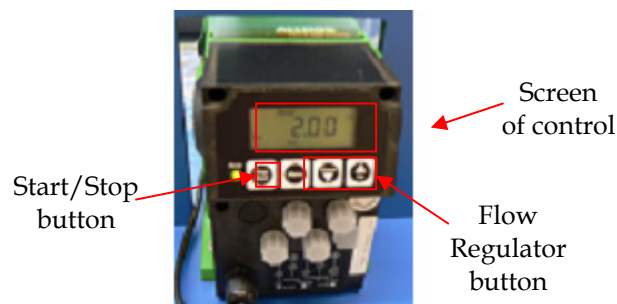


*Before to put the filter in the set-up, verify that all the supports are correctly put in the lower part. The pore size of the filter support must be bigger going down.*

- ✓ Close the setup
- ✓ Open the valve



- ✓ Plug in the pump
- ✓ Choose the flow of the pump that you want for your experiment (flow regulator button)



- ✓ Start the pump (Start/Stop button)
- ✓ Close the valve when all air is removed
- ✓ Stop the pump (Start/Stop button)
- ✓ Start the pump and the chronometer at the same time.
- ✓ Stop the pump when the experiment is finished (Start/Stop button)
- ✓ Open the set-up filter and remove the filter with a pincet
- ✓ Put the filter on a towel and then in an oven at 105 °C during 16 hours
- ✓ Put the filter in an exsicator during 15 minutes to cool down the filter
- ✓ Weigh the filter with an analytical balance W2
- ✓ The weight of the matter is the difference between W2 and W1

#### **Cleaning of the set-up**

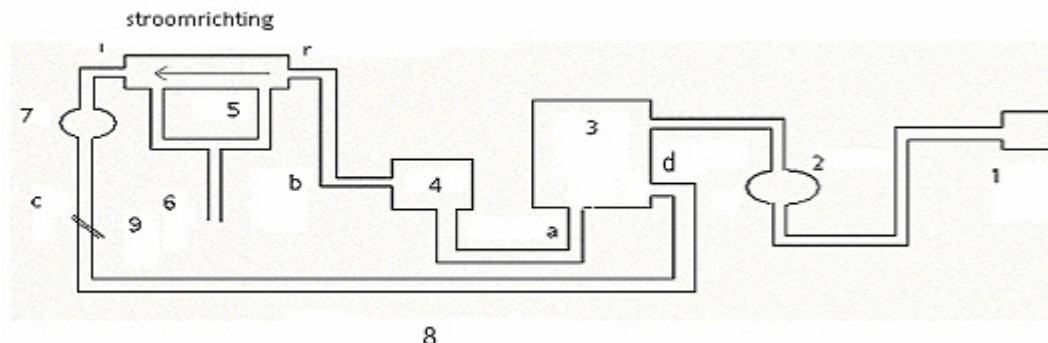
- ✓ Rinse with MilliQ water during 15 min at 2 liters per hour.
- ✓ If the filtered water is dirty, clean the set-up with 20 % nitric acid (v/v) during 15 min with a flow of 1 l/h.
- ✓ If not, clean the set up once a week with 20 % nitric acid.

#### **Analyses of the particles**

- ✓ The weight of the mass of the particles
- ✓ Total organic carbon
- ✓ ICP-MS (Ca, Fe, Mn, ...)

# Protocol voor het concentreren van water met behulp van het hemoflowfilter

De opstelling schematisch weergegeven



- |                   |                |                         |         |
|-------------------|----------------|-------------------------|---------|
| 1) monsterpunt    | 2) watermeter  | 3) vat met vlotter      | 4) pomp |
| 5) hemoflowfilter | 6) filtraat    | 7) drukmeter            |         |
| 8) retourslang    | 9) slangenklem | a, b, c en d) tappunten |         |

## Opbouw installatie

Sluit gewapende slang aan op het monsterpunt (1).

Sluit de ander kant van deze slang aan op de watermeter (2) van het vat (3).

Onderaan het vat zit een tappunt (a). Sluit op dit vat een steriele slang (masterflex 96400 -73) aan. Zet deze slang vast met een klem.

Leg de slang in de pompkop en sluit deze met de hendel

Sluit het uiteinde van deze slang met een klem aan op de opstelling voor het hemoflowfilter (5) tapunt b.

Verwijder de verpakking van het filter.

Plaats de twee verloopstukken op de uiteinden van het filter.

Plaats het filter met de verloopstukken in de opstelling en draai de connectors vast.

Aan de zijkant van het filterhuis zitten twee uitgangen voor het afvoeren van het filtraat.

Plaats op deze uitgangen steriele siliconen slangen zoals in tekening is weergegeven (6).

Sluit een steriele siliconenslang (8), met een klem, aan op het andere eind van de opstelling (c).

Plaats een slangenklem op deze slang (9).

Bevestig het uiteinde van deze slang op een slangenpilaar (d) op het vat met de vlotter (3), het concentraat kan zo in het vat terugstromen.

Noteer de watermeterstand.

## Concentreren van het watermonster.

Zet de kraan open. Het vat wordt nu gevuld met monster.

Zet de pomp aan. Het water van het monster moet van rechts (r) naar links over het filter (l) stromen. Is dit niet zo, verander dan de draairichting van de pomp.

Het water wordt nu door het filter geperst en terug gevoerd in het vat.

Door de slangenklem vast te draaien komt er druk op het filter te staan.  
Draai de slangenklem zo ver dicht dat de druk over het systeem ongeveer de 0,2 bar staat. Dit is af te lezen op de drukmeter (7).  
Meet de flow van het filtraat met een maatcilinder. De flow moet ongeveer 900 ml per minuut zijn. Is dit niet het geval dan moet de pomp sneller worden gezet. Let dan wel op de druk, deze mag niet boven 0,5 bar uitkomen.  
Let op de retourstroom ( $\pm 4$  liter/ minuut), er moet ruim water terugstromen naar het vat zodat de micro-organismen niet achter blijven op het filter maar worden gecontroleerd in het vat.  
Concentreer het desgewenste volume. Indien er 1000 liter moet worden geconcentreerd dan gebeurt dit overnacht (18,5 uur).

### **Na-concentreren van het gewenste monstervolume.**

Nadat het gewenste monstervolume geconcentreerd is, sluit dan de monsterkraan.  
Haal de deksel van het vat.  
Concentreer het monster zo ver dat het vat bijna leeg is. Spoel de wanden van het vat na met filtraat water.  
Concentreer verder totdat er alleen maar concentraat in de slangen en filter zit.  
Zet de pomp (4) uit.  
Koppel de retourslang (8) los van het vat.  
Breng het uiteinde van de retourslang in een steriele fles.  
Zet de pomp (4) aan, Het concentraat wordt nu opgevangen in de fles.  
Zet de pomp (4) uit als de retourslang leeg is.  
Haal de slangenklem (9) van de retourslang.  
Laat het uiteinde van de retourslang in de fles staan met het concentraat.  
Vul de spuitfles met het 500 ml filtraat water.  
Zet de pomp uit.  
Spoel de wanden schoon met het al water uit de spuitfles.  
Zet de pomp aan. Het filter wordt nu gespoeld. Het spoelwater wordt opgevangen in de fles met het concentraat.  
Zet de pomp uit als de retourslang helemaal leeg is.  
Vervoer het geconcentreerde monster op ijs naar het lab.  
Koppel alle slangen na het vat los en neem deze mee naar het lab zodat ze kunnen worden gesteriliseerd.

