

# Een methode voor een snelle semi-kwantitatieve bepaling van gaschromatografeerbare organische stoffen in oppervlaktewater

## Inleiding

Bij de bepaling van organische stoffen in water dat voor de bereiding van drinkwater wordt gebruikt, wordt men geconfronteerd met een aantal vragen, zoals:

Waarom, en tot welk concentratieniveau wil men organische stoffen analyseren?

Hoe kan men organische stoffen uit het water isoleren?

De eerste vraag (die nogal eens wordt vergeten) is bepalend voor de aard van de analyse en kan op meerdere wijzen worden beantwoord, o.a.:



ING. R. DE GROOT  
WRK

1e. Om de invloed na te gaan van de samenstelling van het water op de gezondheid van de gebruiker.

2e. Om te controleren of er stoffen in voorkomen, die het water ongeschikt maken voor de bereiding van drinkwater.

Het is duidelijk dat beide antwoorden verschillende eisen aan de analyse stellen.

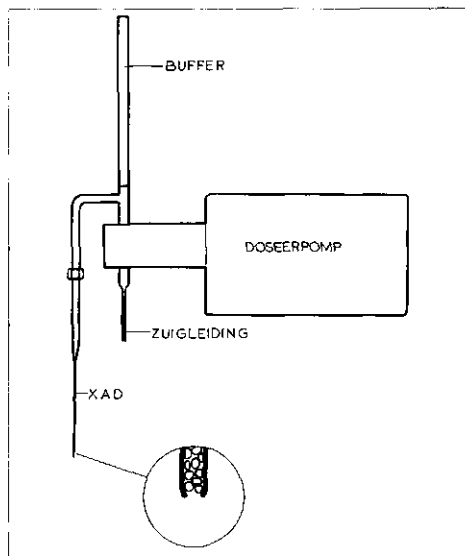
In het eerste geval is het van belang om een zo gedetailleerd mogelijk beeld te verkrijgen en dit beeld te vergelijken met een toxicologisch onderzoek. Men moet dus trachten een redelijke kwantitatieve nauwkeurigheid te bereiken en een detectiegrens die waarborgt dat het overgrote deel van het organisch materiaal bij de analyse betrokken wordt. Als men aanneemt dat een mens dagelijks ca. 3 liter water consumeert, krijgt hij gedurende een 70-jarig leven een verbinding die in een concentratie van minder dan 1 ng/l voorkomt niet meer naar binnen dan 100 µg.

Daar bovendien het aantal verbindingen dat beneden een concentratie van 1 ng/l in het oppervlaktewater voorkomt, zeer groot is, en de analyse hiervan zeer tijdrovend en moeilijk zou worden, lijkt voorlopig een grens van 1 ng/l een redelijk uitgangspunt.

Deze grens kan, naarmate meer toxicologische gegevens beschikbaar komen, voor bepaalde groepen van verbindingen worden aangepast.

In het tweede geval wil men *snel* een overzicht hebben van de in het oppervlaktewater voorkomende organische stoffen om, mocht er een toxische stof in een te hoge concentratie voorkomen, snel in te kunnen grijpen (toxicologisch onderzoek vergt i.h.a. te veel tijd).

Om een tijdig ingrijpen praktisch mogelijk te maken is bij deze benaderingswijze dus



Afb. 1 - Schema doseerpomp met pasteurpipet.

een *snelle* analyse noodzakelijk.

Voorts is de kwantitatieve precisie van minder belang dan in het eerste geval, aangezien hier slechts de plotselinge toename in concentratie van bepaalde verbindingen van belang is. Vanwege de snelheid van de analyse moet men concessies doen t.a.v. de onderste analysegrens. Indien men echter in beschouwing neemt dat het gehalte van de meeste organische stoffen bij een goede zuivering van oppervlaktewater tot drinkwater met meer dan 99 % wordt gereduceerd lijkt hier een grens van 0,1 µg/l, die in de praktijk zonder veel moeite is te realiseren, nog acceptabel.

