

De zoektocht naar stofspecifieke sensoren

Patrick Bäuerlein, Joep van den Broeke, Xin Tian (KWR), Gijs Vermeij (Otter Intelligence), Peyman Taheri (TU Delft)

Real-time informatie is cruciaal voor besluitvorming in de industrie en bij drinkwaterbedrijven. Sensoren bieden de mogelijkheid om snel kwaliteitsveranderingen in bijvoorbeeld afvalwater of proceswater te detecteren, waardoor drinkwaterbedrijven snel kunnen handelen. Veel sensoren kunnen wel zien dat er een verontreiniging is, maar niet welke. In TKI Watertechnologie is onderzocht of impedantiespectroscopie gebruikt kan worden om met één sensor vast te stellen dat er een verontreiniging is én wat voor. De resultaten laten zien dat de sensor potentie heeft om anorganische verontreinigen te identificeren en kwantificeren. Dit lukte zowel in het laboratorium als in een leidingnetwerk.

De groeiende vraag naar water voor landbouw, huishoudens en industrie zorgt dat de kwaliteit en beschikbaarheid van zoetwaterbronnen steeds moeilijker te waarborgen zijn. De industrie is goed voor zo'n 22 procent van het wereldwijde watergebruik en staat daarmee op de tweede plaats, na de landbouw. Water wordt in de industrie op uiteenlopende manieren gebruikt: als grondstof, oplosmiddel, koel- of verwarmingsmedium en transportmiddel. Het grootste deel van dit water wordt niet daadwerkelijk verbruikt, maar komt verontreinigd terug in het systeem. Afhankelijk van het productieproces kunnen in industrieel afvalwater zeer verschillende stoffen voorkomen. Veel voorkomende verontreinigingen zijn zware metalen, synthetische organische stoffen (zoals plastics, geneesmiddelen en pesticiden), natuurlijke organische verbindingen (zoals suikers en lignine (houtstof)), zuren en basen, nutriënten, zouten en pathogenen (ziekteverwekkers). Hoewel waterzuivering erop gericht is om deze stoffen en micro-organismen te verwijderen, is de praktijk weerbarstig. Incidenten blijven voorkomen, zowel door structurele lozingen als door ongevallen. Bekende voorbeelden zijn de pyrazoollozing in de Maas (Nederland, 2015), het vrijkomen van trifluorazijnzuur in de Neckar (Duitsland, 2018) en de PFAS-vervuiling van de Schelde (België, 2021). Ook bij ongelukken, lekkages of bluswerkzaamheden kunnen schadelijke stoffen in het oppervlaktewater terechtkomen – denk aan de Sandoz-ramp in de Rijn (Zwitserland, 1986) of de cyanidevervuiling in Baia Mare (Roemenië, 2000).

Ondanks steeds strengere milieuregels en veiligheidsvoorschriften blijven veel landen moeite houden om de waterkwaliteitsdoelen te halen. De meeste lidstaten van Europese Unie worstelen nog altijd met de eisen van de Kaderrichtlijn Water. Het laat zien dat een puur top-down juridische aanpak niet volstaat: naast ecologische factoren spelen ook juridische, economische en maatschappelijke belangen een grote rol.

De waterkwaliteit wordt momenteel vooral gecontroleerd via monsters die in het laboratorium worden geanalyseerd. Die methodiek levert zeer gedetailleerde data op, maar tussen monsternamen en rapportage zit een forse vertraging. Meetinstrumenten die op locatie autonoom analyses uitvoeren geven sneller resultaat, maar zijn nog steeds een uitzondering. Een voorbeeld is de bewaking van de waterkwaliteit van de Maas en Rijn aan de grens door Rijkswaterstaat met een geautomatiseerd HPLC-UV-systeem. Een volledig beeld van

chemische veranderingen in water is daarom ook nog niet beschikbaar, laat staan een actueel beeld.