### **Reinigen opstelling.**

Maak de opstelling, na gebruik, op de volgende manier schoon.  
Sluit een slang aan tussen het vat en de opstelling.  
Plaats op de plek waar het filter zat het verloopstuk.  
Vul het vat met heet water, van minimaal 60°C en maximaal 80°C, en pomp dit door de opstelling zonder filter. Het hete water uit de retourslang wordt meteen afgevoerd.  
Minimaal moet er 100 liter heet water door het vat en de opstelling gestroomd zijn.  
Laat het vat en de opstelling goed aan de lucht drogen.



## II Rapport Brightwell metingen

### Introduction

In order to compare different analyzing particle technologies, Brightwell Technologies Inc. company was invited by Vitens, Waternet and Kiwa Water Research to present the DPA4100 Particle Analyzer. The goal of this presentation was to compare the Brightwell particle analyzer with traditional particle counting. It is expected that with this particle analyzer the particle in water can be studied more thoroughly. However, one has to be sure that the benefits are worth the investment. Also needs to be decided if a more extensive measuring period is worth trying before buying eventually this equipment. This study is performed within the BTO research of classical treatment.

The measurements were performed the 25<sup>th</sup> and the 26<sup>th</sup> of January 2007 by Dave Thomas of Brightwell Technologies Inc., Canada, and Tony Wharton of Christison Particle Technologies Limited, United Kingdom. The measurements were used to evaluate the possibilities of the DPA4100 MFI particle analyzer. The measurements of the 25<sup>th</sup> January 2007 were performed at the water treatment of Harderbroek (Vitens, Zeewolde). The measurement of the 26<sup>th</sup> January 2007 were performed at the water treatment of Leiduin (Waternet, Amsterdam).

### The DPA4100 MFI™ Particle analyzer

#### *Presentation of the technology*

The Brightwell DPA4100 MFI particle analyzer utilizes flow microscopy technology to analyze particles and is developed for measurements in drinking water and waste water. The instrument is able to measure particle size, concentration, shape and intensity of the particles instantly.

MFI technology integrates the capabilities of digital microscopy, microfluidics and image processing into a single instrument for automatic analysis of suspended particulates. The instrument operates by capturing images of particles suspended in a flowing fluid. Patented optics and software ensure that all particles within the volumetric measurement zone (1760x1400µm for low magnification and 620x500 µm for high magnification) are detected and accurately measured. In comparison with conventional particle counter this technique presents pictures of particles while particle counting is more or less a black box technique (not exactly knowing what is been measured).

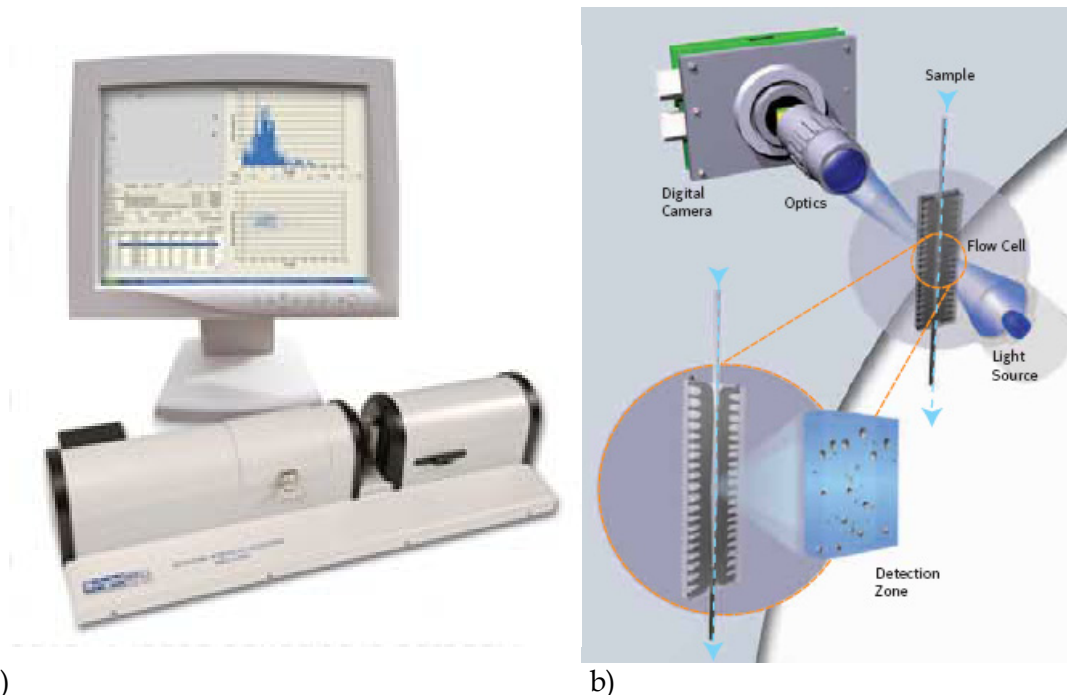


Figure 1: a) DPA4100 MFI instrument, b) Process of the detection of particles with MFI technology

Possibilities of the instrument (given by Brightwell)

- ⇒ Size range :
  - Low magnification (5x): 2,25 to 400  $\mu\text{m}$
  - High magnification(14x): 0,75 to 100  $\mu\text{m}$
- ⇒ Maximum concentration:
  - Low magnification: 275.000#/ml for 2,5  $\mu\text{m}$
  - High magnification: 800.000#/ml for 2,5  $\mu\text{m}$
- ⇒ Sampling conditions
  - Minimum volume: 0,5 ml
  - Maximum run time: 25 hours
  - Batch or on-line analyses
- ⇒ 2 modes of analyses
  - Standard mode: Images has a time stamp applied to it.
  - Time Resolved Sampling mode: Time stamping is not done by default because doing this slows down the analysis time significantly.
- ⇒ Measured parameters
  - Size (ECD)
  - Area (pxl)
  - Perimeter (pxl)
  - Circularity (0-1)
  - Transparency
  - Maximum Ferret's diameter



⇒ Software output:

- Selective image storage (based on particle size or time elapsed)

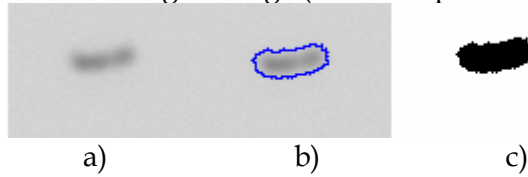


Figure 2: a) Grayscale, b) Possibility to apply color on grayscale image giving the range size of the particles, c) Binary scale

- Real-time display of suspended particles: Captured image are analyzed in real-time for particle size and concentration. Particle images are displayed in real time as sample analysis occurs

