

# Analyse van organische microverontreinigingen in afvalwater: Haloformen

Voordracht gehouden tijdens de NVA-najaarsvergadering op 10 oktober 1979 te Delft.

Het onderzoek dat door de Watergroep van de vakgroep Analytische Scheikunde ingebracht wordt in het door Pöpel toegelichte Project Zuivering Afvalwater, is georganiseerd in een tweetal deelprojecten: 1. monitoring van het desinfectie- en adsorptieproces 2. analyse van organische microverontreinigingen.

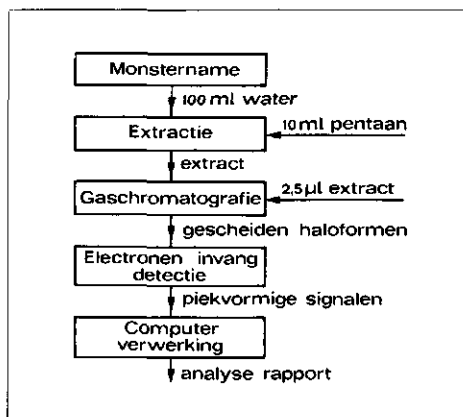
Het eerste project wordt uitgevoerd onder leiding van ir. P. M. M. Schreur en omvat de continue meting van een groot aantal procesparameters zoals  $P_H$ , geleidbaarheid, temperatuur, en afhankelijk van het soort

( $\text{CHBrCl}_2$ ), dibroomchloormethaan ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) en tribroommethaan of bromoform ( $\text{CHBr}_3$ ). Haloformen met fluor of jodiumatomen zijn in principe ook mogelijk maar zijn nooit aangetoond in afvalwater. Door Rook (1) en Bellar e.m. (2) is aangetoond dat tijdens de chlorering van drinkwater haloformen gevormd worden. Daar chloroform mogelijk kankerverwekkend is heeft deze ontdekking een golf van onderzoek met zich meegebracht. Zo vond men bij onderzoek van drinkwater van 80 steden in de Verenigde Staten (3) concentraties voor chloroform  $< 0,1\text{--}311 \mu\text{gl}^{-1}$ , broomdichloormethaan  $0\text{--}116 \mu\text{gl}^{-1}$ , dibroomchloormethaan  $0\text{--}100 \mu\text{gl}^{-1}$  en bromoform  $0\text{--}92 \mu\text{gl}^{-1}$ .

In het PZA wordt in een van de laatste zuiveringstappen gedesinfecteerd met chloor of ozon en ons doel was na te gaan in welke hoeveelheid haloformen gevormd worden tijdens deze stappen om daardoor inzicht te verkrijgen in de mate waarin het ontvangende oppervlaktewater verontreinigd wordt met deze verbindingen. Allereerst is het dan noodzakelijk over een goede analysemethodiek te beschikken. In de literatuur worden verschillende methoden genoemd die allen neerkomen op een preconcentringsstap gevolgd door een scheiding met behulp van gaschromatografie en kwantitatieve bepaling met een halogeen specifieke detector (3 t/m 11). Wij hebben gekozen voor een preconcentrering door middel van extractie met pentaan gevolgd door een gaschromatografische bepaling (Schema 1).

Bij de monsternamen dient gezorgd te worden voor een head-space vrij monster, d.w.z. dat er geen lucht ingesloten mag worden tussen de vloeistofspiegel en de dop van de fles. Dit leidt tot lagere haloformgehalten door verlies via de gasfase. Indien het monster vrij chloor bevat, dan dient dit onmiddellijk na de monsternamen gereduceerd te worden tot chloride, daar de vorming van haloformen doorgaat zolang vrij chloor aanwezig is.

Schema 1 - Analyse haloformen.



wezig is. Hiertoe voegen wij enkele kristalletjes natriumthiosulfaat toe aan het monster, waarna het in de koelkast bewaard wordt.

Preconcentrering en scheiding van het grootste deel van het organisch materiaal is noodzakelijk omdat gerekend moet worden met een concentratie van  $0\text{--}500 \mu\text{gl}^{-1}$  haloform in aanwezigheid van  $10\text{--}250 \text{mg l}^{-1}$  organische koolstof.