## Isolatie

Aangezien het veelal niet mogelijk is de organische stoffen direct in de waterfase te bepalen, dienen ze hieruit te worden geïsoleerd.

Daar bovendien de gebruikte instrumentele technieken (gaschromatografie, massaspectrometrie) meestal niet gevoelig zijn, dient tevens de concentratie te worden verhoogd. De wijze waarop dit tot enige jaren geleden voornamelijk gebeurde was extractie met een organisch oplosmiddel, gevolgd door indampen.

Afb. 1a - Blanco.



Bij deze methode worden dikwijls grote monstervolumina gebruikt (ca. 10 liter), die intensief gemengd worden met ca. 1 liter extractiemiddel, waarvan het volume vervolgens tot ca. 1 ml wordt teruggebracht. Wil men voor een breed scala van organische stoffen goede extractierendementen verkrijgen, dan moet veelal meerdere malen geëxtraheerd worden. Ook wordt hiervoor continue extractie toegepast. Vervolgens moet het extract nog worden ingedampd. Tezamen met het schoonmaken van het glaswerk, het vooraf destilleren van het extractiemiddel, dat zeer zuiver moet zijn, kost dit ongeveer 20 uur. Het is dus duidelijk dat deze methode voor een snelle overzichtsanalyse, zoals hierboven is bedoeld, minder geschikt is.

Een methode, die hiervoor wel perspectief biedt is adsorptie aan XAD (macroporeuze hars) zoals o.a. beschreven door Junk e.a. (1974) [1, 2].

## Isolatie van organische stoffen m.b.v. XAD

XAD-hars blijkt de eigenschap te bezitten een breed scala van organische stoffen te adsorberen.

De adsorptie is relatief zwak, zodat de geadsorbeerde stoffen in het algemeen gemakkelijk met een organisch oplosmiddel van de kolom zijn te elueren (dit in tegenstelling tot desorptie van actieve kool, die vaak problematisch is).

Rendementen voor diverse verbindingen zijn door verschillende onderzoekers bepaald en liggen in het algemeen gunstig (> 90 %). Van Rossum [3] onderzocht de eigenschappen van diverse typen XAD en vond, dat een mengsel van gelijke delen XAD4 en XAD8 de beste resultaten gaf. Dit mengsel is dan ook bij ons verdere werk gebruikt.

Aangezien XAD vele malen zijn eigen gewicht aan organisch materiaal kan adsorberen, kunnen we volstaan met een zeer kleine hoeveelheid. Een hoeveelheid van ca. 0,1 ml XAD slurrie is, zoals uit het onderstaande blijkt, voor routine-analyses ruimschoots voldoende. Deze hoeveelheid kan op eenvoudige wijze in een pasteurpipet geborgen worden. Het uiteinde van het

pipetje wordt hiertoe even in een vlam gehouden, zodat de diameter iets vermindert; de XAD slurrie kan nu zonder meer in de pipet gebracht worden, waarbij een hoeveelheid van 0,1 ml net het capillaire deel van de pipet vult (afb. 1).

Voor de aanvang van de analyse wordt eerst enige malen met ether en vervolgens met water gespoeld.

Deze behandeling waarborgt een blanco zonder noemenswaardige stoorpieken (afb. 1a).

De pasteurpipet wordt nu met een teflon ferrule aan een doseerpompje bevestigd. De zuigleiding van het pompje (1/8" r.v.s.) wordt in het monstervat gehangen; vervolgens wordt het monster met een snelheid van ca. 3 ml/ min door het XAD kolommetje geperst.

Voor oppervlaktewater zoals van de Lek en de Rijn blijkt een monstervolume van 200 ml voldoende te zijn, zodat de adsorptiefase ca. 1 uur duurt.

Bij andere watertypen kan men vanzelfsprekend het monstervolume aanpassen.

