

# Een snelle methode voor de bepaling van bicarbonaat in grond-, oppervlakte- en afvalwater

## Inleiding

De hoeveelheid bicarbonaat ( $\text{HCO}_3^-$ ) in water wordt veelal bepaald door het water met 0,1 n zuur te titreren. De methode volgens NEN 1056 IV.6 is hierop gebaseerd. Het water wordt dan getitreerd op methyloranje. Deze methode is echter niet bruikbaar voor afvalwater, omdat ook andere zwakke zuren worden meegetitreerd. Nadelen zijn verder de moeilijke kleuromslag en de grote hoeveelheid benodigd monstervolume.

Door Van der Laan en Hobma is in 1978



J. HARMSEN

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding, Wageningen



H. VAN DRUMPT

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding, Wageningen



J. M. MUYLEAERT

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding, Wageningen

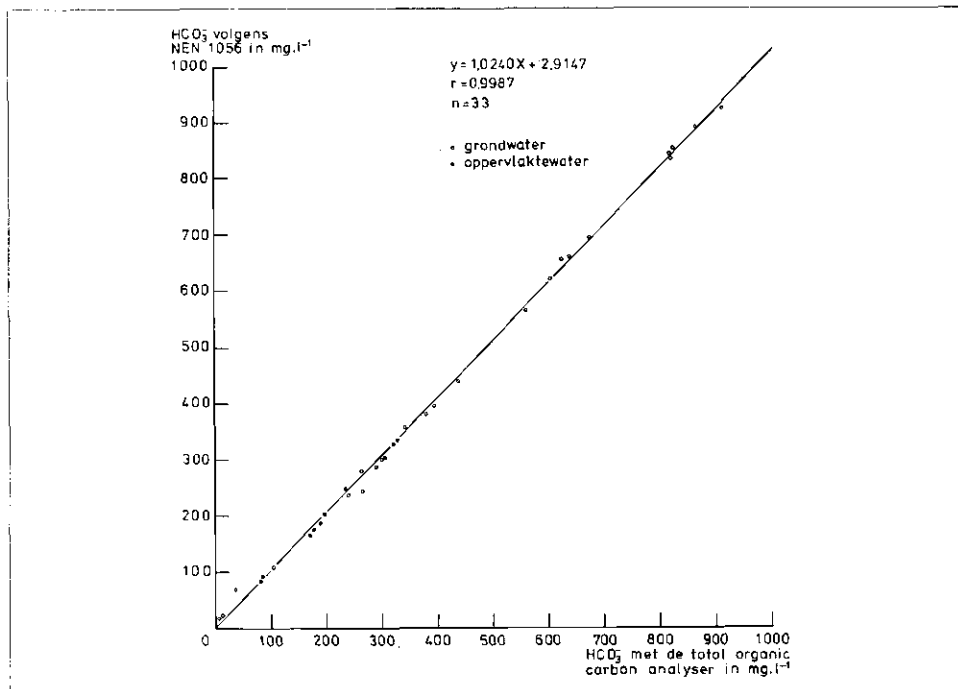
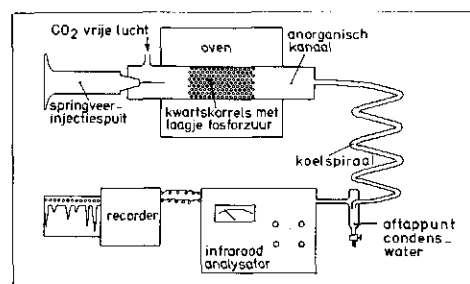
een titrimetrische methode gepubliceerd die wel geschikt is voor afvalwater. Ook bij deze methode is echter weer tamelijk veel monster nodig.

Om aan voornoemde bezwaren tegemoet te komen is onderzocht of het bicarbonaatgehalte bepaald kan worden met het registratiekanaal voor anorganisch koolstof van de Total Organic Carbon Analyser model 915 A (Beckman, 1975).

## Beschrijving van de methode

Het totaal anorganisch koolstofgehalte ( $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ) in water kan

Afb. 1 - Schematisch overzicht van de Total Organic Carbon Analyser.



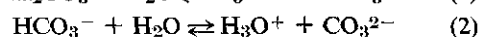
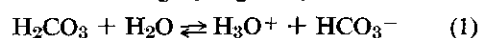
Afb. 2 - Verband tussen het bicarbonaatgehalte ( $\text{HCO}_3^-$ ) in mg per liter, bepaald volgens de beschreven methode en NEN 1056.

worden bepaald met het registratiekanaal voor anorganisch koolstof (afb. 1). Dit kanaal bestaat uit een buis, gepakt met kwartskorrels waarop een dunne laag fosforzuur is aangebracht, die omsloten wordt door een oven. De temperatuur wordt op 150 °C gebracht en door de buis wordt  $\text{CO}_2$ -vrije lucht geleid. Met behulp van een springveerinjectiepomp wordt 20  $\mu\text{l}$  monstervolume in de buiskolom gespoten. Ten gevolge van het fosforzuur en de hoge temperatuur ontwijkt het anorganisch koolstof in de vorm van  $\text{CO}_2$  en wordt meegenomen door de lucht. De hoeveelheid  $\text{CO}_2$  wordt in de infrarood-analysator gemeten en gelijktijdig als een piek op de recorder weergegeven. De hoogte van de piek is een maat voor de hoeveelheid  $\text{CO}_2$ .