De concentrering wordt bereikt door 100 ml monster te extraheren met 10 ml pentaan (pesticide kwaliteit). Voor een kwantitatieve analyse is het noodzakelijk het extractierendement te kennen. In de literatuur (8, 12 t/m 14) wordt afhankelijk van de onderzoeker en de chloroformconcentratie een rendement van 69–92 % gevonden. Deze grote variatie weerspiegelt waarschijnlijk vooral de problemen die ondervonden worden bij het samenstellen van een betrouwbaar ijkmonster met concentraties van  $0\text{--}200 \mu\text{gl}^{-1}$ . De variatie binnen een meetserie is meestal vrij gering, maar tussen verschillende series kunnen grote verschillen optreden. Om dit te voorkomen wordt al het glaswerk nauwkeurig schoongemaakt en vooraf gedurende tenminste twee uur verhit op  $120^\circ$  en wordt het werken met andere gechloroerde koolwaterstoffen in de directe werkomgeving verboden. Met dit soort maatregelen vonden wij via een standaardadditie methode een konstant extractierendement, dat niet afhangt van het soort water. Zowel voor tertiair gezuiverd afvalwater als voor het voorbezonden afvalwater vonden wij voor chloroform een rendement van 84 %. De betrouwbaarheid van de analyse neemt echter af bij toenemende vervuiling van het water, zoals bleek uit een toenemende standaarddeviatie bij de bepaling in voorbezonden afvalwater. Mogelijk dat de aanwezigheid van zwevende bestanddelen en oppervlakte actieve stoffen hierbij een rol speelt. Het extract wordt direct geïnjecteerd in de gaschromatograaf. Wij gebruiken een Varian 3700 GC met een 3 m x 2 mm ID glazen kolom, gevuld met 15 % OV-225 op Chromosorb W-HP. Bij  $90^\circ$  geeft deze kolom in 12 minuten een uitstekende scheiding tussen de vier haloformen. De detectie gebeurt met een elektroneninvangdetector, waarmee een detectiegrens van  $0,1\text{--}0,5 \mu\text{gl}^{-1}$  wordt bereikt. De chromatograaf is aangesloten op een computersysteem, dat een uitgebreide rapportage verzorgt van o.a. retentietijden, piekhoogten, piekoppervlakte en % verdeling.

Het resultaat van een analyse kan geïllustreerd worden aan een bepaling in Delfts drinkwater (afb. 1), waaruit overduidelijk de aanwezigheid van de vier haloformen blijkt. Het piekoppervlak is geen



IR. E. W. B. DE LEER  
Laboratorium voor Analytische  
Chemie  
TH Delft

desinfectieproces, de meting van totaal en actief chloor op een tweetal plaatsen, dan wel de meting van ozon concentraties in de gas- en vloeistoffase. De geautomatiseerde gegevensverwerking met behulp van een minicomputersysteem, dat tevens zorgt voor de verwerking van de meetresultaten, wordt voorbereid.

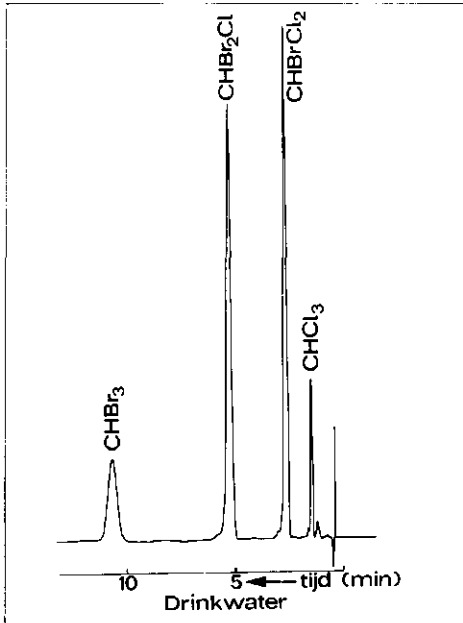
De doelstelling van het onderzoek naar de analyse van organische microverontreinigingen is tweeledig.

1. Onderzoek naar methoden die geschikt zijn voor de identificatie en analyse van organische microverontreinigingen (d.w.z. ppm en ppb hoeveelheden) in afvalwater. Dit werk is zuiver analytisch-chemisch gericht en omvat o.a. de isolering van microverontreinigingen met XAD-harsen, de scheiding van de componenten met chromatografische technieken en de identificatie met massaspektroscopie.

2. Het bepalen van de concentratie van microverontreinigingen in de verschillende zuiveringsstappen bij wisselende procescondities. Dit aspect is chemisch of zuiveringstechnisch gericht en uit de resultaten wordt getracht inzicht te verkrijgen in het zuiveringsgedrag van de installatie. Deze beide doelstellingen wil ik in deze voordracht illustreren aan de hand van de analyse van haloformen in afvalwater.

## Analyse

Haloformen hebben de algemene formule  $\text{CHXYZ}$ , waarin X, Y en Z een van de halogenen F, Cl, Br of I zijn. De eenvoudigste vertegenwoordiger van de groep is chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) en de andere meest voorkomende zijn broomdichloormethaan



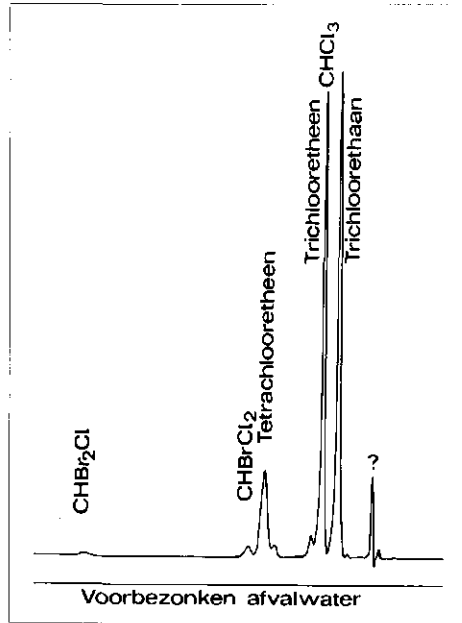
Afb. 1 - Chromatogram haloformen in drinkwater.

directe maat voor de concentratie daar de responsie van de detector nogal verschilt voor de vier componenten.