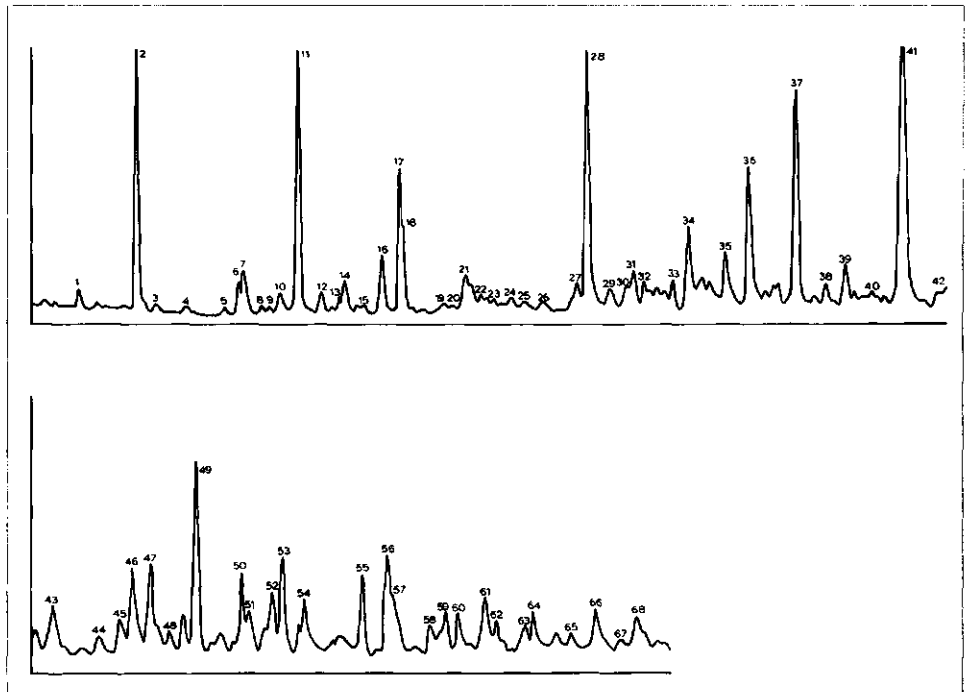
Aangezien echter nog niet precies bekend is, welke invloed in het water voorkomend slib en humuszuren, etc. op de adsorptie hebben, dient men voorzichtig te zijn deze methode op ander dan matig- tot sterk-verontreinigd oppervlaktewater toe te passen.

Eenzelfde voorbehoud dient men te maken als men met behulp van modelstoffen rendementen wil bepalen. Men moet dan, wil men echt betrouwbare gegevens verkrijgen, uitgaan van het monster zelf en niet werken met gedestilleerd water.

Onder deze omstandigheden werden de rendementen van de in de monsters voorkomende verbindingen bepaald, door het monster na passage over het XAD kolommetje nogmaals, nu echter bij de halve snelheid, over een tweede kolommetje te leiden. Hierbij bleek in het algemeen meer dan 90 % van de componenten aan het eerste kolommetje geadsorbeerd te zijn (vergelijk afb. 2 met afb. 3).

