

Somparameters: techniek en toepassing

Voordracht gepresenteerd op het vijfde KIWA/VWN-colloquium, Methodenontwikkeling II

De ontwikkeling van somparameters bij het KIWA is begonnen omstreeks 1972. In die tijd werd het onderzoek naar organische microverontreinigingen vooral gericht op enkele groepen individuele verbindingen en met name op pesticiden. De techniek voor de analyse van pesticiden was vrij bewerkelijk, reden waarom men naar alternatieven is gaan zoeken. Alle pesticiden die onderzocht werden hebben één gemeenschappelijke eigenschap namelijk dat deze meerdere chlooratomen bevatten.



G. VEENENDAAL
KIWA NV

Men kwam toen op het idee om in het extract het gehalte aan chloor te meten en op deze wijze informatie te verkrijgen over het pesticidgehalte. Dit heeft geleid tot de ontwikkeling van een microcoulometer voor de EOCl-bepaling. Deze coulometer wordt inmiddels bij een aantal waterleiding-laboratoria toegepast.

Hierna is in 1977 een onderzoeksprogramma gestart voor de ontwikkeling van methoden voor andere somparameters, te weten organostikstof, -fosfor, en -zwavel (ON, P, S).

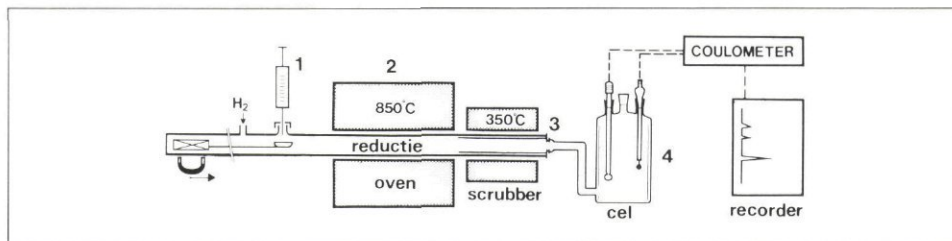
In 1979 waren de meetmethoden voor deze somparameters beschikbaar.

Na 1979 is het onderzoek voornamelijk gericht op de toepassingsmogelijkheden. De toepassingsmogelijkheden zijn voor ON, P en S minder duidelijk dan voor organochloor aangezien ON, P en S in tegenstelling tot organochloor veel voorkomen in natuurlijke verbindingen. Het doel van deze somparameters is echter om informatie te verkrijgen over kwaliteitsverslechterende verbindingen.

Om zinvolle informatie hierover te verkrijgen wordt een onderzoek verricht naar het resultaat van een somparameterbepaling in relatie met enerzijds de toegepaste isolatiemethode en anderzijds andere meetmethoden.

Dit onderzoek maakt deel uit van het integraal onderzoek naar methoden voor bepaling van de waterkwaliteit met betrekking tot organische verbindingen, dat in het kader van het VEWIN-speurwerk wordt uitgevoerd [lit. 1].

De meetmethoden die in dit onderzoek toegepast worden zijn methoden voor individuele verbindingen (bijvoorbeeld GS-MS, HPLC), somparameters en de Amestest.



Afb. 1 - Schematische doorsnede van de apparatuur voor de bepaling van organostikstof.

Voor al deze methoden is een directe meting in water niet mogelijk. Een tussenstap, isolatie, is daarom noodzakelijk. Deze isolatie kan op diverse manieren plaatsvinden, bijvoorbeeld extractie, gasstrip of XAD-isolatie.

De afgelopen jaren zijn isolatiemethoden ontwikkeld, die zodanig zijn dat in het isolaat alle meettechnieken kunnen worden uitgevoerd. Hierdoor is het mogelijk om relaties te leggen tussen de meetmethoden onderling. Op deze wijze kan meer inzicht verkregen worden in elk van de meetmethoden en met name in de somparameters.

