

Om het onderzoek vergelijkbaar te maken met dat van Korngold e.a. is dezelfde humusverbinding (natrium humaat van FLUKA) gebruikt als in hun onderzoek. Uit inleidende proeven was gebleken, dat dit natrium humaat in feite een mengsel van humusverbindingen is, waaronder ook fulvinaten. Dit heeft het bijkomende voordeel, dat uit de resultaten van het membraanonderzoek afgeleid kan worden welke van deze humusverbindingen bij voorkeur door de onderzochte membranen uit dit mengsel opgenomen worden.

Experimenten

Door equilibratie in KCl oplossingen wordt bewerkstelligd, dat uitsluitend Cl^- ionen als anionen in de drie membraantypen aanwezig zijn. Uit de op deze wijze voorbehandelde membranen worden met behulp van een stans een groot aantal membraantjes van dezelfde grootte geslagen.

Deze membraantjes worden geëquilibreerd in oplossingen, die elk een verschillende concentratie natrium humaat bevatten. Na het bereiken van de evenwichtstoestand wordt nagegaan hoeveel Cl^- ionen elk membraan nog bevat. Verder wordt het volume, het watergehalte, het droge gewicht (d.w.z. het membraangewicht na drogen in vacuo tot constant gewicht), de elektrische weerstand en de permselectiviteit van de membranen bepaald.

Vergelijking van deze eigenschappen met de overeenkomstige eigenschappen vóór de equilibratie in de natrium humaat oplossingen, geeft dan een beeld van de veranderingen, die tijdens de equilibratie hebben plaats gevonden.

Resultaten

Bij een globale beschouwing van de membranen, die in de natrium humaat oplossingen gelegen hebben, valt in de eerste plaats op, dat de kleur van de membranen veel donkerder is geworden. Dit komt overeen met de ervaringen van Korngold e.a. en is een eerste aanwijzing, dat de membranen inderdaad humusverbindingen kunnen opnemen. Het aantal chloride ionen in de membranen blijkt kleiner te zijn, naarmate de membranen in geconcentreerdere natrium humaat oplossingen gelegen hebben. Kennelijk vindt er dus een uitwisseling plaats tussen de oorspronkelijk in de membranen aanwezige chloride ionen en de ionen van de humusverbindingen in de oplossing.

In principe is het mogelijk dat behalve deze ionenwisseling ook absorptie van natrium zouten van humusverbindingen plaats vindt. Het natrium gehalte blijkt echter in alle onderzochte membranen onmeetbaar klein te blijven. De opname van humusverbindingen in de drie membraantypen vindt dus alleen plaats via een stöchiometrisch ionenwisselingsproces, zoals ook bij de detergent ionen het geval was (afb. 2).

Door vergelijking van het droog gewicht van de membranen vóór en na de vergiftiging (G_{dr}° en G_{dr}) kan men met behulp van vergelijking 1 (afb. 3) het gemiddelde equivalent gewicht van de opgenomen humusverbindingen (\bar{E}_{hum}) bepalen.

In vergelijking 1 stelt X_{hum} het aantal equivalenten ionen van humusverbindingen in het testmembraan voor, ter-



Afb. 2 - Stöchiometrische ionenwisseling tussen Cl^- ionen en ionen van humusverbindingen.

$$G_{\text{dr}} - G_{\text{dr}}^{\circ} = X_{\text{hum}} (\bar{E}_{\text{hum}} - \bar{E}_{\text{Cl}}) \quad (1)$$

Afb. 3 - Vergelijking 1 ter berekening van het gemiddelde equivalent gewicht van de humusverbindingen in de membranen.

wijl \bar{E}_{Cl} het equivalent gewicht van de chloride ionen is (35,5 gr/eq.).

De waarde van \bar{E}_{hum} blijkt bij alle drie de membraantypen tussen de 70 en 80 gr/eq. te liggen. Dit is nog lager dan het door Black gevonden equivalent gewicht van fulvinaat ionen in een door hem geanalyseerd oppervlaktewater (89-138 gr/eq.). Kennelijk bevat het natrium humaat van FLUKA behalve humaat ionen ook ionen, die wat betreft hun equivalent gewicht tot de groep der fulvinaat ionen behoren. Het zijn juist deze kleinste humusverbindingen die bij voorkeur door alle drie de membraantypen opgenomen worden.

Behalve het equivalent gewicht kan men ook het equivalent volume van de door de membranen opgenomen humusverbindingen bepalen. Dit is mogelijk door de volumina en de watergehalten van de membranen vóór en na de vergiftiging te bepalen. Met behulp van vergelijking 2 (afb. 4) vindt men dan de gemiddelde waarde van het equivalent volume van de door de membranen opgenomen ionen van humusverbindingen (V_{hum}).

$$V - V^{\circ} = G_{\text{H}_2\text{O}} - G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + X_{\text{hum}} (\bar{V}_{\text{hum}} - \bar{V}_{\text{Cl}}) \quad (2)$$