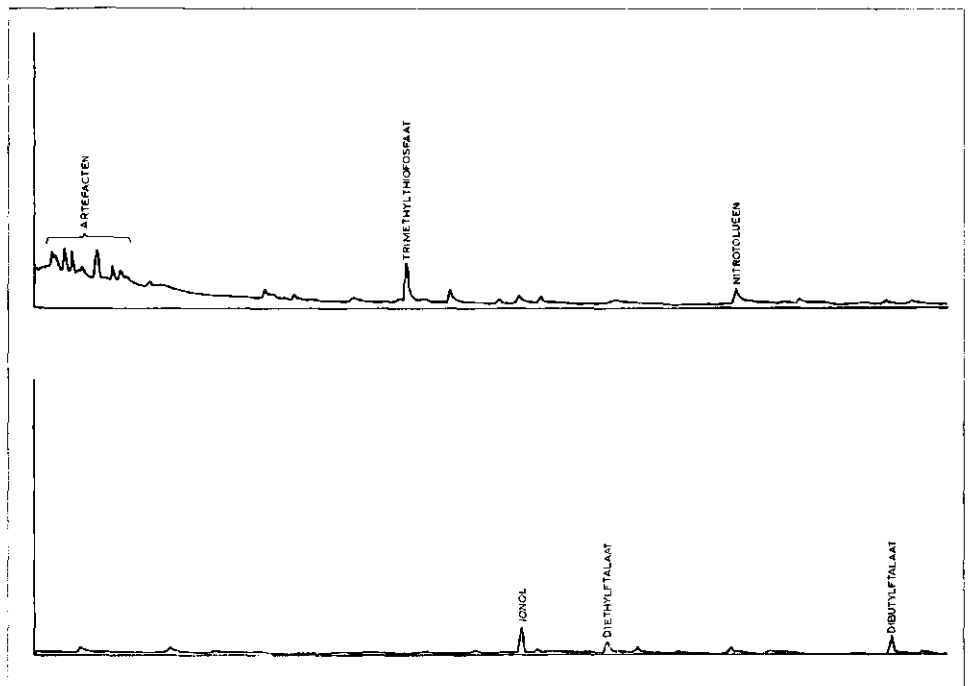
Nadat de te analyseren verbindingen aan de XAD geadsorbeerd zijn, wordt het kolommetje verwijderd en het water met stikstof uit het kolommetje verdreven.

Vervolgens wordt er geëluëerd met 0,3 ml zwavelkoolstof. Het eluaat wordt gedroogd door het over een kolommetje natriumsulfaat (eveneens in de pasteurpipet) te laten lopen. Het gedroogde eluaat wordt opgevangen in een micro vial en met stikstof afgeblazen tot ca. 2 µl. Hiervan wordt 1 µl geïnjecteerd in de gaschromatograaf. In de toekomst zal worden getracht het door Noordsij \* beschreven macro-injectiesysteem (KIWA) toe te passen, zodat direct 200 µl kan worden geïnjecteerd, waardoor



Afb. 2. Gaschromatogram van monster Lekwater (4-12-1978).

1. Tetrachlooretheen, 2. I-Chloor-Hexaan (Standaard 1 µg/l), 3, 4. Xylenen, 5. Tetrachloorethaan, 6, 7. Onbekende Ether, 8, 9. Chloortolueen, 10. C9 Alkaan, 11. Trimethylthiofosfaat, 12. C3 Benzeen, 13. C10 Alkaan, 14. Octamethylcyclotetrasiloxaan, 15, 16. Dichloorbenzenen, 17. Bis(chloorisopropyl)ether, 18. Bis(chloorpropyl)ether, 19. Ethyltoluidine, 20. C4 Benzeen, 21. Dimethylaniline, 22. C10H7 Terpeen, 23. Chloor cresol, 24. Oxindol, 25. Dichloortolueen, 26. Ethyl-Methylpyridine, 27, 28. Nitroloeeen, 29. Trimethyl-thio-thiofosfaat, 30. Trichloorbenzenen, 31. Nitroxyleen, 32. Naftaleen, 33. Tri-N-Butylamine, 34. Nitrotolueen, 35, 36. Chloornitrobenzenen, 37. I-Chloordecaan (standaard 1 µg/l), 38. Nitroxyleen, 39, 40. Diethyltolduidine, 41. N-Ethyl-Ethylaniline, 42. T-Butylfenol, 43. Nitro-anisol, 44. Dichloornitrobenzenen, 45. Nitrofenetol, 46. Nitrocresol, 47. Trimethylloxindol, 48. Trichlooraniline, 49. C6-Aniline, 50. Dinitrotolueen, 51. Bis(Dichloor Isopropyl)ether, 52. Nitro Aniline, 53. Bis(Dichloorpropyl)ether, 54, 55. Di-T-Butyl Cresol, 56. Dinitrotolueen, 57, 58, 59. C10H1802 + Terpenoïden, 60. C3-Nitro-Fenol, 61. C9 Fenol, 62. Diethylftalaat, 63. Methyl-Thiobenzothiazol, 64. Nitronaftaleen + Trimethylcitraat, 65. Azobeenzenen, 66, 67. Bistolyether, 68. C9 Fenol.



