

# Bepaling van lagere vetzuren en biocarbonaat alkaliteit d.m.v. titratie

## Inleiding

Het verloop van het anaerobe zuiveringsproces kan worden gevolgd door het meten van een aantal parameters. Om eventuele storingen in het proces zo vroeg mogelijk te konstaten, verdient het zowel aanbeveling de gasproductie en gassamenstelling ( $\text{CO}_2$ -gehalte) te meten als in de gefiltreerde of gecentrifugeerde monsters van het reaktiemengsel het gehalte aan lagere vetzuren ( $\text{C}_2$  t/m  $\text{C}_5$ ), de pH en de alkaliteit regelmatig te bepalen. In het bijzonder de bepaling van het gehalte aan lagere vet-



J. B. R. VAN DER LAAN  
Landbouwhogeschool  
vakgroep waterzuivering



S. W. HOBMA  
Landbouwhogeschool  
vakgroep waterzuivering

zuren en de alkaliteit is voor de controle van het proces van belang. In de laatste jaren zijn verschillende publikaties verschenen betreffende analysemethoden voor de bepaling van lagere (met waterdamp vluchtige) vetzuren, zoals een destillatiemethode [1, 2], colorimetrische methoden [3], een papierchromatografische [4] en kolomchromatografische methoden [5, 6], alsmede diverse relatief snelle gaschromatografische werkwijzen voor kwalitatieve en kwantitatieve metingen [7, 8, 9, 10, 11, 12]. Daar deze methoden nogal tijdrovend en vrij onnauwkeurig zijn en/of een grote investering vereisen, hebben Dilallo en Albertson [13] een snelle en betrekkelijk simpele titratiemethode ontwikkeld.

De werkwijze van Dilallo en Albertson wordt toegepast op gecentrifugeerde of gefiltreerde monsters en bestaat uit achtereenvolgens de volgende handelingen.

- Bepaling van de alkaliteit door titratie met 0,1 n zuur tot pH = 4,0.
- Verlaging van de pH tot 3,3 en zachtjes koken gedurende 3 minuten om  $\text{CO}_2$  te verwijderen.
- Terugbrengen van de pH op 4,0 na afkoelen van het monster tot kamertemperatuur en vervolgens titreren met 0,1 N loog tot pH = 7,0.

De alkaliteit wordt zowel bepaald door het eventueel aanwezige bicarbonaat, als door de zouten van vetzuren en van andere aan-

wezige zwakke zuren. Naar het oordeel van Dilallo en Albertson maken laatstgenoemde zuren bij slijkgisting in de regel slechts een kleine fractie van het totaal uit, terwijl ze bovendien in hoeveelheid nagenoeg niet veranderen. Iedere gemeten verandering in de toe te voegen hoeveelheid zuur zal dus een gevolg zijn van een wijziging in de hoeveelheid vetzuren en bicarbonaat. Voor wat betreft de aanwezige lagere vetzuren is dit tevens het geval bij de terugtitratie met loog. Aan de werkwijze van Dilallo en Albertson kleven niettemin enkele bezwaren nl. er worden te lage gehalten gemeten, het instellen op de in de werkwijze genoemde pH's tussen de titraties door betekent enkele extra bewerkingen, terwijl voorts de verliezen aan vetzuren tijdens de analyse sterk variëren.

Op grond van genoemde bezwaren hebben wij de volgende wijzigingen in de methode aangebracht:

- Titratie met 0,1 n zuur tot pH = 3,0; de lagere vetzuren zijn dan voor ca. 98 % in de ongedissocieerde vorm. De benodigde hoeveelheid zuur is een maat voor de alkaliteit.
- Koken onder terugvloei-cooling bij pH = 3,0 om de  $\text{CO}_2$  uit te drijven.
- Titratie met 0,1 n loog tot pH = 6,5.

## Grondslagen van de berekening

De berekeningswijze van het gehalte aan lagere vetzuren ( $c$  meq/l) en de bicarbonaat alkaliteit ( $a$  meq/l) is gebaseerd op de aanname, dat de dissociatie van de lagere vetzuren voor het gestelde doel voldoende nauwkeurig wordt beschreven door één en dezelfde waarde voor de dissociatie constante ( $K_c$ ). Tevens is gewerkt met concentraties i.p.v. activiteiten.