Meetmethoden voor somparameters

Bij alle meettechnieken wordt uitgegaan van één principe, namelijk volledige destructie bij hoge temperatuur in een reactiegas, waarbij het te bepalen element wordt omgezet in één anorganische verbinding. Deze anorganische verbinding wordt kwantitatief gemeten met een selectieve detectiemethode.

In het colloquium van 1978 is vrij uitvoerig ingegaan op de werking van de verschillende detectietechnieken [lit. 2].

Organostikstof

In afb. 1 is een schematische doorsnede gegeven van de methode voor de bepaling van organostikstof. Een hoeveelheid isolaat van maximaal 50 µl wordt met een injectiespuit (1) op een klein kwartsbootje gebracht. Dit bootje wordt vervolgens zo langzaam in de oven (2) geschoven dat het oplosmiddel onderweg verdampt. Deze boottechniek wordt toegepast omdat in bepaalde isolaten, met name van XAD, veel hoog molecuulair materiaal aanwezig is. Dit hoogmolecuulair materiaal is zo weinig vluchtig dat het met een directe injectie bij hoge temperatuur niet in de oven terecht komt, maar achterblijft in de naald

van de spuit of het injectiedeel van het apparaat.

Het bootje komt in de oven waar bij 850 °C met waterstofgas en met behulp van een katalysator (nikkel) het organisch materiaal wordt omgezet in onder andere CH₄, HCl, H₂S en NH₃. Deze kraakprodukten worden meegevoerd met de gasstroom via een lithiumhydroxide scrubber (3) naar de cel (4). In de lithiumhydroxide scrubber worden eventueel aanwezige zuren zoals HCl en H₂S verwijderd.

In de titratiecel wordt de pH constant gehouden op de volgende wijze: de pH wordt continue gemeten met een glaselektrode (5). Wijkt de pH af van de vooraf ingestelde waarde dan wordt coulometrisch met behulp van een platina elektrode (6) een hoeveelheid zuur of base gegenereerd tot de pH de juiste waarde heeft. Komt er ammoniak in de cel, dan stijgt de pH; er wordt coulometrisch zuur gegenereerd tot de constante pH weer bereikt is. Uit de integraal van de stroom over de tijd kan de hoeveelheid ammoniak en dus ook de hoeveelheid organostikstof worden berekend.

In tabel I is een klein aantal stoffen genoemd van de serie die als standaarden zijn getest. De rendementen van de onderzochte stoffen liggen tussen de 92 en 96%.

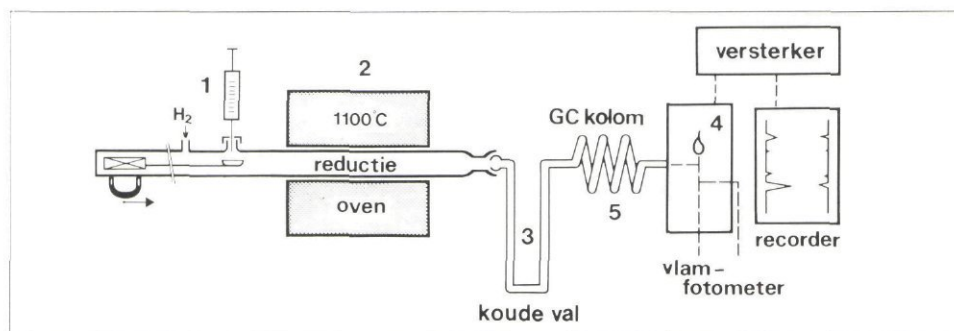
De onderste analysegrens voor deze methode is ongeveer 0,1 mg/l stikstof in een isolaat.

Organofosfor en zwavel

In afb. 2 is een schematische doorsnede van de apparatuur voor organofosfor en -zwavel weergegeven [lit. 3]. De injectietechniek (1) is dezelfde als bij organostikstof, namelijk een bootje. In de oven (2) wordt bij 1.100 °C het organisch materiaal omgezet in onder andere PH₃ (fosfine), H₂S en CH₄. PH₃ en mogelijk ook andere fosfor-verbindingen hebben de eigenschap dat deze

TABEL I - Rendementen van enkele stikstofverbindingen bij directe inbreng in de apparatuur.