Voor het verbeteren van de waterkwaliteit zijn verschillende interventies mogelijk. Naast bestaande zuiveringsmethoden zijn er innovatieve zuiveringsmethoden in de maak. Ook veranderingen in bedrijfsprocessen en gedragsveranderingen kunnen bijdragen. Om een keuze te maken tussen dit soort handelingsopties is informatie nodig. Hier gaat het om vragen als 'welke verontreiniging moet aangepakt worden?', 'welke optie is in dit specifieke geval beter?' en 'wat is het effect van deze interventie?'. De antwoorden op deze vragen bieden handelingsperspectief. Om deze vragen te kunnen beantwoorden is betrouwbare en actuele informatie over de waterkwaliteit essentieel. Hiervoor zijn betrouwbare en betaalbare metingen nodig die op verschillende plaatsen en tijdstippen gedaan kunnen worden.

Sensorsystemen bieden daarbij kansen: ze zijn relatief eenvoudig in gebruik en leveren bijna direct meetresultaten. Waterkwaliteitsensoren worden in een breed scala aan toepassingen gebruikt, van drinkwater tot extreme industriële processen en afvalwater. Maar het aantal typen sensoren dat beschikbaar is voor al deze toepassingen is beperkt. Tabel 1 geeft een overzicht van de meest gangbare waterkwaliteitssensoren en hun karakteristieken. Het nadeel van vrijwel al deze sensoren is dat ze zogenoemde 'sompparameters' meten – denk aan pH, geleidbaarheid, temperatuur, UV/Vis-absorptie en troebelheid. Deze geven een indruk van de algemene waterkwaliteit, maar vertellen niets over individuele verontreinigingen. Daarnaast zijn er ook nog biologische sensoren, zoals *Daphnia magna* of *Vibrio fischeri*, die een indruk geven van de algemene waterkwaliteit op basis toxiciteit voor het gemonitorde organisme. Deze sensoren maken gebruik van de response, bijvoorbeeld metabolisme of gedrag, van de organismen als ze worden blootgesteld aan vervuild water. Ook deze vertellen echter niets over individuele verontreinigingen.

Tabel 1. Beschikbare sensorensystemen

Sensor	Werkwijze en aantekeningen (samenvatting)
pH	Meet de zuurgraad via een ionselectieve elektrode die het potentiaalverschil tussen H^+ - en OH^- -ionen bepaalt (potentiometrische meting). Veel gebruikt voor procescontrole in zuiveringsinstallaties. Regelmatig kalibreren nodig.
Elektrische geleidbaarheid (EC)	Meet met twee of vier elektroden de elektrische stroom door een monster, veroorzaakt door opgeloste ionen. Geeft een algemene indicatie van totale ionenconcentratie, niet van specifieke stoffen. Zeer robuust.
Opgelost zuurstof (DO)	Optische luminescentiesensoren meten zuurstofverzadiging in water. Vaak gecombineerd met temperatuurmeting. Snelle, onderhoudsarme meting; gebruikt voor milieumonitoring en afvalwaterprocessen.
Troebelheid/zwevende stoffen	Meet lichtverstrooiing (nephelometrie) of lichtabsorptie (NIR) door deeltjes in water. Geeft een maat voor de hoeveelheid deeltjes, niet hun aard. Veel toegepast in drinkwater en afvalwater.
Ionselectieve elektroden (ISE)	Meet specifieke ionen (bijv. Cl^- , Na^+ , NO_3^- , NH_4^+) met een ionselectief membraan. Potentiometrische meting. Veel onderhoud en regelmatige kalibratie nodig.
Oxidatie-reductiepotentiaal (ORP)	Meet de redoxpotentiaal van een oplossing met een referentie- en een inerte elektrode. Geeft relatieve elektronactiviteit weer. Gevoelig voor sensorveroudering en moeilijk te kalibreren.
UV/Vis-absorptie	Meet lichtabsorptie in het UV- en zichtbare spectrum. Kan somparameters (TOC, CZV, BZV) en nitraat bepalen. Niet specifiek voor individuele (micro)verontreinigingen. Onderhoudsarm.
Fluorescentie	Meet uitgezonden licht (fluorescentie) van stoffen na excitatie. Gebruikt voor detectie van algen (chlorofyl), cyanobacteriën (fycocyanine) en olie (aromatische verbindingen). Zeer specifiek en onderhoudsarm.
Nat-chemische sensoren	Automatiseren traditionele nat-chemische analyses (bijv. metaalionen, fosfaat, CZV). Zeer nauwkeurig, maar duur en onderhoudsintensief. Toegepast bij procescontrole of verplichte monitoring.
Biomonitor	Beoordeelt waterkwaliteit op basis van gedragsverandering van <i>Daphnia magna</i> of <i>Vibrio fischeri</i> . Effectmeting met hoge gevoeligheid voor een beperkte set stofgroepen. Onderhoudsintensief. Toegepast bij innamebewaking drinkwater.