De hoeveelheid zuur ( $Z$  ml) nodig voor het op pH = 3,0 brengen van  $V_0$  liter monster bestaat uit de volgende bijdragen t.w.:

- titratie van de lagere vetzuren ( $Z_{\text{vetz.}}$ )
$$Z_{\text{vetz.}} = \frac{V_0 c}{t_{\text{HCl}}} \left( 1 - \frac{K_c \cdot 10^3}{1 + K_c \cdot 10^3} \right) \text{ ml} \quad (1)$$

- titratie van de hoeveelheid bicarbonaat ( $Z_{\text{HCO}_3^-}$ )
$$Z_{\text{HCO}_3^-} = \frac{V_0 a}{t_{\text{HCl}}} \text{ ml} \quad (2)$$

- het op pH = 3,0 brengen van de oplossing ( $Z_{\text{opl.}}$ )
$$Z_{\text{opl.}} = \frac{V_0}{t_{\text{HCl}}} \left( 1 + \frac{a + c}{t_{\text{HCl}} \cdot 1000} - \frac{c K_c \cdot 10^3}{1 + K_c \cdot 10^3} \right) \text{ ml} \quad (3)$$

waarbij rekening is gehouden met de hoeveelheid  $\text{H}^+$ -ionen t.g.v. eigen dissociatie van de lagere vetzuren.

- titratie van andere zwakke zuren ( $Z_{z.z.}$ )

Totaal moet dus aan zuur worden toegevoegd:

$$Z = (Z_{\text{vetz.}} + Z_{\text{HCO}_3^-} + Z_{\text{opl.}} + Z_{z.z.}) \text{ ml} \quad (4)$$

De hoeveelheid loog ( $B$  ml) nodig voor het op pH = 6,5 brengen van  $V_0$  liter monster na koken bestaat uit de volgende bijdragen:

- titratie van de ongedissocieerde fractie lagere vetzuren ( $B_{\text{vetz.}}$ )

$$B_{\text{vetz.}} = \frac{V_0 c}{t_{\text{NaOH}}} \left( 1 - \frac{K_c \cdot 10^3}{1 + K_c \cdot 10^3} \right) \text{ ml} \quad (5)$$

- de hoeveelheid vrije  $\text{H}^+$ -ionen ( $B_{\text{H}^+}$ )

$$B_{\text{H}^+} = \frac{V_0}{t_{\text{NaOH}}} \left( 1 + \frac{a + c}{t_{\text{HCl}} \cdot 1000} \right) \text{ ml} \quad (6)$$

- neutralisatie van een bepaalde fractie (afhankelijk van de eind pH en dissociatie-constanten) van de andere zwakke zuren ( $B_{z.z.}$ ).

Totaal moet derhalve aan loog worden toegevoegd:

$$B = (B_{\text{vetz.}} + B_{\text{H}^+} + B_{z.z.}) \text{ ml} \quad (7)$$

Uitwerking en vereenvoudiging van verg. (4) en (7)

Verwaarlozen we de bijdrage van 'andere' zwakke zuren  $Z_{z.z.}$  aan  $Z$  in (4) en nemen we voor  $t_{\text{HCl}} = 0,1000$  n, voor  $V_0 = 0,100$  l en voor  $K_c = 1,8 \times 10^{-5}$  ( $K$  van azijnzuur) dan verkrijgen we na invullen van (1), (2) en (3) in (4), en uitwerken de volgende betrekking:

$$c = \frac{101a - 100(Z+1)}{97,42} \text{ meq/l} \quad (8)$$

Verwaarlozen we op overeenkomstige wijze de bijdrage van zwakke zuren  $B_{z.z.}$  aan  $B$  in (7) en nemen we voor  $t_{\text{NaOH}} = 0,1000$  n, voor  $V_0 = 0,100$  l en voor  $K_c = 1,8 \times 10^{-5}$  dan krijgen we na uitwerken de volgende betrekking:

$$a = 100 \{ (B) - (1 + 0,9921 c) \} \text{ meq/l} \quad (9)$$

Uit (8) en (9) leiden we af:

$$c = \frac{B \cdot 101 - (Z + 100)}{99,23} \quad (10)$$

Nemen we nu verder aan, dat bij pH = 3,0 geen vetzuren meer gedissocieerd zijn (hiermee geïntroduceerde 'fout' is verwaarloosbaar), dan geeft combinatie van (8) en (9):

$$a = (Z - B) \text{ meq/l} \quad (11)$$

Bij toepassing van dezelfde vereenvoudiging op de berekening van het gehalte aan lagere vetzuren gaat (8) over in:

$$c = \frac{B \cdot 101 - (Z + 100)}{101} \quad (12)$$

#### Uittesten van de methode

De wijze waarop CO<sub>2</sub> moet worden uitgekookt, is uitvoerig onderzocht [14]. Het probleem bij het uitkoken van CO<sub>2</sub> is, dat moet worden gezorgd dat hierbij zo weinig mogelijk verliezen aan vetzuren optreden. Zo kan bijv. bij 1½ minuut koken van een oplossing van azijnzuur met een concentratie van 1000 mg/l al een verlies van 10 - 15 % optreden.

Het koken voor CO<sub>2</sub>-verwijdering dient

daarom te gebeuren onder terugvloei-koeling. Verliezen van vetzuren zijn dan nihil. Door de vloeistof na het koken over te gieten in een bekersglas wordt voorkomen dat CO<sub>2</sub>, die nog boven de vloeistof hangt, weer oplost tijdens het titreren. De procedure ziet er nu als volgt uit.

Het monster wordt 5 min. gecentrifugeerd in een lab.centrifuge bij ca. 5000 t.p.m.

Van het centrifugaat wordt V ml, die ten hoogste 3 meq vetzuur bevat, in een bekersglas gepipetteerd.

Het monster wordt eventueel verdund tot 100 ml met demi-water, waarna met 0,1 n zoutzuur tot pH = 3,0 wordt getitreerd (Z ml). De oplossing wordt vervolgens in een kookkolf, die is aangesloten op een terugvloei-koeler, gedurende 3 min. gekookt. Na twee minuten afkoelen wordt de oplos-

sing in een bekersglas met 0,1 n natronloog teruggetitreerd tot pH = 6,5 (B ml).

De bovenstaande methode is op een aantal praktijkmonsters en synthetisch samengestelde monsters uitgeprobeerd.

De laatstgenoemde monsters werden in duplo uitgevoerd, terwijl het aantal bepalingen in de praktijkmonsters varieerde van minimaal twee tot maximaal twaalf. De berekeningen van het gehalte aan lagere vetzuren en het bicarbonaatgehalte zijn uitgevoerd met behulp van de vergelijkingen (10) en (9) resp.

De vetzuur-gehalten in de praktijkmonsters werden daarnaast gemeten d.m.v. gaschromatografische analyse. Hierbij werd een 1 meter glazen kolom (d<sub>i</sub>: 4 mm), gepakt met 20 % Tween 80 op 80-100 mesh chromosorb W-AW, gebruikt. Als dragergas werd stikstof verzadigd met mierzuur gebruikt (60 ml/min.). De kolomtemperatuur bedroeg 115 °C en die van de detector (FID) en het injectieblok 170 °C.

TABEL I - Gehaltes aan vetzuren en (bicarbonaat) alkaliteit in synthetische monsters.

toegevoegd azijnzuur meq/l	gemeten azijnzuur meq/l	respons %	toegevoegd natrium bicarbonaat meq/l	gemeten alkaliteit meq/l	uit kolom 2 en 5 berekende hoeveelheid bicarbonaat meq/l	respons %
35,0	34,4	98,3	23,9	— 9,8	24,6	102,9
35,0	33,5	95,7	5,9	— 27,5	6,1	103,4
70,0	68,8	98,3	23,9	— 41,9	26,9	112,5
70,0	66,7	95,3	14,7	— 51,9	14,8	102,0
0	— 0,1	—	29,4	29,5	29,4	100,0
0	— 0,3	—	58,9	58,6	58,3	99,0
17,5	16,8	96,0	—	— 16,7	0,1	—
17,5	17,0	97,1	14,7	— 2,0	15,0	102,0
17,5	18,2	104,0	58,9	41,8	60,0	101,9
8,8	8,9	101,1	29,4	21,2	30,1	102,4
0	— 0,15	—	—	— 0,1	— 0,25	—
70,0	67,0	95,7	59,4	— 8,8	58,2	98,8
70,0	69,2	98,9	118,7	50,9	120,1	101,2
7,0	6,8	97,1	23,9	17,3	24,1	100,8
8,75	8,5	97,1	29,8	20,7	29,2	98,0
17,5	17,0	97,1	59,7	41,4	58,4	97,8
35,0	34,9	99,7	59,7	23,6	58,5	98,0
70,0	68,9	98,4	59,7	—	—	—
mengsel van gelijke delen c <sub>2</sub> t/m c <sub>5</sub> als azijnzuur ber.						
	3,64	3,5	96,1			
	7,28	7,0	96,2			