VERBINDING	HOEVEELHEID (ng N)	RECOVERY (%)	SD (%) n = 10
aniline	180	94,2	0,9
p-nitrotolueen	180	94,7	2,0
chinoline	130	93,0	2,9
benzidine	120	92,9	2,7
trimethylindool	125	95,6	2,1



Afb. 2 - Schematische doorsnede van de apparatuur voor de bepaling van organofosfor en -zwavel.

sterk absorberen aan kwarts, waardoor, wanneer direct na de oven gemeten zou worden, een sterk tailende piek verkregen wordt.

Om dit te ondervangen worden de reactieprodukten opgevangen in koude val (3), een U-buisje dat met vloeibare lucht wordt gekoeld.

Na 15 minuten, wanneer een groot deel (circa 99%) van de reactieprodukten uit de buis zijn, wordt deze U-buis snel verwarmd tot 150 °C. De H₂S, PH₃ en CH₄ worden met de gasstroom meegevoerd via een korte GC-kolom naar de detector (4). Voor de detectie wordt een 2-kanaals vlamfotometerdetector toegepast. Eén kanaal is gevoelig voor fosfor en het andere kanaal voor zwavel. Het fosforkanaal wordt beïnvloed door zwavel en methaan. Om dit probleem te ondervangen is de GC-kolom (5) ingebracht. Deze kolom van 60 cm lengte, 5 mm doorsnee en gevuld met porapak T is voldoende om de verbindingen fosfine, H₂S en methaan te scheiden.

Bij de start van de ontwikkeling is als doelstelling gesteld: Het ontwikkelen van snelle, goedkope en relatief eenvoudige methoden.

Deze doelstelling is bij organostikstof bereikt. Een meting duurt ongeveer 10-15 minuten. De meting is relatief eenvoudig en goedkoop.

Bij organofosfor en -zwavel ligt dit helaas ongunstiger. Er vindt een vrij sterke adsorptie plaats voor fosfine aan de kwartsbuis. Dit heeft tot gevolg dat een meting circa 20-25 minuten duurt, maar bovendien dient het apparaat voor lage metingen zeer schoon te zijn, hetgeen betekent dat het niet mogelijk is sterk wisselende monsters direct achter elkaar te meten. Het vereist vrij veel inzicht om met deze apparatuur te werken.

De meting van alleen zwavel is veel eenvoudiger. Hierbij treedt nauwelijks adsorptie op waardoor opvangen niet nodig is. Bovendien kunnen sterk wisselende monsters snel achter elkaar gemeten worden.

Toepassingen in het onderzoek

Zoals in de inleiding reeds naar voren is gekomen, komen OP, S en N in tegenstelling tot OCl veel in de natuur voor. Een brutoformule die gehanteerd wordt voor natuurlijk materiaal is bijvoorbeeld C₇H₇NO₂P_{1/30}. Menselijke spieren bestaan voor 1% uit zwavel.

Wanneer we door meting van ON, P en S informatie willen krijgen over de aanwezigheid van ongewenste verbindingen zal voor de meting een selectie gemaakt moeten worden. Die selectie vindt plaats door een bepaalde isolatietechniek toe te passen. Voor de isolatie van organische verbindingen

uit water worden bij het KIWA de volgende technieken toegepast:

Gasstrip : isolatie van vluchtige lipofiele verbindingen.

Grob-purge : isolatie van (niet zeer) vluchtige en matig vluchtige lipofiele verbindingen.

Extractie : isolatie van matig- en niet-vluchtige lipofiele verbindingen.

XAD : isolatie van matig- en niet-vluchtige lipofiele en zwak hydrofiele verbindingen.