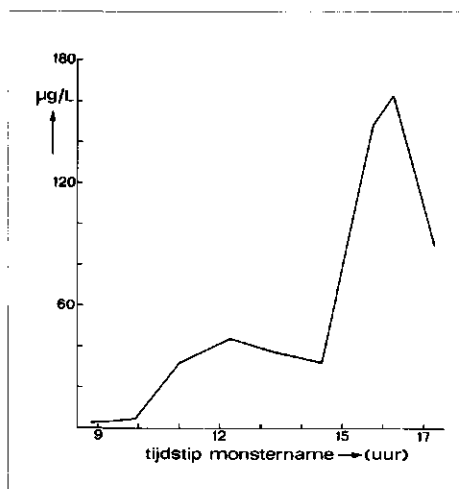
**Resultaten analyse afvalwater**

In ruw afvalwater blijken naast de vier haloformen meestal nog een aantal andere gechloteerde koolwaterstoffen voor te komen (afb. 2). De haloformen  $\text{CHBrCl}_2$  en  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  die in drinkwater de grootste pieken geven zijn nu maar ondergeschikte componenten. Daar deze verbindingen waarschijnlijk alleen in drinkwater voorkomen, zou uit de concentratie hiervan een idee gekregen kunnen worden van de hoeveelheid drinkwater die in het afvalwater terecht komt.

Chloroform is wel een belangrijke component, de concentratie is echter veel hoger dan in drinkwater. Naast chloroform zijn trichloorethaan, trichlooretheen en tetrachlooretheen de belangrijkste gechloteerde koolwaterstoffen. Daar dit veel gebruikte oplosmiddelen zijn duidt de aanwezigheid hiervan op een belangrijke industriële component in het afvalwater. De chloroform concentratie varieert sterk tijdens een werkdag (afb. 3), waarden van 3 — 180  $\mu\text{g/l}^{-1}$  werden gemeten. De concentraties van de andere gechloteerde koolwaterstoffen varieerde tussen 0 — 500  $\mu\text{g/l}^{-1}$ . Uit het verloop van de chloroform concentratie in de zuiveringinstallatie, blijkt dit goed verwijderd te worden (Schema 2). Zo veel mogelijk rekening houdend met de verblijftijd in de verschillende delen van de installatie, werden op een dag op een viertal plaatsen monsters genomen. Het voorbezonken afvalwater bevatte 23,9  $\mu\text{g/l}^{-1}$



Afb. 2 - Chromatogram gechloteerde verbindingen in afvalwater.



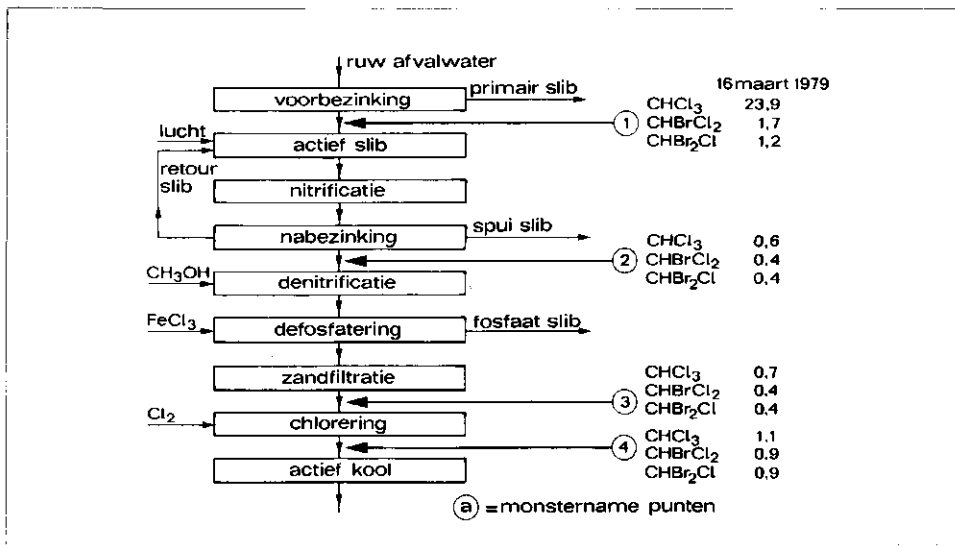
Afb. 3 - Chloroform in voorbezonken afvalwater.

chloroform en dit was afgenomen tot 0,6  $\mu\text{g/l}^{-1}$  na het actief slib en het nitrificatie proces. De chloroform concentratie na het actief slib proces is vrijwel onafhankelijk van de concentratie in het ruwe afvalwater en meestal kleiner dan 1  $\mu\text{g/l}^{-1}$ . Laboratoriumexperimenten hebben aangetoond dat dit een beluchtingseffect is en geen biologische verwijdering (15). Chloroform en andere vluchtige gechloteerde koolwaterstoffen blijken bijzonder effectief uitgeblazen te worden. Het resultaat is dat na het actief slib proces de concentratie van de haloformen een orde grootte lager is dan in bijv. Rotterdamse drinkwater. In de rest van de installatie werd geen verdere daling aangetoond, alleen een lichte stijging na de desinfectie met chloor.