Afb. 3 - Op tweede XAD kolommetje achtergebleven componenten.

\* Zie H<sub>2</sub>O (12) nr. 8, blz. 174 e.v.

de afblaasfase kan komen te vervallen. Zwavelkoolstof is als elutiemiddel ver-  
kozen boven het door Junk gebruikte  
diethylether:

1e. omdat het zonder problemen tot een  
zeer klein volume (het hecht niet aan glas)  
is af te blazen;

2e. het geeft bij injectie op een capillaire  
kolom betere resultaten.

Of de gebruikte hoeveelheid zwavelkoolstof  
voldoende was, werd gecontroleerd door  
nogmaals met 0,3 ml te elueren. De con-  
centraties in het tweede eluaat waren in het  
algemeen minder dan 10 % van die in het  
eerste (vergelijk afb. 2 met afb. 4).

Bij gebruik van zwavelkoolstof van pro-  
analyse-kwaliteit (Merck) wordt een goede  
blanco verkregen.

Verder werd de reproduceerbaarheid van  
de methode nagegaan door eenzelfde  
monster tweemaal op de hierboven be-  
schreven wijze te analyseren. De resultaten  
stemden redelijk overeen (afb. 5).

Tenslotte heeft een eerste vergelijking tussen  
de hier beschreven methode en de extractie-  
methode volgens het KIWA aangetoond,  
dat bij XAD absorptie in het algemeen  
dezelfde verbindingen worden gevonden als  
bij extractie.

Het elueren en afblazen kost ongeveer  
15 min.; zodat binnen 1½ uur na ontvangst  
van het monster met de gaschromatografie  
kan worden begonnen.

#### Identificatie en kwantificering m.b.v. GC/MS

Het zwavelkoolstofconcentraat wordt met  
behulp van een Grob injector op een OV-1  
glazen capillair van 20 m lengte gebracht.  
Na de injectiefase, die bij kamertempera-  
tuur plaatsvindt, wordt snel opgewarmd tot  
30 - 50 °C en vervolgens wordt met 2 °/min.  
geprogrammeerd tot 250 °C.

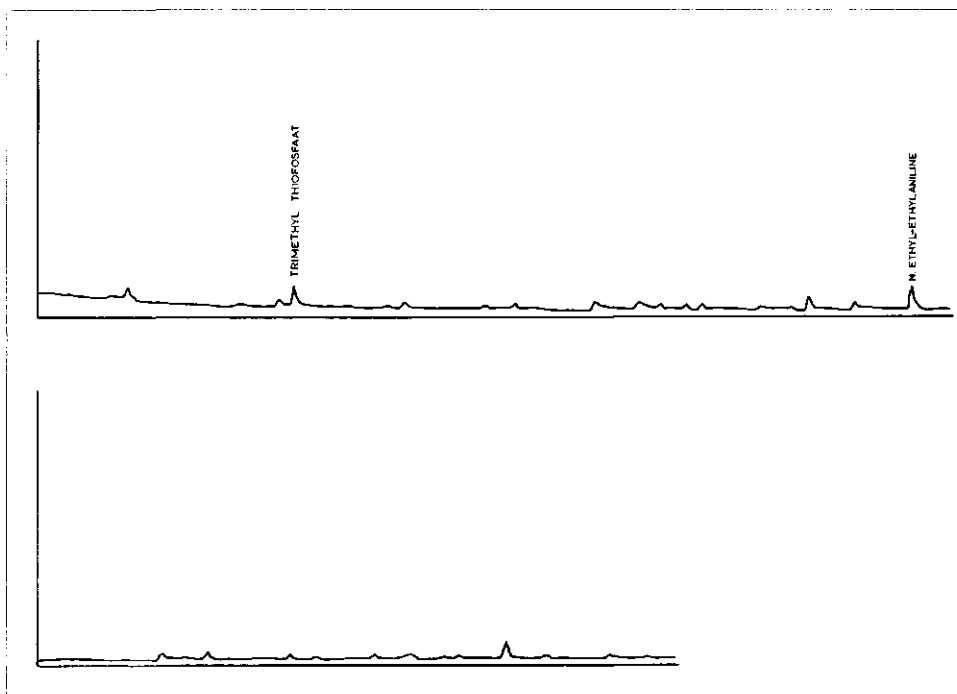
De capillaire kolom is gekoppeld met een  
massaspectrometer/datasysteem combinatie;  
zodat de van de capillaire kolom  
eluerende componenten in de massaspectra  
opgenomen kunnen worden. Deze analyse-  
fase duurt ca. 2 uur.