Bij de Grob-purge techniek worden de organische stoffen overgebracht in koolstofdissulfide CS₂. Dit oplosmiddel kan niet gebruikt worden voor de somparameterbepalingen organostikstof, -fosfor en -zwavel. Koolstofdissulfide vergiftigt namelijk de nikkel catalysator bij de organostikstofbepaling en bevat zwavel waardoor de meting van fosfor en zwavel onmogelijk wordt.

Er zijn twee methoden beschikbaar om na te gaan of een bepaalde combinatie van somparameter en isolatiemethode de gewenste informatie geeft, namelijk informatie over niet-natuurlijke verbindingen.

De eerste methode is het meten van individuele verbindingen in hetzelfde isolaat om na te gaan welke verbindingen bijdragen aan het resultaat van een somparameter. De tweede methode hiervoor is te trachten een relatie te leggen tussen de somparameter- en de Amestestresultaten, die eveneens in datzelfde isolaat zijn gemeten.

In tabel III is een overzicht gegeven van de mogelijke combinaties van somparameters en isolatiemethoden, welke worden onderzocht en de daarbij behorende afkortingen. Hierbij staat VON voor 'vluchtig organostikstof', EON voor 'extraheerbaar organostikstof', X₇ON voor 'met XAD bij pH = 7 isoleerbaar organostikstof'. Tot op heden is een beperkt aantal praktijk-situaties onderzocht, waarbij zowel ruw water, drinkwater als water in de diverse stadia van de zuivering zijn betrokken.

Evaluatie van de resultaten

Vluchtig organostikstof, -fosfor en -zwavel zijn tot op heden nog niet aangetoond met somparametermetingen.

Met gasstrip en GC/MS zijn in enkele gevallen stoffen aangetoond als tri-ethylfosfaat en enkele disulfiden in concentraties

TABEL II - Rendementen van enkele fosfor- en zwavelverbindingen bij directe inbreng in de apparatuur.

	VERBINDING	RECOVERY (%)
P	difenylfosforzuur	100
	trifenyldifosforoxid	95
	triethylfosfaat	100
	triethylthiofosfaat	98
S	koolstofdissulfide	96
	benzothiazol	98
	difenylsulfon	93
	methionine	101
	sulfaminezuur	94

In tabel II zijn de rendementen weergegeven van een aantal fosfor- en zwavelverbindingen. Deze liggen vrijwel alle tussen 93 en 100%.

De methode heeft voor organofosfor een detectiegrens van 0,1 ng absoluut en voor zwavel 1 ng absoluut. De reproduceerbaarheid is vrij goed, namelijk een standaarddeviatie van gemiddeld 4%. In het apparaat wordt 2 µl isolaat ingebracht, hetgeen betekent dat de onderste analysegrens in een isolaat circa 0,1 mg/l is voor fosfor en circa 1 mg/l voor zwavel.

TABEL III - Overzicht van somparameters in combinatie met verschillende isolatiemethoden en de gehanteerde afkortingen.

PARAMETER	GASSTRIP	EXTRACTIE	XAD pH = 7	XAD pH = 2
ON	VON	EON	X ₇ ON	X ₂ ON
OP	VOP	EOP	X ₇ OP	X ₂ OP
OS	VOS	EOS	X ₇ OS	X ₂ OS

lager dan $0,1 \mu\text{g/l}$, dit wil zeggen in concentraties die niet met de somparameterbepaling gemeten worden. De VOS-meting kan vooral bij grondwater gestoord worden door de aanwezigheid van H_2S .

Bij extractie met petroleum-ether of hexaan blijkt dat de somparameters organostikstof, -fosfor en -zwavel in het algemeen voor veel verontreinigde watertypen voor een relatief groot deel, naar schatting 40-80%, zijn in te vullen met GC/MS.

De EON bestaat hierbij voornamelijk uit stoffen als anilines, pyridines en nitroverbindingen.

EOP vooral uit tri-alkylfosfaten en -thiofosfaten en EOS vooral uit sulfides, disulfides en thiofosfaten.