**Haloform vorming tijdens de desinfectie**

De vorming van haloformen tijdens het desinfectieproces hebben wij wat nader bestudeerd. Een groot aantal procesvariabelen zijn hierbij mogelijk, zoals chloordosering,  $P_H$ , rest organische stof, ammonium- en organische stikstofgehalte, temperatuur, e.d. Allereerst hebben wij gekeken naar de variatie in de haloform concentratie in het effluent van de chlooringskolom op een normale bedrijfsdag (Tabel 1). Bij een chloordosering van 5  $\text{mg/l}^{-1}$  en een contacttijd van 20 minuten varieerde de toename in het haloformgehalte van 20 — 34  $\mu\text{g/l}^{-1}$ . De TOC en het  $\text{NH}_4\text{-N}$  gehalte varieerde die dag nauwelijks, evenals het chloorverbruik in 20 minuten. De chloordosering blijkt, zoals verwacht, een belangrijke invloed te hebben op de hoeveelheid haloform die gevormd wordt (afb. 4). Aan een steekmonster van het influent van de chlooringskolom hebben wij in batchgewijze experimenten ver-

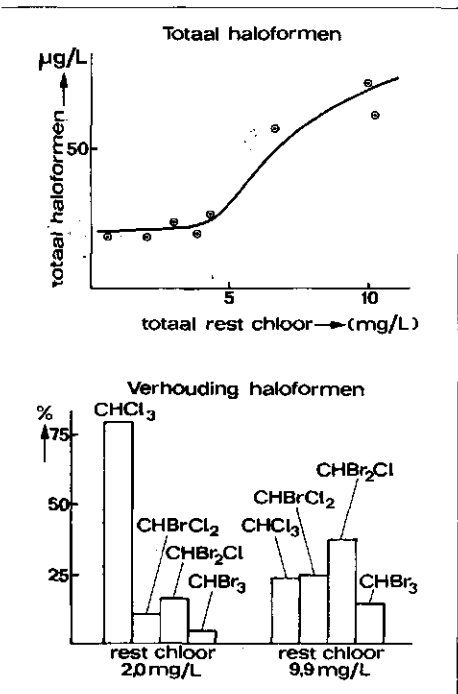
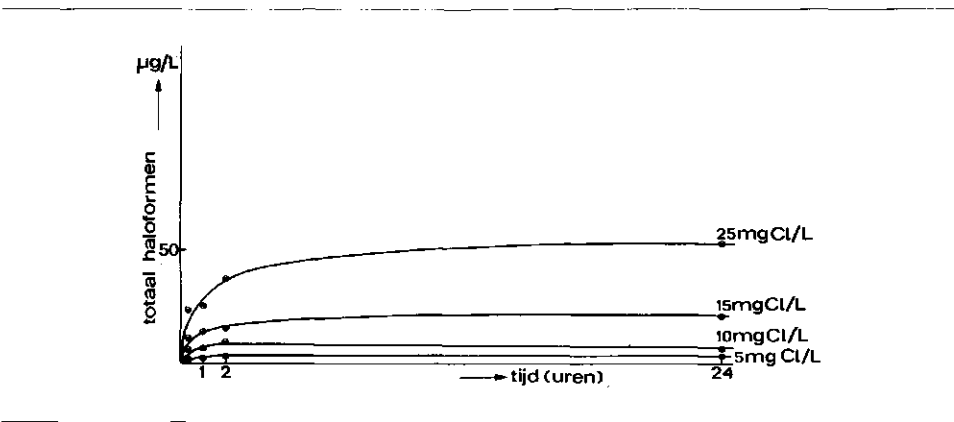
Schema 2 - Chloroform concentratie in afvalwater na diverse zuiveringsstappen.



TABEL I - Haloform vorming tijdens de desinfectie.

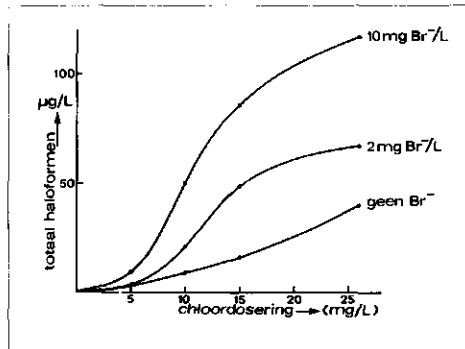
Chloordosering mg/l	TOC mgC/l	DPD (mg/l)		totaal haloformen µg/l	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mgN/l
		vrij chloor	totaal chloor		
influent	14-17	—	—	0,3 - 0,6	—
5,18	16,0	0,21	0,89	33,8	0,15
4,71	14,2	0,22	0,82	20,3	0,24
4,68	14,5	0,22	0,75	20,2	0,18
4,95	14,8	0,16	0,86	27,0	0,14
4,92	14,2	0,22	0,83	32,4	0,11

Afb. 4 - Haloformvorming in gezuiverd afvalwater (NH<sub>4</sub> - N = 12,8 mg/l<sup>-1</sup>). Invloed contacttijd en chloordosering.



Afb. 5 - Haloformvorming in gezuiverd afvalwater (NH<sub>4</sub> - N = 0,15 - 0,92 mg/l<sup>-1</sup>). Invloed van de chloordosering op de totale hoeveelheid na 20 min. contacttijd en op de productverdeling.

verschillende hoeveelheden chloor gedoseerd. Het NH<sub>4</sub>-N gehalte bedroeg 12,8 mg/l<sup>-1</sup> en de TOC 15 mg/l<sup>-1</sup>. Verhoging van de chloordosering geeft een duidelijke verhoging van de totaal gevormde hoeveelheid haloform, die vrijwel compleet is na een contacttijd van twee uur.