Hierna kunnen de in het datasysteem  
opgeslagen massaspectra geïdentificeerd  
worden.

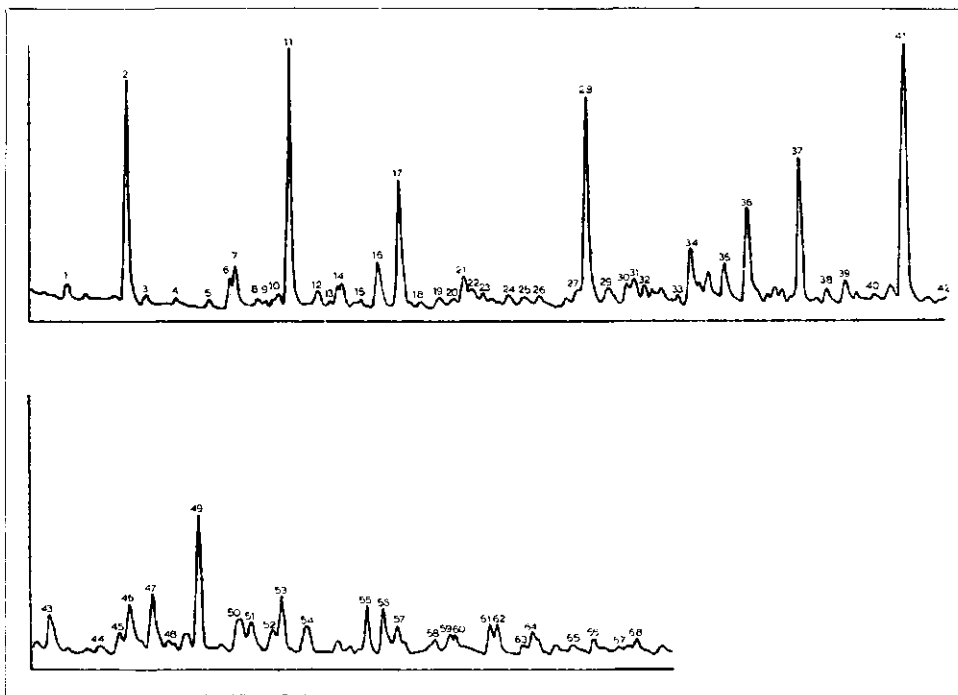
Kwantificering geschiedt door aan het  
monster standaarden van bekende concen-  
tratie toe te voegen en de in het monster  
voorkomende stoffen hiermee te vergelijken.  
Hiervoor worden 1-chlooralkanen gebruikt  
(GROB. 4), daar deze niet in de monsters  
voorkomen.

Aangezien de massaspectrometer voor  
verschillende stoffen responsfactoren heeft,  
is op deze wijze slechts een grove kwantifi-  
cering mogelijk.

Kwantitatief worden de gevonden verbin-



Afb. 4 - Tweede zwavelkoolstof eluaat.



Afb. 5 - Duplo van monster in afb. 2.

dingen dan ook onderverdeeld in 4 klassen,  
nl. <4,1; 0,1-1; 1-10 en >10 µg/l. Indien we  
echter het doel der analyse voor ogen  
houden (bewaking) is deze indeling m.i.  
voldoende.