Hieruit zou, weliswaar zeer voorlopig, geconcludeerd kunnen worden dat de extraheerbare somparameters voornamelijk bestaan uit niet-natuurlijk materiaal. Deze conclusie zal echter op basis van een groot aantal experimenten bevestigd moeten worden.

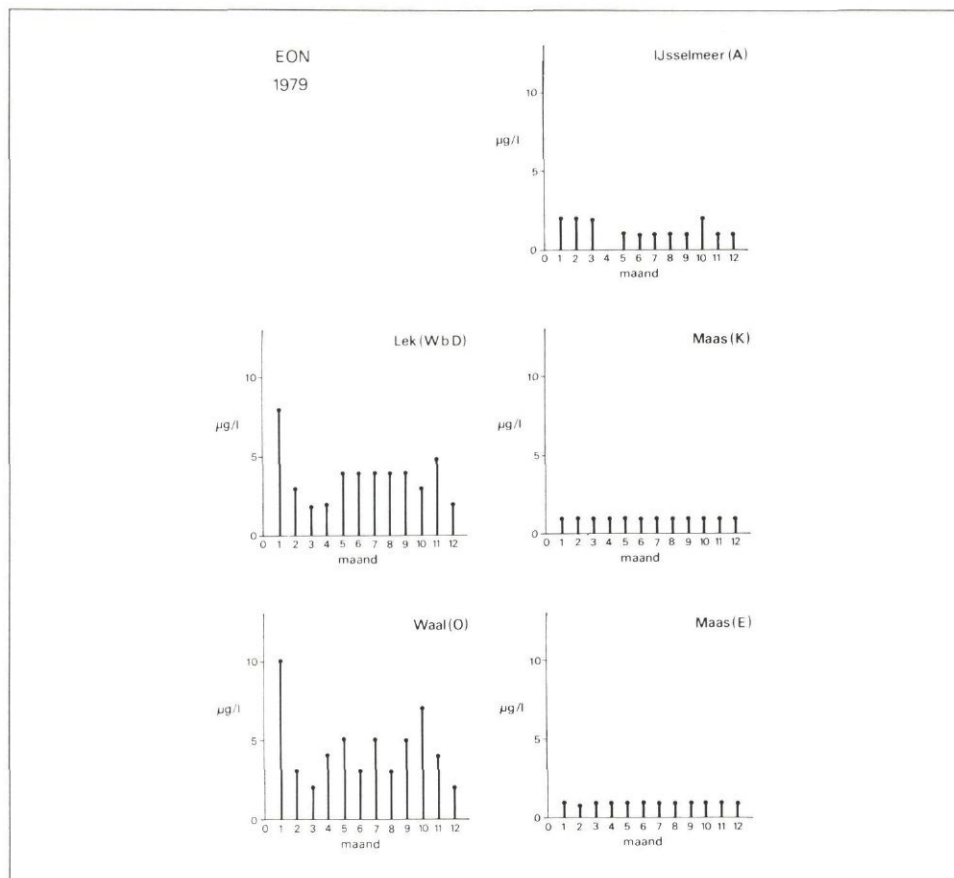
Met behulp van de XAD-techniek bij twee verschillende pH's, 7 en 2, wordt ten opzichte van de hiervoor genoemde technieken veel organisch materiaal geïsoleerd.

X_7ON en X_7OS bestaan voornamelijk uit verbindingen met een meer hydrofiel karakter. Invullen met GC/MS is hierbij mogelijk voor maximaal 40% voor een verontreinigd watertype. X_7OP daarentegen is voor een groter percentage in te vullen met GC/MS, waarbij de aangetoonde verbindingen van niet-natuurlijke oorsprong zijn. X_2ON , X_2OP en X_2OS bestaan uit hydrofiële verbindingen waarbij het met GC/MS invullen van de somparameters nauwelijks mogelijk is.