Afb. 7 - Invloed bromide concentratie op de totaal gevormde hoeveelheid haloform.

25 mg/l<sup>-1</sup> chloor werd gedoseerd en de produktverdeling bepaald werd als functie van de toegevoegde hoeveelheid bromide. (Afb. 6). De gevormde hoeveelheid bromoform wordt relatief steeds belangrijker bij een toenemende bromide concentratie. Zo veranderde het percentage bromoform van 30 % bij geen toevoeging van bromide in 85 % bij toevoeging van 10 mg/l<sup>-1</sup>.

0 mg Br<sup>-</sup> wil in deze niet zeggen dat de concentratie = 0, maar dat geen bromide werd toegevoegd. De natuurlijke bromide concentratie in het gezuiverde afvalwater is ongeveer 1 mg/l<sup>-1</sup>. Niet alleen de verhouding tussen de vier haloformen is sterk afhankelijk van het bromide gehalte, maar ook de totale hoeveelheid die gevormd wordt (afb. 7).

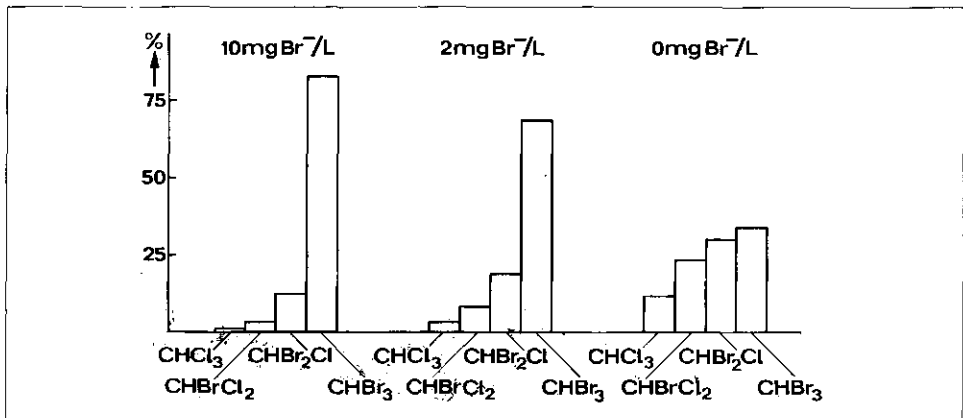
Het blijkt dat, onafhankelijk van de chloordosering, bij een hoger bromide gehalte meer haloform wordt gevormd. De vorming van haloformen zet echter ook hier pas goed in bij doseringen die groter zijn dan 5 mg/l<sup>-1</sup>. Indien gekeken wordt naar de vorming van de individuele haloformen (afb. 8) dan blijkt dat bijv. bij een chloordosering van 25 mg/l<sup>-1</sup> en 2 mg/l<sup>-1</sup> Br<sup>-</sup> de chloroformvorming al binnen 20 minuten compleet is, maar dat de vorming van de overige haloformen, en dan vooral bromoform, gewoon doorgaat.

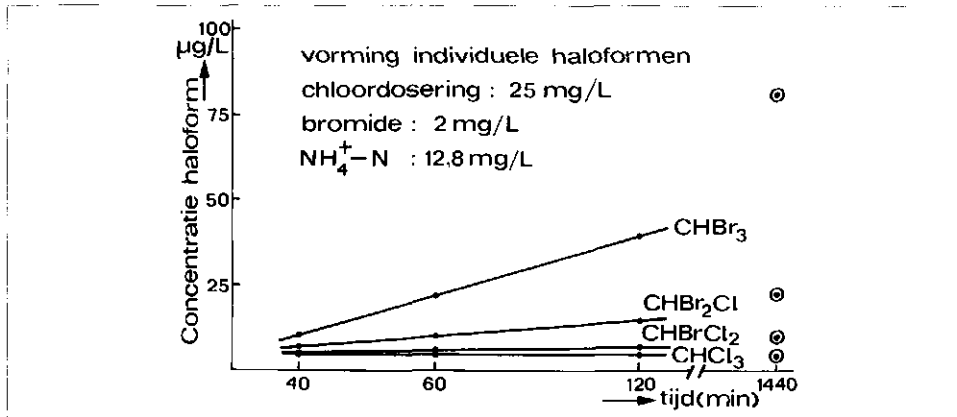
De invloed van de chloordosering op de hoeveelheid haloform die na 20 minuten gevormd is, wordt weergegeven door afb. 5. Bij een verhoging van de chloordosering blijft de gevormde hoeveelheid eerst vrijwel constant op ongeveer 20 µg/l<sup>-1</sup>.

Pas boven 5 mg/l<sup>-1</sup> restchloor vindt een sterke stijging plaats in de totaal gevormde hoeveelheid. De verhouding tussen de vier gevormde haloformen blijkt bij deze experimenten sterk te variëren. Bij lage restchloor gehalten wordt voornamelijk chloroform gevormd en bij hoge restchloor gehalten juist meer bromoform.