Door de resultaten te vergelijken met een aantal standaardoplossingen met een bekend gehalte aan anorganisch koolstof wordt het totaal anorganisch koolstofgehalte in het monster gevonden.

De verdeling over  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  en  $\text{CO}_3^{2-}$  van het totaal anorganisch koolstof is afhankelijk van de pH van water. Bij een bekende waarde van de pH kan dan het bicarbonaatgehalte worden berekend.  $\text{H}_2\text{CO}_3$  wordt beschouwd als opgelost  $\text{CO}_2$ .

De reactievergelijkingen zijn:



De evenwichtsconstanten K zijn:

$$K_1 = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+) (\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+) (\text{CO}_3^{2-})}{(\text{HCO}_3^-)} \quad (4)$$

De waarden voor K zijn bekend. Bij 20 °C is  $K_1$  gelijk aan  $10^{-6,38}$  en  $K_2$  gelijk aan  $10^{-10,38}$  (Golterman, 1970).

Uit (3) en (4) kunnen vergelijkingen worden afgeleid waarmee de verhoudingen tussen  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}_3^{2-}$  worden berekend.

$$\text{pH} = 6,38 + \log \frac{(\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_2)} \quad (5)$$

$$\text{pH} = 10,38 + \log \frac{(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{HCO}_3^-)} \quad (6)$$

Bijvoorbeeld bij een pH van 7,38 is  $\frac{(\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_2)}$  gelijk aan 10 en  $\frac{(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{HCO}_3^-)}$  gelijk aan  $10^{-3}$ .

Hieruit volgt dat bij pH 7,38 het totaal

TABEL I - Procentuele verdeling van het anorganisch koolstof bij een watertemperatuur van 20 °C over  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  en  $\text{CO}_3^{2-}$  als functie van de pH.

pH	$\text{CO}_2$ (x)	$\text{HCO}_3^-$ (y)	$\text{CO}_3^{2-}$ (z)
7,0	19,3	80,7	0,0
7,1	16,0	83,9	0,1
7,2	13,1	86,8	0,1
7,3	10,7	89,2	0,1
7,4	8,7	91,2	0,1
7,5	7,1	92,8	0,1
7,6	5,7	94,1	0,2
7,7	4,6	95,2	0,2
7,8	3,7	96,0	0,3
7,9	2,9	96,8	0,3
8,0	2,3	97,3	0,4

TABEL II - *Vergelijking van het bicarbonaatgehalte in afvalwater bepaald met het registratiekanaal voor anorganische koolstof en met de titrimetrische methode volgens Van der Laan en Hobma (1978) (gehalten in vijfvoud bepaald).*

	Registratiekanaal voor anorg. C		Van der Laan en Hobma	
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	standaard- afwijking	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	standaard- afwijking
Afvalwater conservenfabriek	521	7	508	3
Influent rioolwaterzuivering	215	3	212	7
Effluent rioolwaterzuivering	30	1	29	1
Water uit slibgistingstank	3170	40	3250	30
Percolatiewater vuilstort I	17	1	50	80
Percolatiewater vuilstort II	12080	240	12930	20

anorganisch koolstof uit 9,1 % CO<sub>2</sub>, 90,8 % HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en 0,1 % CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> bestaat. In tabel I zijn de percentages weergegeven voor veel voorkomende pH-waarden. De gehalten aan CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> kunnen worden bepaald volgens onderstaande berekeningen. Hierin is anorg. C, de hoeveelheid totaal anorganisch koolstof in het monster in mg per liter en zijn x, y en z de percentages uit tabel I van resp. CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

$$\text{CO}_2 = \frac{x}{100} \cdot \text{anorg. C} \cdot \frac{44}{12} \text{ mg.l}^{-1}$$

$$\text{HCO}_3^- = \frac{y}{100} \cdot \text{anorg. C} \cdot \frac{61}{12} \text{ mg.l}^{-1}$$

$$\text{CO}_3^{2-} = \frac{z}{100} \cdot \text{anorg. C} \cdot \frac{60}{12} \text{ mg.l}^{-1}$$

### Resultaten en discussie

Van 33 grondwater- en oppervlaktewater-monsters is het bicarbonaatgehalte in tweevoud bepaald volgens de methode met het registratiekanaal voor anorganisch koolstof en volgens NEN 1056. De gehalten zijn per monster en per methode gemiddeld en in afb. 2 tegen elkaar uitgezet. De duploverschillen van beide methoden zijn kleiner dan 2 %. Uit afb. 2 is af te lezen dat de gehalten verkregen volgens de NEN-methode ca. 2 % hoger liggen dan de beschreven methode.