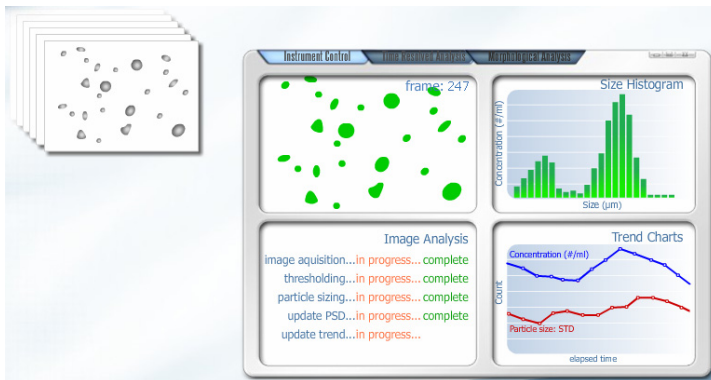


Figure 3: Real-time display of suspended particles

- Morphological parameter histograms and scatter plots accompanied by the parameter table

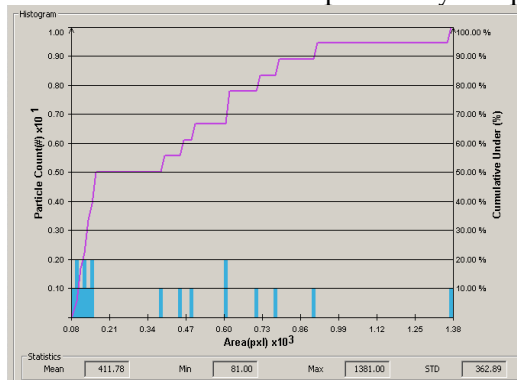


Figure 4: Histograms chart with the cumulative graph

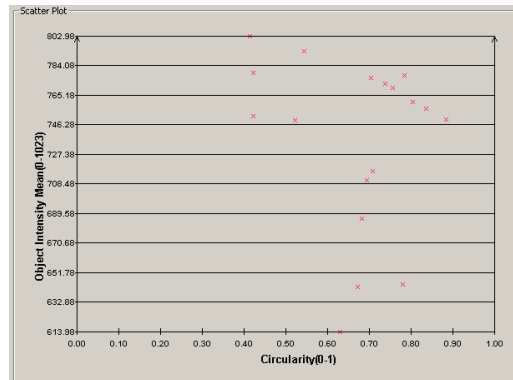


Figure 5: Scatter plots graph

- Size distribution trend chart (available only if the analysis is performed under Time Resolved Sampling Mode)
- Size distribution chart.

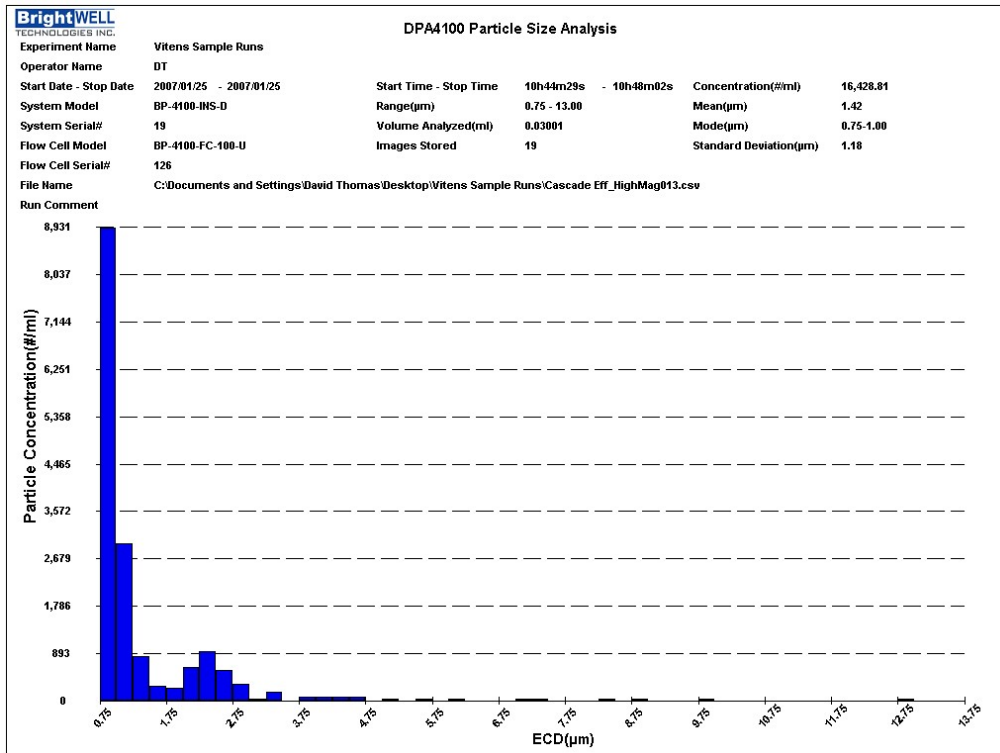


Figure 6: Size distribution graph

*Explanation of the different parameters*

For each experiment, the concentration of particles per ml as a function of the size range or as a function of the location and different parameters is given by the DPA4100 particle analyzer.

While the concentration of particles are also given by a conventional particle counter, the parameters like area, perimeter, circularity and transparency however give new information.

The aim of this paragraph is to explain the use of this ewtra parameters and the use of the interpretation of the given results.

## TECHNICAL NOTE

### MFI™ Morphological Analysis Overview

#### *"A brief description of available morphological parameters and their operation"*

The Shape Analysis module of the MFI™ software platform allows users to post-process images stored using the basic image capture and selective image capture features during sample analysis. The Shape Analysis module also allows users to review particle parameters in tabular, histogram and scatter-plot form with quick retrieval of particle statistics of interest using powerful sorting and filtering capabilities. All data generated by the module can be exported for analysis to 3<sup>rd</sup> party software.

#### What parameters are supported in the shape analysis module?

The following list outlines the parameters that are available in the Shape Analysis module. In addition, the module allows users to select a different threshold than the factory calibrated threshold prior to processing the desired shape parameters. This feature allows the user to determine the boundary of the particle based on intensity levels to suit the specific application.

Parameter	Units	Description
Particle #	No units	The unique particle ID reference number
Image #	No units	The unique image ID reference number containing the particle of interest
File name	No units	The filename where the image is stored containing the particle of interest
Area	Pixels	The total number of pixels representing the particle
ECD	Microns	The diameter of a circle occupying the same area as the particle
Intensity Mean	Intensity (0-1023)	The average intensity of all pixels representing the particle
Intensity STD	Intensity (0-1023)	The standard deviation of intensity of all pixels representing the particle
Intensity Maximum	Intensity (0-1023)	The maximum intensity of all pixels representing the particle
Intensity Minimum	Intensity (0-1023)	The minimum intensity of all pixels representing the particle
Perimeter	Pixels	The total number of perimeter pixels around the objects perimeter
Circularity	No units (0-1)	The circumference of an equivalent area circle divided by the actual perimeter of the particle
Maximum Feret Diameter	Microns	The longest dimension of the particle in microns independent of the particle's angular rotation

#### What can I do with the shape analysis module?

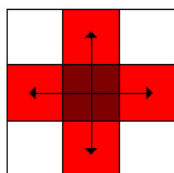
The shape analysis module was designed as a tool to allow users to filter through large amounts of image data. The following is a short list of just some of the tasks that can be performed with the module.