Het vermoeden bestond dat het bromide gehalte van het afvalwater hier een belangrijke rol bij speelt. Dit bleek overduidelijk uit experimenten waarbij aan een effluent

Afb. 6 - Invloed bromide concentratie op de verhouding tussen de vier gevormde haloformen.





Afb. 8 - Vormingssnelheid individuele haloformen.

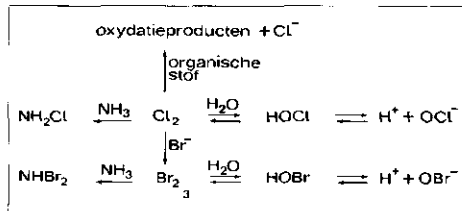
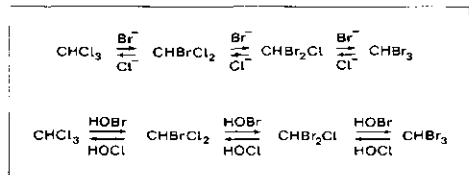
**Discussie**

Ik wil trachten hier een ruwe schets te geven van een mogelijke verklaring voor deze verschijnselen. De verklaring is zeker nog niet compleet, daar vele factoren een rol spelen en het onderzoek nog niet is afgerond. De belangrijkste factoren die een rol spelen bij de vorming van haloformen tijdens de desinfectie zijn:

1. Chloorbehoefte voor oxydatie
2. NH<sub>4</sub>-H en organisch-N gehalte
3. P<sub>II</sub>
4. Bromide gehalte
5. Chloordosering
6. TOC
7. Temperatuur

Naast deze factoren worden in de literatuur nog een aantal reacties tussen haloformen en Cl<sup>-</sup>/Br<sup>-</sup> of HOCl/HOBr genoemd, die onze resultaten mogelijk gedeeltelijk zouden kunnen verklaren (afb. 9). Volgens Piet e.m. (16) zou chloroform onder bepaalde condities een substitutiereactie kunnen geven met bromide, waardoor de vorming van de gebromeerde haloformen gedeeltelijk te verklaren zou zijn. Ook Hart (17) geeft een dergelijke reactie, maar dan tussen chloroform en onderbromigzuur. Het is ons echter niet gelukt de eerste reacties aan te tonen onder de door ons gebruikte reactiecondities, zelfs niet bij extreem hoge bromide concentraties. De tweede reactie geeft inderdaad sporen van omzetting te zien, echter onvoldoende om de waargeno-

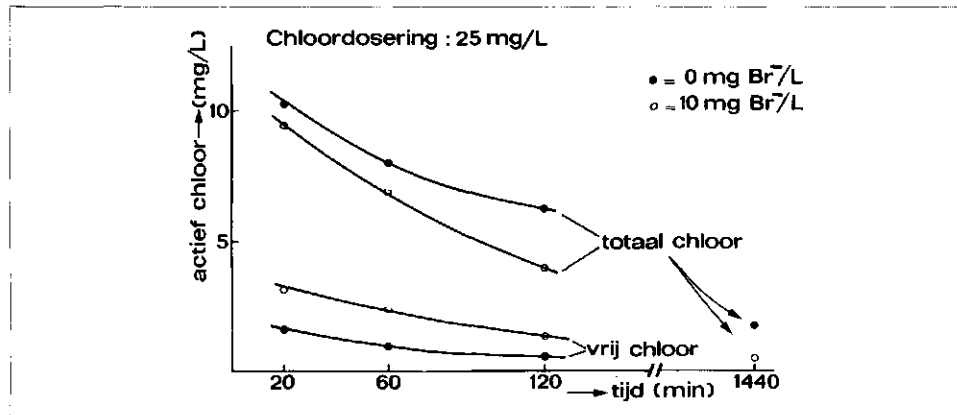
Afb. 9 - Reacties van haloformen met Br<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> en HOBr/HOCl.



Afb. 10 - Reacties van chloor tijdens desinfectie.

men verschijnselen te kunnen verklaren. Voor een verklaring wordt het volgende beeld voorgesteld: Het gezuiverde afvalwater bevat nog een kleine hoeveelheid organisch materiaal dat geoxydeerd kan worden door chloor. Het hiervoor benodigde chloor wordt snel verbruikt en pas wanneer aan deze behoefte is voldaan komt voldoende chloor beschikbaar voor de vorming van haloformen. Deze snelle chloorbehoefte bedroeg in het door ons onderzochte gezuiverde afvalwater ongeveer 5 mg/l<sup>-1</sup>. Bij hogere chloordoseringen treedt chloor ook in reactie met het aanwezige ammonium en bromide (afb. 10). Chloor heeft een hogere oxydatiepotentiaal dan broom en alle aanwezige bromide wordt dan ook direct geoxydeerd tot broom. Verder hydrolyseert het chloor natuurlijk tot onderchlorigzuur, dat afhankelijk van de p<sub>H</sub>

Afb. 11 - Verloop actief chloorconcentratie bij desinfectie gezuiverd afvalwater.



dissocieert tot hypochloriet. Met ammoniaal geeft het chloor de bekende chlooramines. Bij de in ons geval gebruikte NH<sub>4</sub>-N concentraties van ongeveer 10 mg/l<sup>-1</sup> is vrijwel alle chloor aanwezig in de vorm van monochlooramine. Dit chlooramine is vrijwel niet reactief in de reacties waarbij chloroform gevormd wordt, waardoor de chloroformvorming snel stopt na de chloordosering. Tijdens de dosering is, door onvoldoende menging, de chloor concentratie plaatselijk zo hoog dat chloroform gevormd kan worden. Daarna wordt het chloor zo effectief in broom en chlooramines omgezet dat geen verdere chloorformvorming meer optreedt.