TABEL II - Gemeten gehalten aan vetzuren (titratiemethode en gaschromatograaf) bicarbonaat-alkaliteit (titratiemethode) en vetzuursamenstelling in praktijkmonsters in meq/l.

afvalwater	bicarbonaat-alkaliteit (titratie)		vetzuur (titratie)		vetzuur gaschromatograaf		azijn-zuur	propion-zuur	iso-boter-zuur	iso-vale-riaan-zuur	vale-riaan-zuur	
		N =		N =		N =						
vlasfabriek	22,2	N = 2	47,2	N = 2	46,0	N = 1	28,4	9,1	0,2	7,7	0,2	0,3
suikerbijkprodukten-fabriek I	— 15,8	N = 9 S = 0,18	63,9	N = 9 S = 0,50	63,7	N = 3	41,2	1,5	0,1	20,8	0,1	0,1
suikerbijkprodukten-fabriek II	— 7,9	N = 7 S = 0,08	40,4	N = 7 S = 0,16	40,7	N = 2	26,9	1,5	0,2	12,1	0,1	—
water uit slijkgistingstank	8,9	N = 10 S = 0,40	17,5	N = 10 S = 1,12	13,0	N = 8	6,3	4,1	0,4	1,4	0,5	0,3
kalvergier	48,6	N = 12 S = 0,90	34,6	N = 12 S = 1,70	24,2	N = 12	19,8	1,5	0,9	0,7	1,1	0,2
kalvergier 'effluent'	66,2	N = 7 S = 0,24	16,8	N = 7 S = 0,42	15,2	N = 8	11,9	0,5	1,2	0,2	1,4	—

N = aantal bepalingen S = standaard afwijking

gehalten gevonden kunnen worden. Dit vindt zijn oorzaak in de aanwezigheid van andere zwakke zuren, zoals bijv. humuszuren en fosfaten. Deze worden bij de titratiemethode meebepaald.

In tabel II zijn deze verschillen duidelijk waarneembaar bij slijkwater en kalvergier. Bij kalvergier 'effluent' is het verschil niet meer zo duidelijk. Dit moet toegeschreven worden aan de aanwezigheid van aminozuren in verse kalvergier. Deze aminozuren worden in tegenstelling tot de humuszuren bij de anaerobe zuivering afgebroken. Schommelingen in de hoeveelheden 'andere dan lagere vetzuren' blijken in de praktijk erg klein te zijn [13], zodat elke verandering in het lagere vetzuren gehalte, bepaald volgens de titratiemethode, toegeschreven kan worden aan de lagere vetzuren.

Voor het bepalen van de fractie lagere vetzuren van de volgens de titratiemethode bepaalde hoeveelheden zuur, dient men bijv. een gaschromatografische analyse te verrichten of het met waterdamp vluchtige gedeelte van de lagere vetzuren volgens NEN 3235-10.3 te bepalen. Tevens is in deze tabel de gaschromatografisch bepaalde vetzuren samenstelling gegeven. De ontwikkelde titratiemethode wordt bij de vakgroep reeds gedurende enige jaren bij onderzoek van het anaerobe zuiveringsproces toegepast. Ook bij soortgelijke onderzoeksprojecten buiten de L.H. wordt de methode met succes gebruikt, zoals bij het onderzoek naar de anaerobe zuivering van het bietsuikerafvalwater [15] en een onderzoek verricht door het IBVL te Wageningen naar de zuivering van aardappelpat afvalwater.