- Isolate sub-populations of interest
- Study rare events
- Isolate and determine the source of contamination
- Analyze time-varying changes in samples
- Differentiate particle absorption characteristics
- Generate reports
- Export data for further analysis

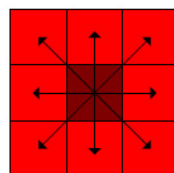
## TECHNICAL NOTE

### What is pixel connectivity?

Pixel connectivity is a term used to describe the rules for determining if two pixels are connected. There are two pixel connectivity methods commonly used for two dimensional image analyses. They are referred to as 4-connected and 8-connected methods.



**4-connected**  
Pixels are connected  
if **edges** touch



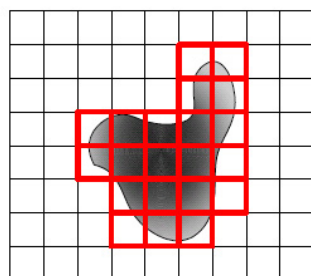
**8-connected**  
Pixels are connected  
if **edges or corners** touch

The MFI™ software platform uses a combination of these two pixel connectivity methods depending on the particular shape parameter being calculated.

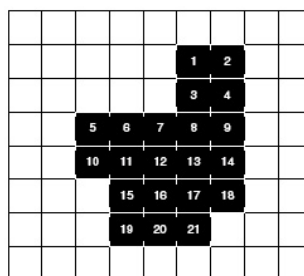
### How are the various parameters calculated?

#### Area

The area of an object is expressed in pixels and represents the total number of pixels that have been activated when detecting the particle as can be seen in the figure below.



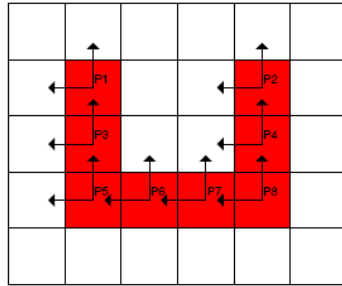
Grayscale



Binary

## TECHNICAL NOTE

An area classification routine is used to determine which pixels belong to a specific particle. This algorithm works by scanning pixel by pixel from the top left to the bottom right corners of the image. During this scan, the software analyzes each pixel above and to the left of the current pixel to determine if the pixel belongs to an existing particle or whether it is a new particle. The area classification algorithm uses a 4-connected pixel connectivity method. A visual representation of this algorithm can be seen below.



### Algorithm Steps

P->Pixel O->Object

#### Row 1, Pixel 1

P1 -> O1

#### Row 1, Pixel 2

P1 -> O1

P2 -> O2

#### Row 2, Pixel 3

P1,P3 -> O1

P2 -> O2

#### Row 2, Pixel 4

P1,P3 -> O1

P2,P4 -> O2

#### Row 3, Pixel 5

P1,P3,P5 -> O1

P2,P4 -> O2

#### Row 3, Pixel 6

P1,P3,P5, P6 -> O1

P2,P4 -> O2

#### Row 3, Pixel 7

P1,P3,P5,P6,P7 -> O1

P2,P4 -> O2

#### Row 3, Pixel 8

P1,P3,P5,P6,P7,P8 -> O1

### ECD

The equivalent circular diameter of an object is expressed in microns and represents the diameter of a sphere that occupies the same two dimensional surface area as the particle. The MFI™ product platform converts the area of an object into an ECD value using proprietary conversion techniques to avoid the error inherent with performing direct calculations based on field of view dimensions. The conversion techniques are based on a mapping of the entire instrument size range using NIST traceable polystyrene beads. Although the conversion is based on polystyrene beads, the unique operation of the MFI™ product platform will guarantee the results obtained from the instrument are insensitive to the particle material properties. Therefore, the instrument does not require calibration against specific sample types for proper operation.

### Intensity

The intensity parameters of an object are expressed in illumination intensity levels. The number of levels available is directly related to the bit depth of the camera sensor used in the imaging sub-system. In the case of the DPA4100, a 10 bit sensor is used which provides 1023 levels of intensity resolution. Due to the automatic and stable control of the illumination source, the intensity levels can be used as a relative metric for comparing particle absorption characteristics. The particle intensity parameters are measured by cycling through each pixel in each object and calculating the parameters as outlined below.

## TECHNICAL NOTE

Intensity Mean 
$$\bar{I} = \frac{\sum_i^N I_i}{N}$$

Intensity STD 
$$I_{STD} = \sqrt{\frac{\sum_i^N (\bar{I} - I_i)^2}{(N - 1)}}$$

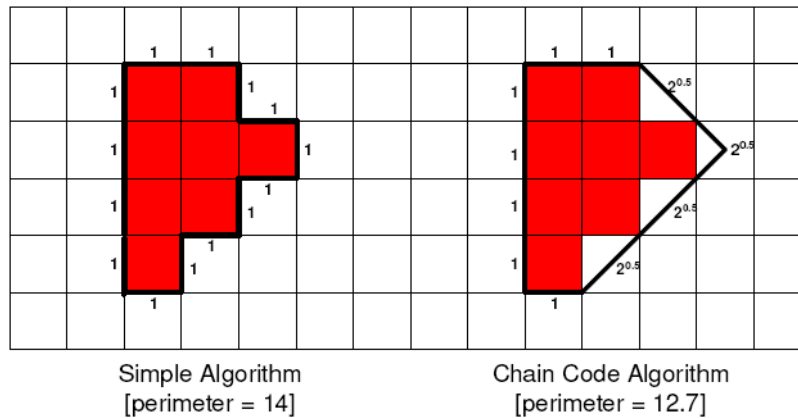
Intensity Maximum Maximum value of all pixels

Intensity Minimum Minimum value of all pixels

Where "i" represents each pixel in the object and "N" represents the total number of pixels analyzed in each object.

### Perimeter

The perimeter of an object is expressed in pixels and represents the total number of pixels around the boundary of the object. The algorithm uses an 8-connected pixel connectivity method to calculate the perimeter of the object. In order to avoid significant over-estimation of the perimeter length, the algorithm uses a chain code algorithm which estimates 8-connected corners as the diagonal of a pixel rather than counting 2 complete pixel edges as seen in some simpler algorithms. The difference between a simple perimeter algorithm and the chain code method implemented in the MFI™ software can be seen in the figure below.



## TECHNICAL NOTE

An outline of the perimeter algorithm would consist of the following steps.