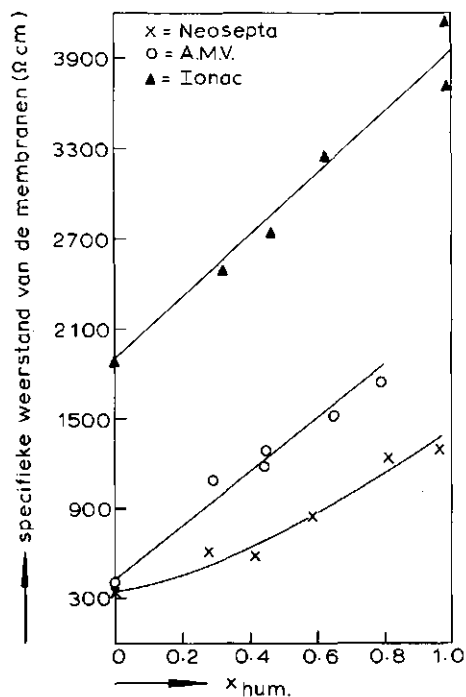
Afb. 4 - Vergelijking 2 ter berekening van het gemiddelde equivalent volume van de door de membranen opgenomen ionen van humusverbindingen.

In vergelijking 2 zijn V° en $G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ het volume respectievelijk het watergehalte vóór de vergiftiging en V respectievelijk $G_{\text{H}_2\text{O}}$ dezelfde eigenschap na de vergiftiging. X_{hum} heeft dezelfde betekenis als in vergelijking 1 en \bar{V}_{Cl} is het equivalent volume van de chloride ionen in de membranen, waarvoor een waarde van 18 ml/eq. genomen is [7].

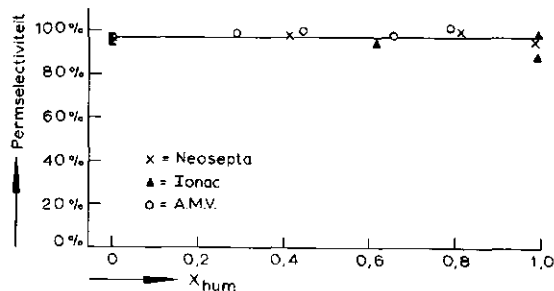
De waarde van V_{hum} blijkt bij alle drie de membraantypen tussen de 40 en 50 ml/eq. te liggen. Een dergelijke kleine waarde viel te verwachten gezien het kleine equivalent gewicht van de opgenomen ionen van humusverbindingen.

De invloed van de opname van deze humusverbindingen op de elektrische weerstand en de permselectiviteit van de onderzochte membranen is in afb. 5 en 6 te zien.

In deze afbeeldingen is x_{hum} de equivalentfractie van de ionen van humusverbindingen in de membranen,



Afb. 5 - De elektrische weerstand van de anionselectieve membranen bij toenemende vergiftiging door ionen van humusverbindingen.



Afb. 6 - De permelectiviteit van de anionselectieve membranen bij toenemende vergiftiging door ionen van humusverbindingen.

d.w.z. het aantal opgenomen equivalenten (X_{hum}) gedeeld door het oorspronkelijk aanwezige aantal equivalenten Cl^- ionen.

Bij alle drie de membranen neemt de elektrische weer-

stand toe. Deze weerstandstoename is echter zeer veel kleiner dan wanneer dezelfde membranen door een vergelijkbare hoeveelheid dodecylsulfaat ionen vergiftigd worden [1].

Afb. 6 geeft aan, dat de permselectiviteit van de vergiftigde membranen vrijwel constant blijft. De membranen blijven dus, zelfs bij hoge omzettingen hun anionselectieve karakter behouden.

Conclusies

De onderzochte membranen kunnen door middel van een stöchiometrisch ionenwisselingsproces, uit een mengsel van humusverbindingen, ionen met een equivalent gewicht van 70 tot 80 en een equivalent volume van 40 tot 50 opnemen. Te oordelen naar hun grootte behoren deze ionen tot de groep der fulvinaat ionen.

De opname van deze ionen door de drie onderzochte membranen resulteert niet in een aanzienlijke verslechtering van de membraaneigenschappen. Wat dit betreft geeft het hier bestudeerde mengsel van humusverbindingen veel minder problemen dan detergents.

Daar staat tegenover, dat humusverbindingen behalve membraanvergiftiging ook membraanvervuiling kunnen veroorzaken [6]. Bij dit proces spelen vooral de humaten een belangrijke rol en de fulvinaat in veel mindere mate of wellicht in het geheel niet. Aangezien veel oppervlaktewateren juist voornamelijk deze fulvinaat bevatten en in veel mindere mate humaten [4, 5], zal ook de membraanvervuiling door humusverbindingen bij een dergelijk type water geen ernstige vormen aannemen. Indien dit onverhoopt wel het geval is, kan men deze vervuiling echter effectief bestrijden door het electrolyse apparaat periodiek te spoelen met een verdunde loog oplossing [6].

Literatuur

1. Kobus, E. J. M., Heertjes, P. M., Desalination, 10 (1972) 383.
2. Kobus, E. J. M., Heertjes, P. M., H₂O, 5 (1972) 220.
3. Meijers, A. P., Onderzoek naar organische stoffen in rivierwater en drinkwater, Uitg. Waltman, Delft (1970).
4. Black, A. P., Christman, R. F., J. Amer. Water Works Ass., 55 (1963) 897.
5. Packham, R. F., Proc. Soc. Water Treat. Exam., 13 (1964) 316.
6. Korngold, E., Körösy, F. de, Rahav, R., Taboch, M. F., Desalination, 8 (1970) 195.
7. Fajans, K., Johnson, O., J. Am. Chem. Soc., 64 (1942) 668.