Een universele sensor die meerdere verontreinigingen tegelijk kan identificeren en kwantificeren, bestaat nog niet. Wel zijn er technieken die in staat zijn individuele stoffen te identificeren, maar doordat de signalen van de gemeten stoffen overlappen moeten de doelstoffen in principe van tevoren worden gescheiden, omdat ze anders alsnog een somparameter zouden bepalen. Voorbeelden van zulke technieken zijn weergegeven in tabel 2. In het hieronder beschreven project is gekeken of er een techniek bestaat die verschillende stoffen in een mengsel, zonder scheiding vooraf, kan identificeren. Specifiek is onderzocht of Elektrochemische Impedantiespectroscopie hier geschikt voor is [1], [2].

Tabel 2. Technieken om individuele stoffen te identificeren die (nog) niet als sensor inzetbaar zijn

Sensor	Werkwijze en aantekeningen (samenvatting)
IR-absorptie	Meet infraroodabsorptie van moleculen. Geschikt voor eenvoudige mengsels en kwaliteitscontrole. Minder geschikt voor identificatie van onbekende stoffen, vooral in water.
Raman-spectroscopie	Meet verstrooiing van licht (Raman-effect) door moleculen. Selectieve techniek, maar beperkte gevoeligheid in complexe watermonsters.
Cyclische voltammetrie	Meet stroomrespons op een variërend potentiaal; gebruikt voor detectie van metaalionen (bijv. Pb, Cd, Ni, Zn). Nog te experimenteel voor gebruik buiten laboratoria.

Elektrochemische Impedantiespectroscopie

Elektrochemische Impedantiespectroscopie (EIS) is een niet-destructieve techniek die wordt gebruikt om het dynamische gedrag van elektrochemische systemen te onderzoeken door hun respons te meten op kleine, frequentie-afhankelijke verstoringen. Bij EIS wordt de impedantie (weerstand) gemeten bij het aanleggen van een elektrische spanning of stroom in het water. In een notendop zou je kunnen zeggen dat EIS een geavanceerde versie is van de traditionele meting van de geleidbaarheid van stroom door het water. Bij een geleidbaarheidsmeting (elektrische conductiviteit - EC) wordt de facto de weerstand van een vloeistof voor een elektrische stroom gemeten. Veranderingen van de weerstand zijn terug te leiden op veranderingen in de samenstelling van het water of op de temperatuur. Deze meting is vooral gevoelig voor de samenstelling van ionische verbindingen, zoals organische zuren of anorganische ionen, in het water. Waar een EC-meting bij een spanningsfrequentie de weerstand meet, wordt bij EIS een groot frequentiebereik doorgemeten – vaak van megahertz (MHz) tot millihertz (mHz) – waardoor de weerstand van het systeem kan worden geanalyseerd over een breed spectrum van dynamisch gedrag.