Het is niet mogelijk gebleken om op basis van het nu beschikbare materiaal een relatie te leggen tussen Amestest en somparameters. Wel is in een aantal gevallen aangetoond dat een hoge XON en XOS niet altijd hoeft samen te gaan met een hoge Amestest. De oorzaak hiervan is dat zowel bij XOS als XON een hoge bijdrage afkomstig is van natuurlijk hoogmoleculair materiaal. Samengevat betekent dit dat op basis van de tot nu toe gemeten resultaten geconcludeerd kan worden dat vooral EON, EOP en EOS wellicht zeer bruikbare parameters zijn om informatie te verkrijgen over de verontreiniging van water met organische verbindingen.

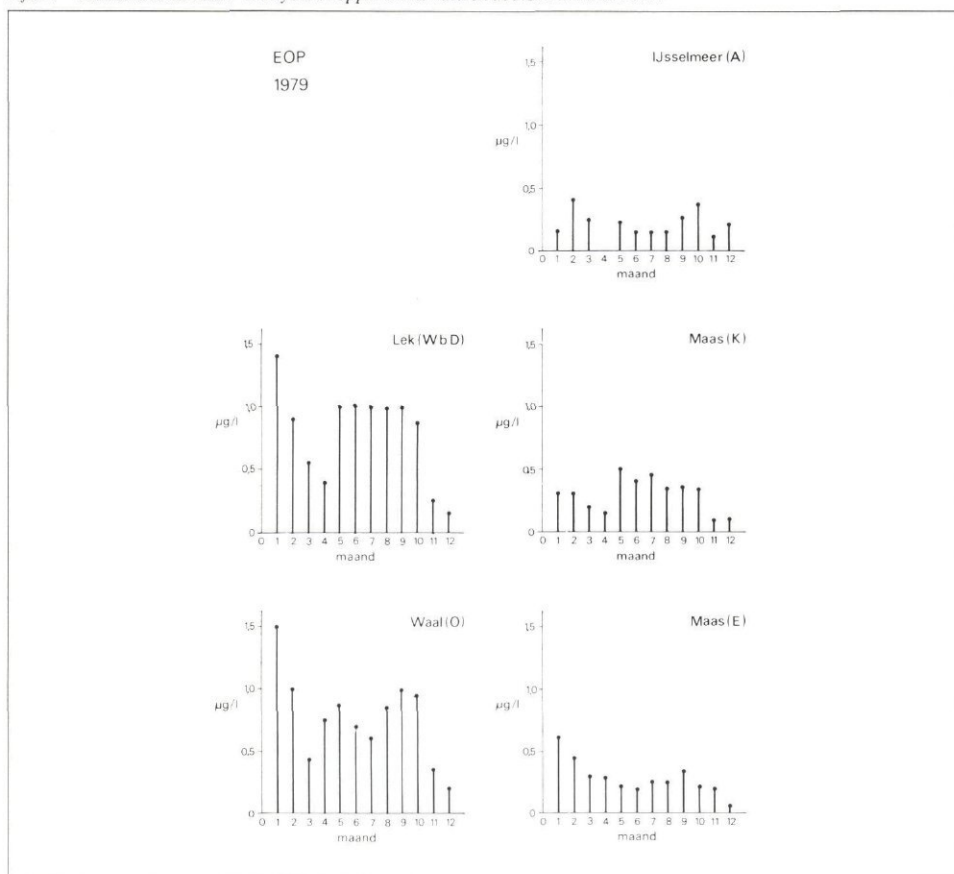
Dit geldt tevens voor X_7OP .