Bij de NEN-bepaling worden namelijk ook andere zwakke zuren meegetitreerd, hetgeen de hogere gehalten verklaart. Om deze reden is de NEN-methode ongeschikt voor de analyse van afvalwater. In percolatiewater van een vuilstort bijvoorbeeld wordt volgens de NEN-methode ca. 15.000 mg HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> per liter gevonden. Dit hoge gehalte wordt veroorzaakt door de grote hoeveelheid vrije vluchtige vetzuren. Met de beschreven methode is 17 mg HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> per liter gevonden. Aangezien bij aanzuren van het water geen CO<sub>2</sub> ontwikkeling plaatsvindt, is laatstgenoemd gehalte beter in overeenstemming met het werkelijke gehalte. De titrimetrische methode volgens Van der

Laan en Hobma (1978) houdt wel rekening met de aanwezigheid van vetzuren en overige zwakke zuren. In zes monsters afvalwater is het bicarbonaatgehalte in vijfvoud bepaald met de beschreven methode en met de methode volgens Van der Laan en Hobma. De resultaten zijn weergegeven in tabel II.

Uit tabel II blijkt dat de gehalten van beide methoden goed met elkaar overeenkomen. Beide methoden zijn dus geschikt voor de analyse van bicarbonaat in afvalwater.

### Samenvatting en conclusies

Met behulp van het registratiekanaal voor anorganisch koolstof van de Total Organic Carbon Analyser van Beckman (1975) is het mogelijk het totaal anorganisch koolstofgehalte (CO<sub>2</sub> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) in oppervlakte-, grond- en afvalwater te meten. Met behulp van de pH-waarde wordt de hoeveelheid bicarbonaat berekend. De gehalten die in oppervlakte- en grondwater met deze methode worden bepaald, liggen ongeveer 2 % lager dan die gevonden volgens NEN 1056. Met laatstgenoemde methode worden ook andere zwakke zuren meegetitreerd. In afvalwater komen de gemeten gehalten overeen met de waarden die worden gevonden volgens Van der Laan en Hobma (1978).

De beschreven methode is geschikt voor oppervlakte-, grond- en afvalwater. Voordelen zijn:

- een zeer klein monstervolume: 20 µl per bepaling;
- de methode is niet gevoelig voor andere zwakke zuren;
- de analysetijd per monster is 2 à 3 minuten;
- de duploverschillen zijn kleiner dan 2 %.

### Literatuur

- Beckman, 1975. Model 915 A. *Total Organic Carbon Analyser*. Beckman Instructions 015-082355-A.
- Golterman, H. L. 1970. *Methods for Chemical*

*Analysis of Fresh Waters*. IBP Handbook no. 8. Blackwell Scientific Publications, Oxford.

Laan, J. B. R. van der, en Hobma, S. W. 1978. *Bepaling van lagere vetzuren en bicarbonaat alkaliteit door middel van titratie*. H<sub>2</sub>O (11) 1978, nr. 20.

NEN 1056 IV.6. 1966. Nederlands Normalisatie-Instituut. *Methoden voor het fysisch en chemisch onderzoek van drinkwater*. Waterstofcarbonaat, carbonaat en vrij alkali.

### Stichting Hydrologisch Centrum stelt Hydrologie-Prijs in

Op grond van zijn doelstellingen heeft de Stichting Hydrologisch Centrum — het coördinatiecentrum van een aantal Nederlandse verenigingen en instellingen die bij het vakgebied van de hydrologie zijn betrokken — besloten tot de instelling van een Hydrologie-Prijs.

De SHC stelt uit het daartoe ingestelde fonds éénmaal in de drie jaren een prijs ter beschikking ter grootte van duizend gulden voor de beste publikatie op hydrologisch en waterhuishoudkundig gebied. De eerste maal dat de prijs wordt uitgereikt is in 1982 over de drie-jarige periode 1979-1981. Voor mededinging komen in aanmerking natuurlijke personen van Nederlandse nationaliteit, die ten tijde van het verschijnen van de publikatie niet ouder zijn dan 35 jaren, ongeacht hun opleiding, werkkring en woonplaats. Mededinging geschiedt door het publiceren van een artikel in een tijdschrift of regelmatig verschijnende openbare serie en voorts in andere publikaties, zoals proefschriften, boeken, instituuypublikaties e.d. Een ieder, waaronder ook de auteur, is vrij de aandacht van de jury te vestigen op verschenen publikaties. Informatie terzake dient te worden gericht aan het centraal adres van de SHC, postbus 177, 2600 MH Delft. Als criteria voor de selectie gelden voor de inhoud: wetenschappelijk niveau en originaliteit, en voor de vorm: helderheid en inspirerende werking. Daarnaast kan de presentatie van het werk mede in beschouwing worden genomen.

Als leden van de jury zijn voor de periode 1979-1981 benoemd de heren: prof. dr. ir. L. Wartena, prof. dr. ir. B. Verhoeven, dr. W. A. Visser, ir. G. A. Bruggeman, prof. dr. ir. W. H. van der Molen, ir. E. Allersma, ir. J. B. M. Wiggers.