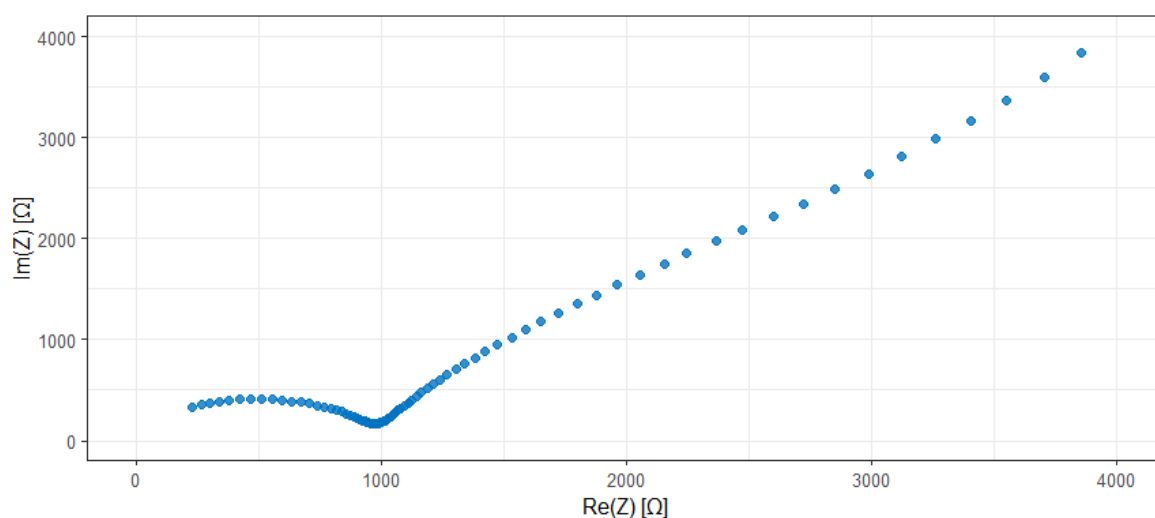
Met EIS kan inzicht worden vergaard in processen die plaatsvinden op of nabij elektrodeoppervlakken, waaronder ladingsoverdrachts, dubbellaagvorming, adsorptie/desorptie en 'massatransportverschijnselen' als diffusie. Belangrijk is dat EIS het mogelijk maakt om deze overlappende processen te scheiden en te analyseren op basis van hun karakteristieke frequentieresponsen. Doordat ionen- en oplossingen met verschillende ionensamenstellingen—onderscheidende impedantiespectra vertonen, maakt EIS het mogelijk om verschillende typen ionen in water te herkennen en te onderscheiden. Ook niet-ionische verbindingen met een intern dipoolmoment reageren op de aangelegde spanning, waardoor mogelijk ook niet-ionische analyten te meten zijn. Dit zijn chemicaliën die niet elektrisch geladen zijn, maar wel goed oplosbaar.

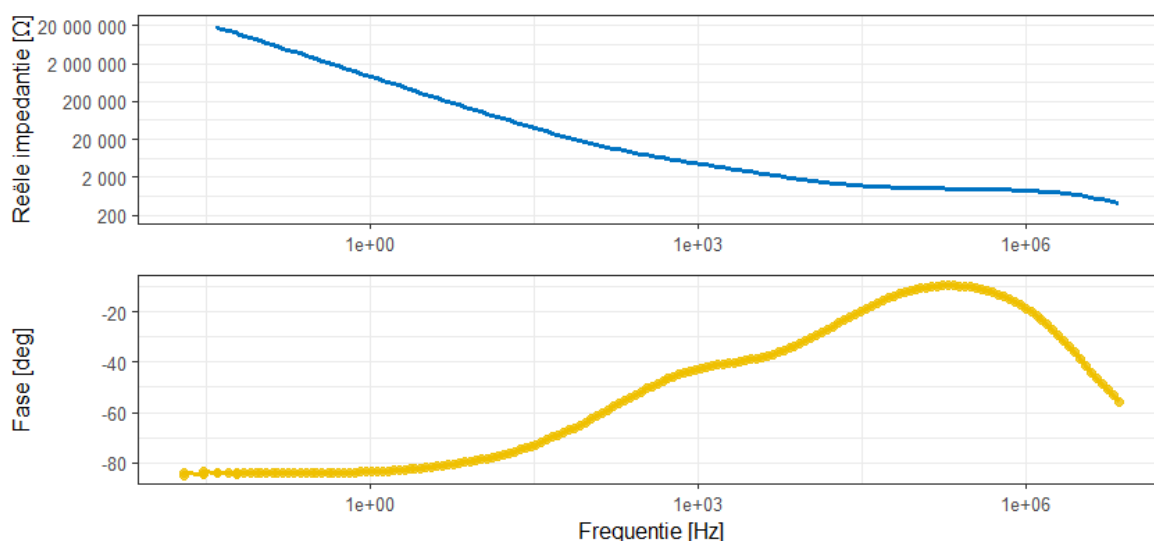
In de praktijk bestaat een standaard EIS-meetopzet uit een werk-, referentie- en tegenelektrode (Afbeelding 1). Door een elektrolytische oplossing wordt een bekende gelijkstroomspanning aangelegd van de werkelektrode naar de tegenelektrode. Vervolgens kan de impedantie bij elke frequentie worden berekend.