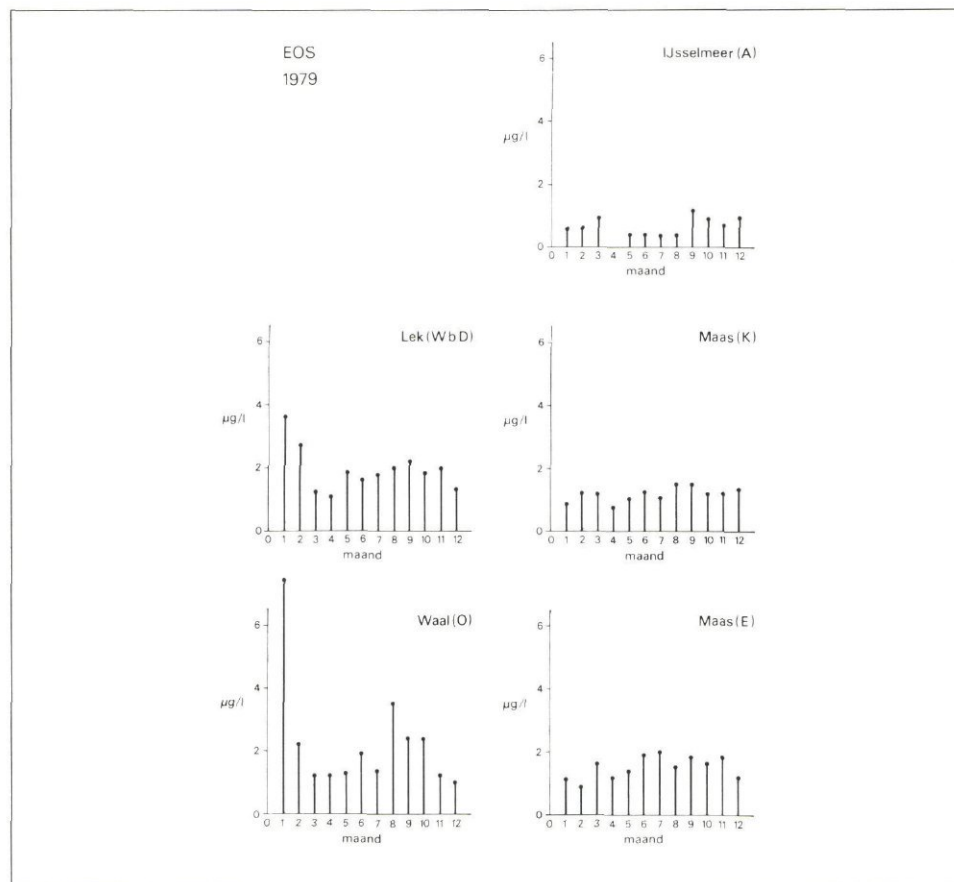
De andere somparameters in combinatie met XAD-isolatie bestaan voor een belangrijk deel uit tot nu toe ondefinieerbare, waarschijnlijk natuurlijke verbindingen. In afb. 3, 4 en 5 zijn enkele praktijkresultaten met extraheerbare somparameters gegeven, die in RIWA-verband zijn gemeten, de gehalten van EON en EOS liggen op



Afb. 3 - Resultaten van EON-analyses in oppervlaktewateren in Nederland in 1979.

Afb. 4 - Resultaten van EOP-analyses in oppervlaktewateren in Nederland in 1979.





Afb. 5 - Resultaten van EOS-analyses in oppervlaktewateren in Nederland in 1979.

eenzelfde niveau. De gehalten aan fosfor liggen een factor 4 tot 10 lager. De hoogste gehalten worden aangetoond in de sterkst verontreinigde rivieren, hetgeen een aanwijzing is dat met extractie vooral niet-natuurlijke verbindingen bijdragen aan de resultaten.

Toepassingsmogelijkheden

De somparameters organostikstof, -fosfor en -zwavel worden op dit moment nog niet op uitgebreide schaal toegepast. Enkele toepassingsmogelijkheden van de somparameters zijn:

- Monitoring van de waterkwaliteit. Dit dient met een relatief hoge frequentie te geschieden. Bij plotseling optredende pieken zal met andere technieken zoals GC/MS onderzocht moeten worden waardoor deze verhoging wordt veroorzaakt.
- Verloop van de waterkwaliteit in de tijd om trends in de mate van verontreiniging te kunnen registreren.
- Werking van een zuiveringsinstallatie.
- Onderzoek naar bodemverontreinigingen. Wanneer bekend is dat in bepaalde verontreinigingen stikstof-, fosfor- of zwavelverbindingen voorkomen, kunnen deze technieken voor een relatief goedkope screening worden toegepast.
- Beoordeling en controle van afvalwater.