1. Cycle through each pixel in the object until a perimeter pixel is found
2. Cycle through every perimeter pixel on the object counting 1 for each 4-connected adjacent pixel and  $\sqrt{2}$  for each 8-connected corner adjacent pixel
3. Calculate the total perimeter length by adding up the values obtained for each pixel in step #2

### Circularity

The circularity of an object is expressed as a value between zero and one (unit-less) and represents the ratio of the circumference of an equivalent area circle over the measured perimeter. This calculation is based on the perimeter value explained above. The following outlines the calculation of circularity in the MFI™ software.

$$\text{Circularity} = \frac{2 * \sqrt{\pi * \text{Area}}}{\text{Perimeter}}$$

Where "**Area**" represents object area in pixels and "**Perimeter**" represents the perimeter in pixels.

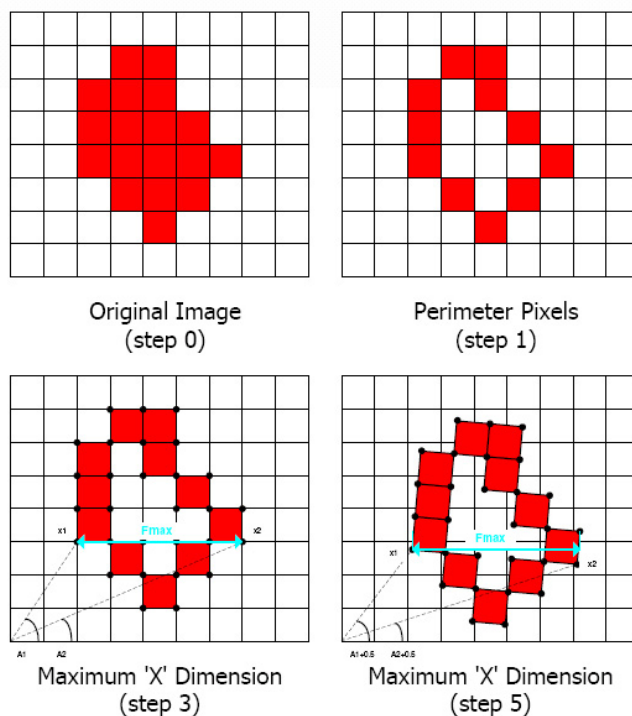
### Maximum Feret Diameter

The maximum Feret diameter is expressed in microns and represents the longest dimension of the particle independent of its angular rotation at the time the image was captured. The maximum Feret diameter is determined by rotating the object through 180 degrees in 0.5 degree increments. At each step of the rotation, the width of the particle (in pixels) is measured by taking the longest dimension between all corners of all perimeter pixels in the X dimension. An outline of the algorithm can be stated as follows.

1. Define the perimeter pixels of the object
2. Determine the X (horizontal) and Y (vertical) coordinates in pixels of each corner of each pixel on the perimeter
3. Determine the maximum X dimension (Fmax) in pixels of the object at the particular rotational angle by finding the largest X distance between all corners of all perimeter pixels
4. Update the Feret diameter statistics
5. Rotate the object by 0.5 degrees by calculating new coordinates for each corner of every pixel in the perimeter
6. Repeat steps 3 through 5 until the object has been rotated 180 degrees
7. Calculate the final maximum Feret length of the object

A graphical representation of this algorithm can be seen in the figure below. Once the longest dimension (in pixels) over all angular rotations has been determined, this value is converted to microns using proprietary conversion techniques to avoid the error inherent with performing direct calculations based on field of view dimensions.

## TECHNICAL NOTE



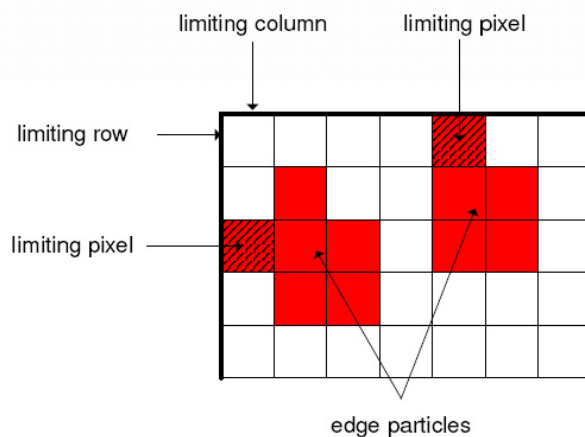
The conversion techniques are based on a mapping of the entire instrument size range using NIST traceable polystyrene beads. Although the conversion is based on polystyrene beads, the unique operation of the MFI™ product platform will guarantee the results obtained from the instrument are insensitive to the particle material properties. Therefore, the instrument does not require calibration against specific sample types for proper operation.

### What are edge particles and how are they handled?

Edge particles are particles which come in contact with the borders of the image frame. Since the portion of the particle outside the image frame is unknown, it is impossible to know the exact size of the particle. The MFI™ software allows the user to select whether they want to exclude the edge particles detected during a test. A graphical representation of edge particles can be seen in the figure below.



## TECHNICAL NOTE



Users who are more concerned with detecting rare events rather than the exact size of particle should include edge particles. Users who require accurate sizing statistics should exclude the edge particles. If rare events are of interest and the user would like to have accurate statistics, the user should exclude edge particles and extend the duration of the test to overcome low particle statistics.

---

### Brightwell Technologies Inc.

195 Stafford Road West  
Ottawa, Ontario  
Canada  
Tel: +1 613-829-2772  
Fax: +1 613-829-4921

[www.brightwelltech.com](http://www.brightwelltech.com)

## Results

The following paragraphs report the results of the measurements at Harderbroek and Leiduin.

### *Use of the instrument and software*

During the two days of measuring, all measurements were performed without problems. The equipment seems to be user-friendly. The DPA4100 only needs to be connected to the computer with the software and to be turned on. The connection with the computer is established when the user opens the software. The equipment needs about 30 minutes to warm up.

To perform the analysis, the user needs to put the aspiration tubing in the sample and start the measurement. Different parameters like the analyzed volume, the flow of the water in the analyzed cell, the range size, low or high magnification need to be chosen prior to the measurement.

To measure a sample, two modes of sampling are available: standard or time resolved sampling mode. During the two days of measuring, only the standard mode was used. Because of this, it is not possible to compare the two modes in this study. Both modes allow performing a shape analysis given by the parameter table. However, to obtain a trend chart, it is necessary to use the time resolved sampling mode.

One measurement takes about 10 minutes. For on-line measurements, 25 hours is the maximum available time. The analysis can be stopped any time. When the analysis is finished, the concentration of particles per ml is given immediately. About 15 minutes per sample is needed to obtain the size distribution chart and the parameter table to complete the analysis. Data of the size distribution chart are immediately stored in an Excel sheet and the software allows a direct access to the picture by using picture software like Irfanview. An imaging sample summary is given directly by the software to know at which moment of the analysis the picture is taken. The time needed to analyze the data depends on what the user wants. For instance, for a simple analysis (see results below) 30 minutes per sample is needed.

#### *Harderbroek results*

Harderbroek pump station is a drinking water treatment plant with a groundwater resource. The measurements were performed with the ground water, cascade effluent, filter influent and filter effluent.

In Harderbroek water, the particles contain iron and manganese oxides which are formed during the aeration step (cascade aeration).