Afbeelding 1. EIS-sensor (midden) in een kooi van Faraday. Links een potentiostaat en rechts een waterbad.

De resultaten van impedantiemetingen worden meestal weergegeven in de vorm van **Nyquist-diagrammen** en **Bode-diagrammen** (Afbeelding 2). In een Nyquist-diagram wordt de reële component van de impedantie uitgezet op de x-as en de negatieve imaginaire component op de y-as. Een Bode-diagram toont daarentegen de grootte en fase van de impedantie als functie van de frequentie.





Afbeelding 2. Voorbeelden van een Nyquist- (boven) en Bode-diagram (beneden)

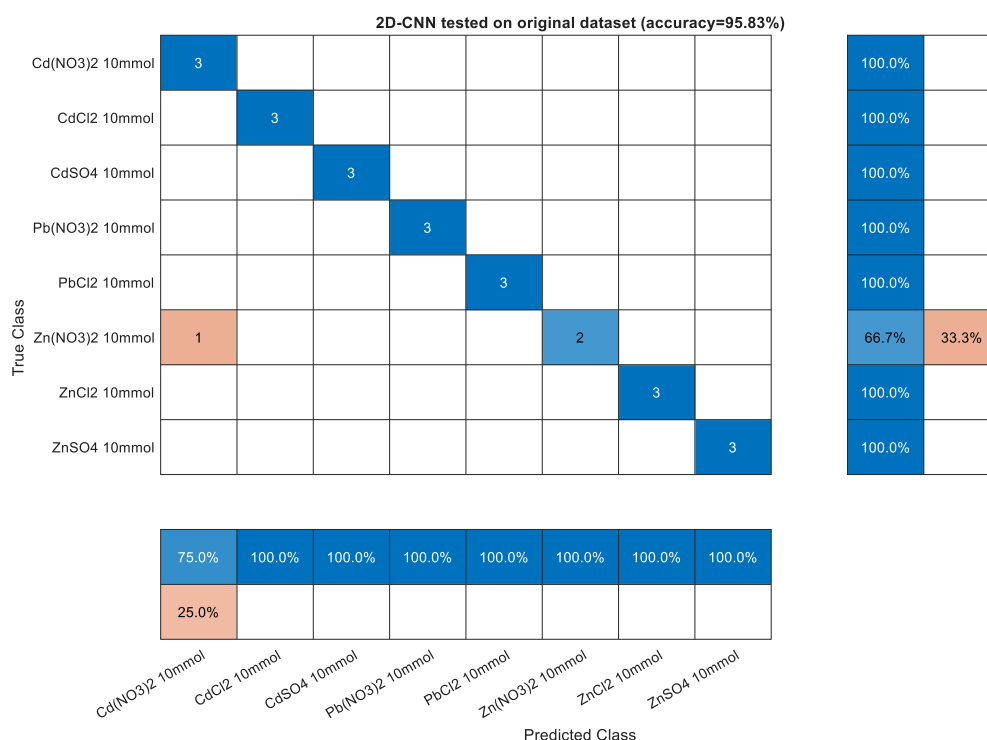
In theorie lijkt deze techniek dus in staat om in één meting een breed scala aan anorganische (en mogelijk ook organische) stoffen te detecteren én te kwantificeren. Daarmee kan EIS een belangrijke stap zijn richting real-time, in-line waterkwaliteitsbewaking – cruciaal voor een industrie die steeds duurzamer met haar water wil omgaan. Naast individuele ionen, geven de data van de EIS-metingen ook een algemeen beeld van de waterkwaliteit. Dat wil zeggen dat deze sensor ook als somparametersensor kan fungeren.