Het gevormde broom hydrolyseert met water tot onderbromigzuur. De verdergaande dissociatie tot het hypobromiet zal echter pas bij hogere p<sub>H</sub> optreden, daar dit zuur veel zwakker is dan het HOCl. Met ammoniaal geeft broom dibroomamine. De werkhypothese is nu dat het dibroomamine veel reactiever is dan monochlooramine en wel deelneemt in reacties die haloformen geven. De vorming van bromoform blijft daardoor normaal doorlopen, terwijl die van chloroform stopt (18). De hogere reactiviteit van het dibroomamine blijkt duidelijk uit de DPD-titraties, waarbij dit getitreerd wordt als vrij chloor (19) (afb. 11). Bij een chloordosering van 25 mg/l<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>-N = 12,8 mg/l<sup>-1</sup>) bleek de totaal chloor concentratie sneller af te nemen in aanwezigheid van bromide, wat wijst op een hogere reactiviteit van HOBr en NHBr<sub>2</sub>.

Ondanks dat de totaal chloor concentratie in aanwezigheid van bromide in alle onderzochte gevallen lager was dan bij afwezigheid van bromide, bleek de actief chloor concentratie dan juist hoger te zijn. Bij de gebruikte ammonium concentraties zal vrij onderchlorigzuur en onderbromigzuur niet aanwezig zijn, zodat geldt dat totaal chloor = NH<sub>2</sub>Cl + NHBr<sub>2</sub> en actief chloor = NHBr<sub>2</sub>. Ook voor afvalwater waaraan geen bromide is toegevoegd zal he



## Vereniging van Exploitanten van Waterleidingbedrijven in Nederland

### Vergaderingen

- 15 april 1980, 10.10 uur:  
CLW, WMN Utrecht
- 17 april 1980, 10.00 uur:  
RIG-Oost, WMO Zwolle
- 17 april 1980, 10.15 uur:  
College van Bedrijfsdirecteuren, VEWIN
- 23 april 1980, 9.30 uur:  
RIG-West, VEWIN
- 24 april 1980, 10.15 uur:  
Werkgroep Automatisering en Informatievoorziening, VEWIN
- 24 april 1980, 14.30 uur:  
Dagelijks Bestuur, VEWIN
- 25 april 1980, 10.15 uur:  
RIG-Noord, Gem. Waterbedrijf Groningen
- 29 april 1980, 9.00 uur:  
RIG-Zuid, Gemeentebedrijven Eindhoven
- 2 mei 1980, 10.00 uur:  
Centraal Plancollege, WOB, 's-Hertogenbosch
- 7 mei 1980, 10.00 uur:  
RIG-Oost, WOG Doetinchem
- 14 mei 1980, 10.10 uur:  
CLW, WMN Utrecht
- 14 mei 1980, 13.30 uur:  
Werkgroep Herziening Aanbevelingen,
- 22 mei 1980, 10.15 uur:  
College van Bedrijfsdirecteuren, VEWIN
- 23 mei 1980, 10.30 uur:  
College van Bedrijfsjuristen, PWN Bloemendaal
- 28 mei 1980, 10.30 uur:  
Dagelijks Bestuur, VEWIN
- 28 mei 1980, 14.30 uur:  
Bestuur, VEWIN
- 29 mei 1980, 10.10 uur:  
COW, WMN Utrecht

### Openbaar gemaakte octrooi-aanvragen

- Nadere inlichtingen zijn verkrijgbaar bij de Octrooiraad, Patentlaan 2, Rijswijk, tel. 070 - 907616.
- 7905490 - Dubbelreservoir bijv. voor toepassing in omgekeerd-osmose-inrichtingen en andere water-technische installaties. L & C Steinmüller GmbH te Gummersbach Bondsrepubliek Duitsland.
- Opbm 163131 - Inrichting voor het beluchten van water. Frans Evens te Borgerhout, België.
- Opbm 163194 - Meertrapsontspanningsverdamper voor het ontzouten van water. Societa Italiana Resine SpA te Milaan, Italië.