#### *Concentration of particles*

*Table 1: Concentration of particles per ml as function of the size range*

In Table 1 and Figure 7 and 8, the concentration of particles per ml are expressed as function of the size range and the location.

	Raw water	Cascade	Filter influent	Filter effluent
Number of particles per ml > 0.75 $\mu\text{m}$	467	13296	8631	6954
Number of particles per ml > 2 $\mu\text{m}$	83	2810	1411	555
Number of particles per ml > 5 $\mu\text{m}$	50	144	67	22
Number of particles per ml > 10 $\mu\text{m}$	33	44	0	11
Total per ml	633	16296	10108	7542

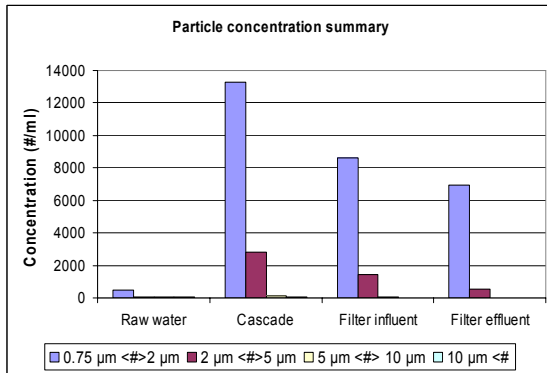


Figure 7: Particle concentration summary

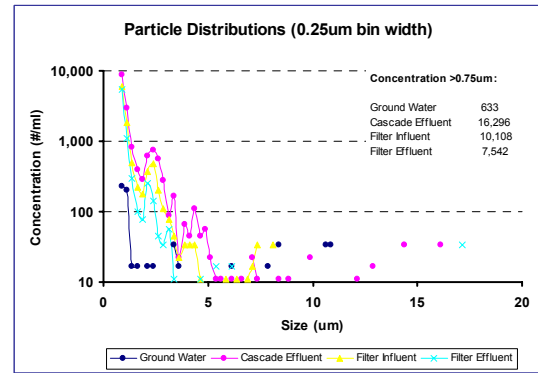


Figure 8: Particle size distribution

The results show comparable trends which were found with traditional particle counters. The concentration found with the Brightwell however is about 10 times higher. This can possibly be explained by missing less particles with this technique. Because the samples were taken randomly it is difficult to draw any conclusions. For a good investigation of the treatments in Harderbroek, the sampling should be done more often and planned with known events.

#### Parameters of the particles

For each parameter as a function of the diameter, a curve is plotted. An example of this graph of cascade effluent is given in Figure 9. The units of the y-axis are given in the legend of the graph.

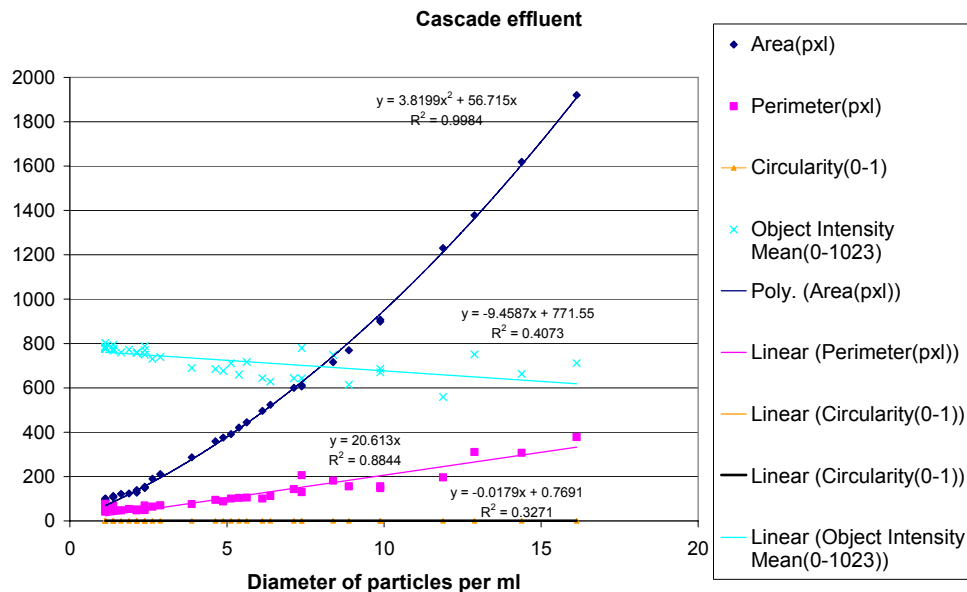


Figure 9: Example of the graph parameter as a function of the diameter

From the parameter table given by the software, the average of each parameter can be calculated. These averages are given in Table 2.

Table 2: Average of each parameter as a function of the rang size

Size range	Parameter	Raw water	Cascade	Filter influent
------------	-----------	-----------	---------	-----------------

0.75<#>2	Size	1.17 ± 0.14	1.30 ± 0.25	1.16 ± 0.09
	Area	95.75 ± 9.31	101.67 ± 13.75	91.38 ± 10.78
	Perimeter	44.62 ± 2.84	52.71 ± 10.73	44.05 ± 7.35
	Circularity	0.775 ± 0.056	0.698 ± 0.126	0.783 ± 0.105
	Transparency	686 ± 230	780 ± 11	782 ± 5
2<#>5	Size	2.98 ± 0.68	3.03 ± 1.04	2.52 ± 0.40
	Area	203 ± 53.71	214 ± 93	164 ± 40
	Perimeter	61.98 ± 10.55	66.93 ± 16.13	70.29 ± 36.71
	Circularity	0.814 ± 0.033	0.770 ± 0.072	0.709 ± 0.158
	Transparency	626 ± 249	734 ± 38	759 ± 20
5<#>10	Size	7.55 ± 1.23	7.30 ± 1.66	6.96 ± 0.78
	Area	639 ± 123	615 ± 176	577 ± 75
	Perimeter	130.6 ± 14.3	137 ± 34	131 ± 16
	Circularity	0.687 ± 0.055	0.654 ± 0.010	0.655 ± 0.058
	Transparency	328 ± 245	679 ± 51	704 ± 48
>10	Size	10.76 ± 0.18	13.82 ± 1.85	N/A
	Area	1053 ± 25	1537 ± 302	N/A
	Perimeter	172.7 ± 2.1	298 ± 75	N/A
	Circularity	0.670 ± 0.014	0.670 ± 0.014	N/A
	Transparency	584 ± 31	671 ± 83	N/A
<b>Total</b>	Size	3.32 ± 3.27	4.97 ± 4.12	3.27 ± 2.50
	Area	281 ± 314	445 ± 4.58	254 ± 216
	Perimeter	72 ± 44	109 ± 81	78 ± 43
	Circularity	0.762 ± 0.067	0.680 ± 0.129	0.721 ± 0.123
	Transparency	614 ± 245	724 ± 61	752 ± 42

According to the values for transparency and circularity it seems that the particles found have the same origin, probably iron and manganese oxides. Because no data of reference materials are known yet, this assumption can not be verified.