Om de toepasbaarheid van deze sensor in de praktijk te testen is in een TKI-project, samen met de TU Delft, Vopak, TWTG en Otter Intelligence (de nieuwe naam van Hypersoniq), gekeken in welke mate met EIS de waterkwaliteit kan worden getest. Hiervoor zijn twee sensoren ontwikkeld en toegepast: één op basis van een chip met platina-elektrodes en een tweede met grotere elektrodes waarvan er één voornamelijk uit grafiet bestaat. De sensor met de platina-elektrodes is iets gevoeliger, maar minder stabiel. De grafietsensor levert iets in op gevoeligheid, maar is daardoor robuuster en bovendien goedkoper.

In eerste instantie is onderzocht of de platina-sensor in staat is verschillende typen ionen in water te detecteren, zoals Pb^{2+} , Cd^{2+} , SO_4^{2-} en Cl^- , maar ook enkele opgeloste organische verbindingen. Eerste meetresultaten lieten zien dat de sensor voor de organische verbindingen onbetrouwbaar was. Daarom is ervoor gekozen om allereerst de toepasbaarheid van de sensor om anorganische ionen te meten, verder te onderzoeken. Hiervoor zijn in het laboratorium metingen uitgevoerd. Met deze ionen zijn bij uiteenlopende concentraties en in verschillende mengsels oplossingen aangemaakt en vervolgens gemeten. In deze experimenten waren duidelijke verschillen waarneembaar tussen de verschillende zoutoplossingen. Ook zijn verschillende concentraties tussen 100 nM en 10 mM ($\mu\text{g/L}$ tot g/L) van deze zoutoplossingen aangemaakt. Lagere concentraties waren nog niet te analyseren. De herhaalbaarheid van dezelfde metingen lag rond de 3%. Hiervoor werd dezelfde oplossing drie keer achter elkaar gemeten. Deze waarde bleef ook na 250 dagen gebruik van dezelfde sensor onveranderd. De sensor is in die periode uitsluitend met ultrapuur water gereinigd.

Een enkele meting duurde ongeveer 20 minuten. Hierdoor zou het in de praktijk mogelijk zijn om snel te reageren als de sensor een afwijking in het water toont. Het was echter handmatig nog lastig om uit de sensorrespons precies te achterhalen om welke verontreiniging het ging en wat de mate van verontreiniging was. Een snelle interpretatie is naast een korte meettijd wel cruciaal om tijdig de juiste beslissing te kunnen nemen. Dit is onmogelijk als elk spectrum handmatig moet worden gecontroleerd en geïnterpreteerd. Om deze redenen is vervolgens onderzocht of het interpreteren van de meetresultaten kan worden overgelaten aan een machine learning-algoritme. In het project is daarom ook onderzocht of het mogelijk is om op basis van metingen aan een voldoende hoeveelheid verschillende zoutoplossingen, een algoritme te trainen dat vervolgens in staat is om andere oplossingen juist te labelen.

Hiertoe zijn twee verschillende neural network-machine learning-modellen onafhankelijk van elkaar geprogrammeerd en getraind. De eerste resultaten waren veelbelovend. Beide modellen waren in staat de opgeloste ionen te identificeren en kwantificeren. De nauwkeurigheid van de voorspellingen lag in beide gevallen rond de 96 procent. Dit resultaat laat zien dat de snelheid van de data-interpretatie bevorderd kan worden met machine learning, iets dat cruciaal is voor een real-time EIS-sensor. Afbeelding 3 geeft een voorbeeld van de voorspelling van concentraties ionen (*predicted class*) uitgezet tegen de daadwerkelijke oplossing (*true class*), in de vorm van een zogeheten 'confusion matrix'. Op één na alle oplossingen werden correct voorspeld.