De uitwerking van de resultaten kost nog  
eens ca. 2 uur; zodat men binnen 6 uur  
na het in behandeling nemen van het  
monster een overzicht heeft van de daarin  
voorkomende verbindingen. Indien men het  
monster ca. 6 uur stroomopwaarts van het

onttrekkingspunt voor tot drinkwater te  
zuiveren oppervlaktewater neemt, heeft men  
dus de mogelijkheid in geval van gevaar  
tijdig in te grijpen.

#### Resultaten

Met de beschreven methode werd gedurende  
6 maanden dagelijks het water van de  
Lek bij Wijk bij Duurstede geanalyseerd.  
Hierbij werden weinig moeilijkheden onder-

vonden. De gehalten van de gevonden verbindingen schommelden tussen 0,01  $\mu\text{g/l}$  en 10  $\mu\text{g/l}$  met een enkele uitschieter daarboven. In totaal werden ca. 500 verbindingen geïdentificeerd, waarvan de volgende het meest frequent werden aangetoond (tabel I).

TABEL I.

C10H16 Terpenen	Nitrobenzeen
Xylenen	Nitrotolueen
C3 Benzenen	Dinitrotolueen
C4 Benzenen	Nitroanisol
Naftaleen	Nitroxyleen
Methylnaftaleen	Nitrofenetol
Pyreen/Fluorantheen	Trimethyloxindol
C10H1802 Terpenoïden	Azobenzeen
Tetrachlooretheen	Trichloorbenzeen
Trichlooretheen	Dichloornitrobenzeen
Tetrachloorethaan	Dichloorbenzeen
Hexachloorbutadieën	Chloornitrobenzeen
Bis(Chloor-Isopropyl)ether	Dichloortolueen
Methylthiobenzothiazol	Chloortolueen
Methyl-Butylthiofenol	Nitrocresol
Difenylsulfon	T-Butylcresol
Trimethylthiofosfaat	C9-Fenol
Tributylfosfaat	Diethylftalaat
Octamethylcyclotetrasiloxaan	Dibutylftalaat
Dimethylaniline	Dioctylftalaat
Diethylalane	Bistolyether
Ethyltoluidine	Atrazine
Dimethyltoluidine	

Tenslotte wordt nog een voorbeeld gegeven van een typische dagelijkse analyse (tabel II).

TABEL II - Organische stoffen Lek 4-12-78.

	in $\mu\text{g/l}$			
	<0,1	0,1-1	1-10	>10
Alkanen				
Methylcyclohexaan				
C10H16 Terpenen	+			
Tolueen		+		
Xyleen (3 isomeren)		+		
C3-Benzenen		+		
C4-Benzenen				
Indeen				
Methyl-indaan				
Chloor-Tolueen (2 isomeren)	+			
Dichloorbenzeen		+		
Dichloortolueen		+		
Trichloorbenzeen		+		
Chloornitrobenzeen (2 isomeren)			+	
2,4 Dioxo-3 (2 Chloor-Propyl) Quinazoline				+
Dichloor Nitrobenzeen		+		
1 Tetra Chloorethyleen		+		
Hexachloorbutadieën				
Bis(Chloor)Isopropylether (2 isomeren)			+	
Tetrachloorethaan		+		
Tetrachloor Dipropylether (2 isomeren)			+	
Nitrobenzeen				
Nitrotolueen (2 isomeren)				+
Dinitrotolueen (2 isomeren)			+	
Nitroxyleen (2 isomeren)		+		
Nitroanisol			+	