#### *Leiduin*

Leiduin is also a drinking water production plant. The water resource is surface water from the Lekkanaal in Nieuwegein. After coagulation and sedimentation pre-treatment and rapid sand filtration, the water is transported to the dunes near Leiduin.

In Leiduin, the water is treated by cascade aeration, rapid filtration, ozonation, softening, activated carbon filtration and slow sand filtration. The particles are expected to be mainly organic like algae, bacteria...and inorganic particles like silicates.

#### *Concentration of particles*

In Table 3 and Figure 10 and 11, the concentration of particle per ml are expressed as function of the size range and the location.

*Table 3: Concentration of particles per ml as a function of the size range*

	Raw water	Rapid SF Effluent	Softener influent	Softener effluent	Filter influent	Filter effluent	Filter effluent (concentrated)
Number of particles per ml >	140295	18961	6315	19445	1422	-	10226

0.75 µm							
Number of particles per ml > 2 µm	41233	1466	1716	3616	655	719	4156
Number of particles per ml > 5 µm	6376	233	350	283	189	85	823
Number of particles per ml > 10 µm	955	0	50	17	67	22	175
Total per ml	140295	18961	6315	19445	1422	719	10226

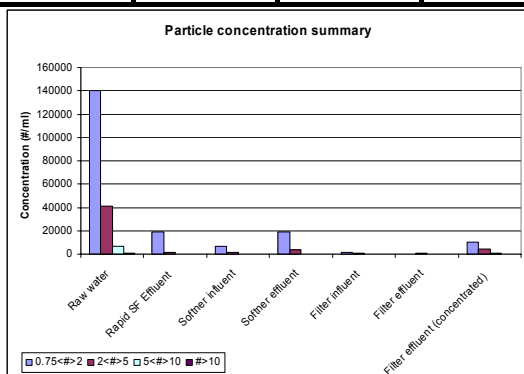


Figure 10: Particle concentration summary

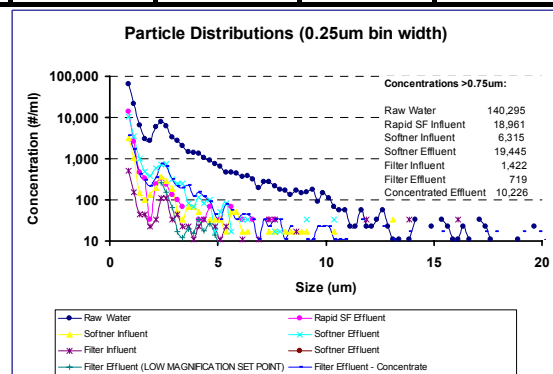


Figure 11: Particle size distribution

Because there are no particle counter measurements available from Leiduin it is not possible to judge the found results. Also in this case a more intensive study with well planned sample taking should give a better view on the treatment of Leiduin.

#### Parameters of the particles

For each parameter as a function of the diameter, the curves are plotted. An example of this graph of Rapid sand filtration is given in Figure 12.

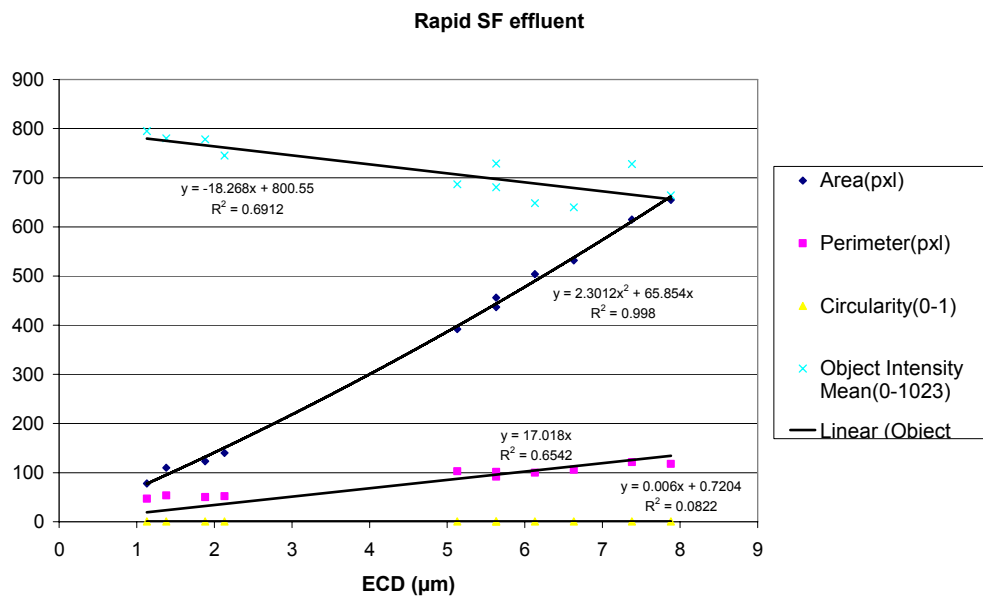


Figure 12: Example of the graph parameter as a function of the diameter

From the parameter table given by the software, the average of each parameter is calculated. These averages are given in Table 4.