Het onderzoek naar de toepassingsmogelijkheden, gericht op de relatie tussen somparameters, individuele verbindingen en Amestest in combinatie met diverse isolatiemethoden wordt voortgezet. In 1983 zal dit onderzoek onder andere plaatsvinden aan de proefinstallatie van het KIWA te Nieuwegein en in het kader van het project: 'Kwaliteitsaspecten van drinkwater, bereid uit oevergrondwater'.

Literatuur

1. Kobus, E. J. M. *Methodenontwikkeling ten behoeve van de waterkwaliteitsmetingen*. H₂O 12 (1979), nr. 8, p. 159-161.
2. Veenendaal, G. *Somparameters*. H₂O 12 (1979), nr. 8, p. 170-173.
3. Puijker, L. M., Veenendaal, G., Janssen, H. M. J. and Griepink, D. *Determination of organophosphorus and organosulphur at the sub-ng-level for the use in water analysis*. Fresenius Z. Anal. Chem. 306 (1981).

● ● ●

'Alleen sanering afvalwater kan slibprobleem oplossen'

De Centrale Raad voor de Milieuhygiëne meent dat voor alles voorrang gegeven moet worden aan de sanering van afvalwaterlozingen aan de bron voor schonere productieprocessen. Alleen op die manier valt werkelijk iets aan het slibvraagstuk te doen, aldus de Raad in zijn commentaar op de ontwerp-richtlijn voor de verwijdering van zuiveringsslib.

Omdat het zuiveringsslib nog te veel wordt verontreinigd door chemische stoffen uit de industrie en chemisch afval uit huishoudens, acht de Raad de toepassing van verontreinigd slib in de landbouw ongewenst. Daar moet dan ook op korte termijn een einde aan komen. Het gebruik van het huidige zuiveringsslib voor de bereiding van de zogeheten zwarte grond moet aan strenge normen worden gebonden. Zwarte grond wordt gebruikt om sportvelden, parken en tuinen te voeden en fraaier te maken.

Op het ogenblik wordt ongeveer een derde van het zuiveringsslib in de landbouw gebruikt. Een derde vindt toepassing bij het aanmaken van zwarte grond en compost. Het resterende deel wordt als afval gestort of verbrand. Als de normen voor het gebruik van het zuiveringsslib in de komende richtlijn worden verscherpt, kan nog slechts een kwart van het slib in vloeibare vorm op bouw- en grasland worden afgezet. Voor de resterende 75 procent slib zal geen nuttige bestemming meer zijn. Het zal dan als afval moeten worden beschouwd en als zodanig worden verwerkt.

Uit een oogpunt van hergebruik betreurt de Raad een dergelijke ontwikkeling. Daarom moet alles in het werk worden gesteld om het afvalwater aan de bron te saneren, opdat het zuiveringsslib geschikt wordt voor nuttige toepassingen.

De Raad pleitte voor de controle op het transport van het zuiveringsslib uit te breiden. Ook het toezicht op de bereiding en afzet van zwarte grond moet worden verbeterd. Er zal een regelmatige controle in het veld moeten worden uitgevoerd. Deze mag zich niet beperken tot de desbetreffende boekhoudingen. Ook een goede voorlichting over het gebruik van zuiveringsslib mag volgens de Raad niet ontbreken. Er zijn, zo constateerde het adviesorgaan van de regering tijdens de raadszitting, duidelijke aanwijzingen dat bij anaërobe (zuurstofloze) zuivering van afvalwater minder slib vrijkomt dan bij aërobe (zuurstofhoudend). De Raad acht het gewenst nader onderzoek hiernaar te verrichten. Wellicht zijn er ook nog andere, beter bruikbare zuiveringsmethoden, aldus de Raad. (ANP)

● ● ●