	in $\mu\text{g/l}$			
	<0,1	0,1-1	1-10	>10
Nitrofenetol		+		
Dimethylaniline	+			
Diethylaniline				
Isobutyltoluidine		+		
Ethyltoluidine	+			
O-Toluidine	+			
Ethyl-Methylpyridine	+			
Diethyl Toluidine (2 isomeren)	+			
N-Ethyl-Ethylaniline				+
C6 Aniline				+
p-Nitroaniline		+		
Dichloornitronaniline			+	
Chloor-Nitronaniline	+			
Naftaleen	+			
Pyreen/Fluorantheen	+			
T-Butylfenol	+			
T-Butylcresol				
Chloorcresol	+			
Nitrocresol			+	
Di-T-Butylcresol			+	
C3-Nitrofenol			+	
Tri-Methylthiofosfaat				+
Tri (2-Chloor-Ethyl)Fosfaat			+	
Tri-Methyl Thiothiofosfaat	+			
Bis Tolyether (2 isomeren)			+	
C10H1892 Terpenoïd (3 isomeren)			+	
Octamethylcyclotetrasiloxaan			+	
Oxinhol C8H7ON(133)	+			
Tri-N-Butylamine			+	
Diethylftalaat			+	
Methyl-Thiobenzothiazol			+	
Nitronaftaleen			+	
Tri-Methylcitraat			+	
Azobenzeen			+	
Fenacetin	+			
Butylbenzeensulfonamide	+			
Di-Toluidine-Keton			+	
Dibutylftalaat (2 isomeren)				+
Difenensulfon			+	

Adsorptie aan XAD zoals hierboven beschreven kan door eenvoudig de zuigleiding van een doseerpomp in de rivier te hangen, een continue bewaking van het oppervlaktewater mogelijk maken. Met deze mogelijkheid wordt sinds februari 1979 door de WRK geëxperimenteerd.

#### Literatuur

1. Journ. of Chromatography 99 (1974) p. 745-762.
2. Z. Anal. Chem. 282 (1976), p. 331-337.
3. Journ. of Chromatography 150 (1978) p. 381-392.
4. Journ. of Chromatography 84 (1973) p. 255-273.



## Rapport 'de VAM en haar omgeving' verschenen

In oktober 1977 heeft het provinciaal bestuur van Drenthe de provinciale waterstaat verzocht een onderzoek in te stellen naar de milieuhygiënische aspecten van het VAM bedrijf te Wijster. Daartoe heeft deze een werkgroep in het leven geroepen waarin vertegenwoordigers van diverse instanties zitting hebben, nl.:

de Stichting Verwijdering Afvalstoffen (SVA);

het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding (ICW);

het Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening (RID);

het Zuiveringsschap Drenthe;

de gemeente Beilen;

de Rijks Agrarische Afvalwaterdienst (RAAD);

de provinciale planologische dienst;

de provinciale waterstaat.

De werkgroep heeft haar eerste bevindingen gepubliceerd in het thans verschenen rapport 'de VAM en haar omgeving'. De samenstellers hebben ruim gebruik gemaakt van reeds beschikbare gegevens.

In eerste instantie geeft het rapport een beschrijving van de hoeveelheid, samenstelling en herkomst van het vaste afval in Nederland.

Hoofdstuk VII gaat in op alle 'natte' aspecten die bij het exploiteren van een vuilverwerkingsbedrijf van belang zijn. De geologische gesteldheid van de bodem en de hydrologie van het gebied alsmede de waterbalans van het stortterrein worden onder de loep genomen. In dit hoofdstuk komen ook de fysisch-chemische en de biologische processen in de bodem aan de orde.

Niet afgebroken en niet gebonden componenten worden via het grondwater afgevoerd. Op 500 meter van de stortplaats blijkt, dat op 50 meter beneden het maaiveld beïnvloeding van het grondwater aantoonbaar is. Diverse mogelijkheden worden aangegeven om het 's winters optredende wateroverschot te bufferen of weg te werken.

Genoemd worden: afvoer naar de rioolwaterzuiveringsinstallatie te Beilen, landbehandeling, het opzetten van het peil in de ringsloot en het terugvoeren van surpluswater op het verse afvalstort.

Een keuze uit één of meerdere mogelijkheden is niet eenvoudig te maken. Fysisch-chemische, biologische en economische aspecten spelen hierbij een rol. Binnen de werkgroep heersen verschillende meningen over de meest wenselijke oplossing van dit probleem, aldus het rapport.