Afbeelding 3. Confusion matrix. De matrix laat zien of de oplossing (*true class*) correct is geïdentificeerd (*predicted class*). Concentraties zijn van microgram tot milligram per liter

Nadat in een laboratoriumopstelling was aangetoond dat de platina sensor functioneert, werden dezelfde metingen herhaald met de grafietsensor en werden de resultaten vergeleken. Daarbij bleek dat beide sensoren vergelijkbare resultaten leverden. Dit maakte het mogelijk om

de stabielere grafietsensor in te zetten in het vervolg van het onderzoek. Het was namelijk de bedoeling om de sensor in een groter systeem te testen buiten het laboratorium.

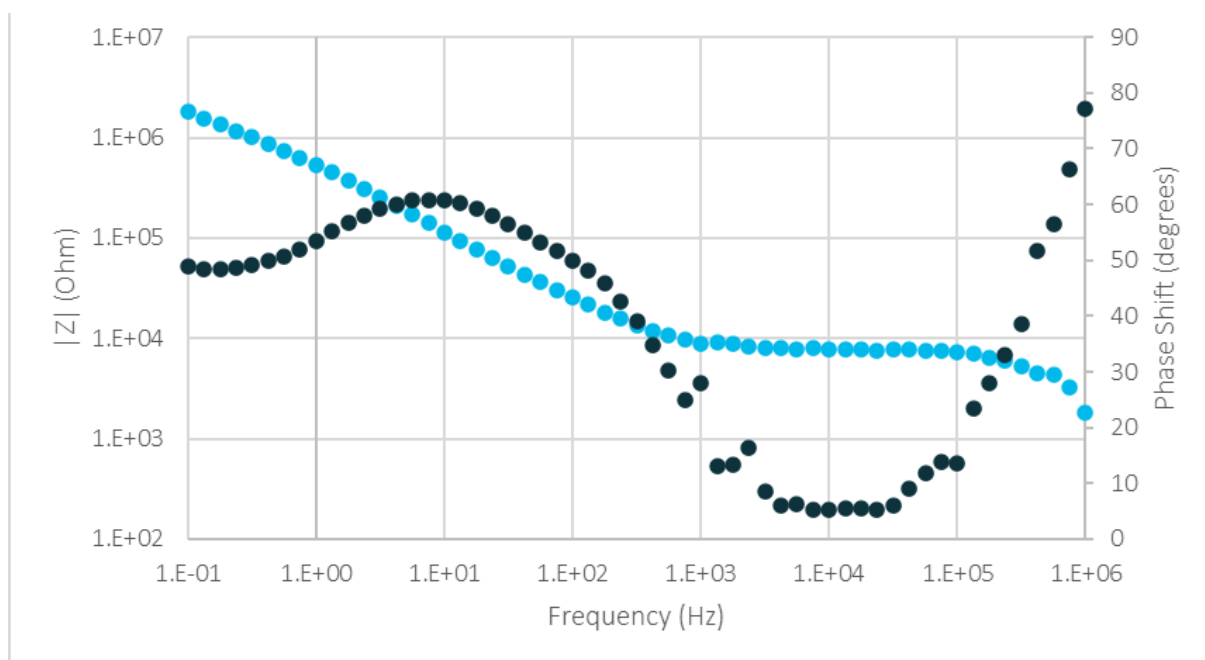
In de volgende stap werd de toepasbaarheid van de grafietsensor in een grotere opstelling met een continue waterstroom onderzocht. Hiervoor is bij KWR gebruikgemaakt van de TUBES-installatie. Deze installatie is ontworpen als tussentijdse stap om nieuwe technologieën en methoden te testen voordat deze worden toegepast in operationele drinkwaterdistributiesystemen. TUBES is een compacte maar realistische weergave van het Nederlandse drinkwaterdistributienetwerk. De installatie omvat meer dan 400 meter aan instelbare leidingen met diameters variërend van 80 tot 400 mm, opgebouwd uit verschillende materialen.