Table 4: Average of each parameter as a function of the range size

Size range	Parameter	Raw water	Rapid SF effluent	Softener influent	Softener effluent	Filter influent	Filter effluent	Filter effluent (concentrated)
<b>0.75&lt;#&gt;2</b>	Size	1.28 ± 0.24	1.46 ± 0.38	1.13 ± 0.00	1.26 ± 0.23	1.17 ± 0.10	N/A	1.33 ± 0.24
	Area	100 ± 14	104 ± 23	88.33 ± 7.51	97.58 ± 15.51	97.17 ± 11.85	N/A	101 ± 16
	Perimeter	50.5 ± 6.8	50.3 ± 3.5	46.45 ± 4.43	46.68 ± 4.49	49.91 ± 7.03	N/A	51.89 ± 8.58
	Circularity	0.711 ± 0.079	0.713 ± 0.059	0.720 ± 0.087	0.752 ± 0.063	0.712 ± 0.108	N/A	0.697 ± 0.081
	Transparency	785 ± 8	784 ± 9	790 ± 7	781 ± 9	782 ± 11	N/A	787 ± 7
<b>2&lt;#&gt;5</b>	Size	2.91 ± 0.24	2.13	3.41 ± 1.11	2.91 ± 0.87	3.18 ± 0.76	2.87 ± 0.65	2.96 ± 0.79
	Area	202 ± 63	140	67.44 ± 39.23	203 ± 78	226 ± 69	44.32 ± 15.50	205 ± 70
	Perimeter	70.8 ± 12.7	52.11	43.11 ± 8.27	68.28 ± 15.21	69.39 ± 15.11	28.63 ± 4.80	73.06 ± 16.99
	Circularity	0.710 ± 0.078	0.8	0.650 ± 0.087	0.733 ± 0.042	0.771 ± 0.059	0.813 ± 0.059	0.701 ± 0.093
	Transparency	759 ± 23	745	800 ± 17	754 ± 17	730 ± 25	427 ± 288	757 ± 25
<b>5&lt;#&gt;10</b>	Size	6.60 ± 1.44	6.34 ± 1.00	6.93 ± 1.49	6.19 ± 1.17	6.81 ± 1.14	6.62 ± 1.46	6.90 ± 1.47
	Area	554 ± 148	526 ± 95	407 ± 261	500 ± 115	563 ± 114	115 ± 28	572 ± 152
	Perimeter	121 ± 27	107 ± 10	101 ± 41	112 ± 17	122 ± 23	46.87 ± 7.96	128 ± 29
	Circularity	0.688 ± 0.064	0.760 ± 0.049	0.675 ± 0.083	0.707 ± 0.061	0.695 ± 0.072	0.813 ± 0.056	0.669 ± 0.080
	Transparency	705 ± 36	675 ± 35	739 ± 50	692 ± 33	674 ± 12	348 ± 254	703 ± 40
<b>&gt;10</b>	Size	14.17 ± 4.00	N/A	29.47 ± 25.17	10.38	18.88 ± 8.83	20.70 ± 17.37	16.95 ± 9.81
	Area	1640 ± 743	N/A	1181 ± 1728	982	2711 ± 2043	640 ± 1054	2420 ± 2845
	Perimeter	240 ± 85	N/A	189 ± 137	138.95	401 ± 271	136 ± 157	311 ± 158
	Circularity	0.611 ± 0.091	N/A	0.598 ± 0.096	0.8	0.490 ± 0.114	0.694 ± 0.133	0.545 ± 0.099
	Transparency	638 ± 62	N/A	703 ± 77	598.69	635 ± 64	328 ± 235	675 ± 84
<b>Total</b>	Size	3.26 ± 3.41	4.63 ± 2.51	12.03 ± 11.81	3.99 ± 2.60	6.88 ± 7.08	8.84 ± 12.03	7.31 ± 7.48
	Area	278 ± 420	367 ± 216	522 ± 638	318 ± 230	766 ± 1247	231 ± 618	834 ± 1624
	Perimeter	77 ± 52	86 ± 29	108 ± 65	82 ± 34	144 ± 166	63.5 ± 95.4	144 ± 124
	Circularity	0.702 ± 0.082	0.748 ± 0.053	0.651 ± 0.308	0.729 ± 0.060	0.684 ± 0.127	0.779 ± 0.101	0.652 ± 1.24
	Transparency	758 ± 46	716 ± 55	747 ± 387	732 ± 52	703 ± 59	381 ± 268	725 ± 64

In case of the range size of 2 to 5  $\mu\text{m}$  for Rapid SF and of the range size of  $>10$ , the standard deviation could not be calculated, only one measurement was performed for these size range.

According to the transparency and circularity only the values for the filter effluent differ from the rest. Because there are no values for reference materials available, the results cannot be explained yet. The pictures of the samples are not studied, probably giving more detailed information.

#### *Comparison DPA4100/Particle counter*

A comparison is made between the DPA4100 and the Waterviewer of PAMAS in Table 5.

*Table 5: Comparison between the DPA4100 and the PAMAS Waterviewer*

	DPA4100	PAMAS Waterviewer
Size range	0.75-400 $\mu\text{m}$	1-100 $\mu\text{m}$
Channels	?	8
Sampling	Batch On-line	On-line Batch
Concentration limits	Low concentration to 800.000#/ml	Low concentration to 100.000#/ml
Output possibilities	Concentration Size rang distribution Picture Perimeter Area Circularity Transparency Maximum Ferret's diameter	Concentration Size range distribution
Usage	Easy	Easy
Investissement costs(€)	35.000	8.250
Extra needs	Prefiltered MilliQ water Cleaning agent?	Nitric acid 20%
Estimated time needed by sample	Approximately 1 hour	15 minutes

As a result, the equipment and the costs for analysing the sample and results are more expensive when compared with a traditional particle counter. The extra information should then be that important that this will be worth the investment.

## **Conclusions**

The Brightwell DPA4100 is a particle counting technique which differs from traditional particle counter by using flow microscopy and image analyzing. Because of this a better view is obtained on present particles in comparison with the more or less black box approach of a traditional particle counter.



Based on the two days demonstration of the Brightwell DPA4100 the following conclusions can be made:

- ⇒ The DPA4100 is a technology which produces rapid results rapidly, 10 minutes of analyzing time are enough to analyze one sample. However, when the data analyses is included, approximately 1 hour is needed for a complete picture of the sample.
- ⇒ By giving extra information like pictures, circularity and transparency, it becomes possible to determine concentrations of sub-populations of particles like bacteria, flocks or isolated particles.
- ⇒ More knowledge of particles gives a better understanding of the behaviour of particles during the treatment. This will probably help to improve the treatment during an optimization traject.
- ⇒ Low and high concentrations of particles in the sample are allowed.

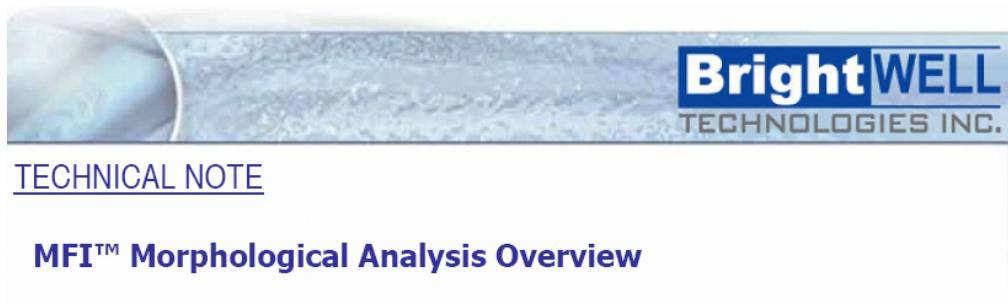
Drawbacks are:

- ⇒ The DPA4100 particle analyzer can be used with batch samples or on-line. It is however quite difficult to put the DPA4100 on-line because it is better suited for a laboratory environment. Moreover, the maximum run time of the DPA4100 is 25 hours implying a restart of the instrument every 25 hours.
- ⇒ In case of batch samples, the analyzed volume is very small (ml) and the sample is taken at a given time. Consequently, the sample possibly is not representative for a long period but only for the moment the sample was taken.
- ⇒ The costs of one DPA4100 are equal to 4 traditional particle counters.

It has to be noted that, in comparison with the traditional particle counter, the DPA4100 measured about a factor 10 higher concentration. This is probably due to the fact that with this technique less particles are missed (not seen) by the detector.

Based on this first experience it is still difficult to decide if this equipment is worth the investment. Depending on every research needs the choice should be made by each water company or laboratory. It is advised to hire the equipment for a second and larger period to examine water treatments more intensively. It is also a possibility to let a centralized laboratory buy the equipment for complementary particle analyses.

## Reference



### TECHNICAL NOTE

#### **MFI™ Morphological Analysis Overview**

*"A brief description of available morphological parameters and their operation"*

By permission of Dave Thomas, Brightwell Techn. Inc., 2007