*organics reconnaissance survey for halogenated organics.*

4. K. L. E. Kaiser en B. K. Oliver (1976). *Anal. Chem.*, (48) 2207. *Determination of volatile halogenated hydrocarbons in water by gas-chromatography.*
5. G. J. Piet, P. Slingerland, F. F. de Grunt, M. P. M. v. d. Heuvel en B. C. J. Zoeteman (1978) *Anal. Lett.* (11A), 437. *Determination of very volatile halogenated organic compounds in water by means of direct head-space analysis.*
6. J. E. Henderson, G. R. Peyton en W. H. Glaze, in L. H. Keith (Ed.), *Identification and analysis of organic pollutants in water*, Ann Arbor Science Publ. Inc., Ann Arbor, 1976, p. 105. *A convenient liquid-liquid extraction method for the determination of halomethanes in water.*
7. J. P. Mieux (1977). *Jour. AWWA*, (69), 60, *A rapid and sensitive method for determining volatile organohalides in water.*
8. J. J. Richard en G. A. Junk, (1977). *Jour. AWWA*, (69) 62. *Liquid extraction for the rapid determination of halomethanes in water.*
9. A. A. Nicholson, O. Meresz en B. Lemyk, (1977). *Anal. Chem.*, (49) 814. *Determination of free and potential haloforms in drinking water.*
10. L. D. Kissinger en J. S. Fritz, (1976). *Jour. AWWA*, (68) 435. *Analysis of drinking waters for haloforms.*
11. L. Renberg (1978). *Anal. Chem.*, (50) 1836. *Determination of volatile halogenated hydrocarbons in water with XAD-4 resin.*
12. A. R. Trussell, M. D. Umphres, L. Y. C. Leong en R. R. Trussell, (1979). *Jour. AWWA*, (71) 385. *Precise analysis of trihalomethanes.*
13. M. M. Carma, M. R. Siddique, K. T. Doty en A. Machis, (1979). *Jour. AWWA*, (71) 389. *Analysis of trihalomethanes in aqueous solutions: a comparative study.*
14. R. C. Dressman, A. A. Stevens, J. Fair en B. Smith, (1979). *Jour. AWWA*, (71), 392, *Comparison of methods for determination of trihalomethanes in drinking water.*
15. Onderzoek HBO stageair A. van Adrichem.
16. G. J. Piet, B. C. J. Zoeteman en P. Slingerland, in M. Sonneborn, *WaBoLu Berichte* 78/3, p. 21. *Der Effect der Chlorung auf die Trinkwasserqualität.*
17. O. O. Hart, (1979). *Prog. Wat. Tech.*, (10) 917 *The effect of process configuration on the formation of volatile organohalogen compounds in reclaimed water.*
18. Recentelijk werk heeft aangetoond dat dibroomamine met humuszuur bromoform geeft, terwijl met monochlooramine geen chloroform gevormd wordt.
19. A. T. Palin (1974). *J. Inst. Water Eng.*, (28) 139. *Analytical control of water disinfection with special reference to differential DPD methods for chlorine, chlorine dioxide, bromine, iodine and ozone.*



actief chloor vrijwel uitsluitend dibroomamine zijn doordat de natuurlijke bromide concentratie ongeveer  $1 \text{ mg l}^{-1}$  is. Doordat alleen het dibroomamine reactief is, worden zowel bij hoge als bij lagere chloordoseringen de gebromeerde haloformen in overmaat gevormd. Het bij reacties van dibroomamine vrijkomende bromide zal door de overmaat monochlooramine weer omgezet worden tot dibroomamine, waardoor de haloformvorming door kan lopen totdat alle actief chloor verbruikt is.

### Samenvatting

1. De analyse van haloformen in afvalwater via een extractieprocedure met pentaan, gevolgd door een gaschromatografische scheiding en kwantificering met een elektronen-invang-detector werkt bijzonder goed. Monstervoorbereiding en analyse nemen niet langer dan 30 minuten in beslag.
2. In huishoudelijk afvalwater komen soms hoge concentraties (tot  $500 \mu\text{g l}^{-1}$ ) aan gechlloreerde koolwaterstoffen voor, b.v. chloroform en trichlooretheen. Deze verbindingen worden echter bijzonder goed verwijderd door het uitblazen in de actief slib tank. In het effluent van de actief slib tank is de concentratie aan haloformen ( $0-2 \mu\text{g l}^{-1}$ ) een orde grootte lager dan in Rotterdams drinkwater.
3. Bij chloordoseringen van minder dan  $5 \text{ mg l}^{-1}$  aan tertiair gezuiverd afvalwater worden nauwelijks haloformen gevormd door de directe oxydatiebehoefte van in het water nog aanwezig organisch materiaal.
4. Welk haloform en in welke hoeveelheid dit gevormd wordt is bij hoge chloordoseringen sterk afhankelijk van een aantal factoren zoals ammonium gehalte,  $p_{\text{H}}$  en bromide concentratie. Onder ongunstige omstandigheden (chloordosering =  $25 \text{ mg l}^{-1}$ , bromide =  $10 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $p_{\text{H}} = 8$ ) werd tot  $150 \mu\text{g l}^{-1}$  haloform gevormd.

### Dankbetuiging

Het experimentele werk is voor het grootste deel uitgevoerd door mevr. C. Erkelens en W. van Nes.

### Literatuur

1. J. J. Rook (1974). *Proc. Wtr. Trtmt. Exam.*, (23) 234. *Formation of haloforms during chlorination of natural water.*
2. T. A. Bellar, J. J. Lichtenberg en R. C. Kroner, (1974). *Jour. AWWA*, (66) 703. *The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water.*
3. J. M. Symons, T. A. Bellar, J. K. Craswell, J. DeMarco, K. L. Kropp, G. G. Robeck, D. R. Seeger, C. J. Slocum, B. L. Smith en A. A. Stevens, (1975). *Jour. AWWA*, (67) 634. *National*