Afbeelding 4. De TUBES-installatie bij KWR

De doolhofachtige opstelling bevat meerdere bochten, koppelingen, T-stukken, afsluiters, brandkranen en andere componenten die kenmerkend zijn voor operationele netwerken. De faciliteit wordt aangedreven door drie pompen en kan drukken tot 10 bar en stroomsnelheden van meer dan 2 m/s in delen van het netwerk simuleren. Hierdoor is TUBES een geschikte testomgeving voor sensoren. De sensor werd aangesloten op een afvoerslang. De sensor bevindt zich dus niet in het leidingsysteem, maar water uit het systeem werd op vaste momenten naar de sensor geleid.

In het begin werden enkele kleine lekkages gesignaleerd. Na het opsporen en verhelpen van deze kleine lekkages in de verbindingstukken, konden metingen worden uitgevoerd. Het systeem liet gedurende een test van enkele dagen betrouwbare en reproduceerbare metingen zien (Afbeelding).



Afbeelding 5. Een van de Bode-plots van het drinkwater in TUBES

Tijdens de metingen werd lichte ruis opgemerkt. De oorzaak kon niet direct worden vastgesteld, maar de ruis had geen invloed op de resultaten. Na deze eerste succesvolle metingen, was de volgende stap de sensor zo te programmeren dat hij zelfstandig 24 uur kon meten. In 24 uur werden ongeveer 300 metingen in drinkwater uitgevoerd. Op enkele uitschieters na, die mogelijk het gevolg zijn van willekeurige ruis, waren de resultaten zoals verwacht. Het werkte betrouwbaar. Het systeem leverde reproduceerbare gegevens en werkte zonder storing.

Conclusie

De bruikbaarheid van een impedantiesensor om zowel organische verbindingen als anorganische ionen in water te meten is onderzocht. De resultaten van de eerste experimenten met organische verbindingen waren echter nog onbetrouwbaar. Daarom is besloten om in eerste instantie uitsluitend door te gaan met de analyse van anorganische ionen. De experimenten tonen aan dat impedantiespectroscopie potentie biedt om individuele anorganische ionen te identificeren en te kwantificeren. Dit is momenteel wel pas mogelijk vanaf concentraties in de microgram per liter-range. Verschillen van ongeveer 3% tussen drie identieke metingen bevestigt dat de metingen betrouwbaar zijn.

Daarnaast bleek de sensor ook na 250 dagen gebruik en minimaal onderhoud (alleen spoelen met ultrapuur water) nog volledig functioneel. De korte meettijd van ongeveer 20 minuten, in combinatie met machine learning-modellen, maakt het mogelijk om op relatief korte termijn een inschatting van de waterkwaliteit te geven die kan worden gebruikt voor besluitvorming. Ook werd tijdens het project duidelijk dat de sensoren niet alleen in het laboratorium functioneren, maar ook inzetbaar zijn in praktijksituaties, zoals in een leidingnetwerk. De experimenten laten zien dat onder dergelijke omstandigheden vergelijkbare data kunnen worden verkregen met die in het lab. Bovendien kan de sensor minimaal 24 uur autonoom

werken, wat belangrijk is omdat een sensor die constant onderhoud nodig heeft niet geschikt is voor continue monitoring.

Momenteel wordt gewerkt aan het verder verbeteren van de machine learning-modellen en wordt onderzocht hoe bruikbaar de sensoren daarnaast zijn voor het detecteren van organische verontreinigingen.

Dankwoord

De auteurs danken het Topconsortium voor Kennis en Innovatie (TKI) Watertechnologie van het ministerie van Economische Zaken, dat deze activiteit deels heeft gefinancierd. Verder danken wij Willem van der Zon (Vopak) en John Tillema (TWTG), Roan Streefland (KWR), Amir Mohseni Armaki (TU Delft) en Joris van Aken (Hypersoniq/Otter Intelligence) voor hun actieve bijdrage aan dit project.