### Conclusie

Met de in dit artikel beschreven titratie methode kan op snelle wijze en met eenvoudige en goedkope middelen betrouwbare informatie worden verkregen over het gehalte aan lagere vetzuren en bicarbonaat alkaliteit in waterige oplossingen. Een en ander maakt de methode zeer geschikt om als routine bepaling te worden toegepast in de praktijk.

### Literatuur

1. Frook, J. E. *Volatile acids by direct phosphoric acid distillation*. Sewage and Industrial Wastes 29 (1957), 18-23.
2. NEN 3235. *De bepaling van met waterdamp vluchtige vetzuren in slib*, november 1969.
3. Grütz, P. W. *Volatile fatty acids determination by automatic analysis*. Water Research, 1 (1967) 319.
4. Bushwell, A. M. e.a. *Experience with paper chromatography for volatile fatty acid determination*. J. Water Pollution Control Federation 34/2 (1962) 189.
5. Pohland, F. G. and Dickson, B. H. *Organic acids by column chromatography*. Water Works and Wastes Engineering 1/7 (1964) 54-55.

6. Dostel, H. C. and Diley, D. R. *A method for rapid location of organic in effluent fractions following column chromatography*. Chem. abstracts 1965/62/320.
7. Andrew, J. F. e.a. *Determination of Volatile acids by gaschromatography*. Water and Sewage Works 1964/111, 4/206-210.
8. Baker, R. A. *Volatile fatty acids in aqueous solution by gasliquid-chromatography*. Journal of Gas Chromatography 1966/4/418.
9. Hindin, E. e.a. *Analysis of volatile fatty acids in Sewage by Gaschromatography*. Water and Sewage Works 111/4/1964/92-95.
10. Hrivnak, J. *Determination of fatty acids in Waste Water by gas chromatography*. Chem. abstr. 1965/62/8822.
11. Hurstee, J. J. *The determination of short chain fatty acids in aqueous solution by Gasliquid-chromatography*. Water Res. 1970/4/645.
12. Nemtseva, L. J. e.a. *Separate determination of low molecular weight fatty acids in Natural Wastes by gasliquid chromatography*. Chem. abstr. 1967 (67) 93581.
13. Dilallo, R. and Albertson, O. E. *Volatiele acids by direct titration*. J. Wat. Pollut. Control Fed., 1961/33-4/356.
14. Zwaagstra, J. *Doctoraal verslag: Directe titratie voor de bepaling van vluchtige vetzuren* (1972).
15. Lettinga, G. e.a. *Anaerobe zuivering van bietsuikerafvalwater op semi technische schaal*. H<sub>2</sub>O (10) 1977, 23, 526-530.



### Agenda

2 - 6 oktober 1978, Kyoto, Japan, IWSA-congres.

4 t/m 8 oktober 1978, Utrecht, Jaarbeurs; Int. Keukentoonstelling IKM '78.

Inl.: Intradex bv, Hoogstraat 111, Rotterdam, tel. (010) 130311.

10 - 13 oktober 1978, Utrecht: 4th European Electro-Optics Conference and Exhibition. Inl.: EEOA Secretariat c/o Arthur D. Little, 90 Champs Elysées, 75008 Paris.

30 okt. - 4 nov. '78, Utrecht: Machevo-Milieu '78. Inl.: Jaarbeurs, Utrecht, tel. (030) 914914, tst. 494.

7 en 8 november 1978, Londen: Symposium 'Industrial Applications of infrared technology'. Inl.: Sira Institute Ltd., South Hill Chislehurst, Kent BR27 5EH, England.

13 - 18 november 1978, Birmingham: Public Works & Municipal Services Congress & Exhibition. Inl.: Public Works Congress Council, 1 Queen Anne's Gate, London SW1H 9BT.

13 t/m 16 februari 1979, Singapore: Asia Aquatech en Asia Aquatech '79 Conference. Inlichtingen: Europort Tentoonstellingen

b.v., Waalhaven ZZ 44, 3088 HJ Rotterdam, tel. (010) 299655.

9 - 11 mei 1979, Basel: zesde Arbeitstagung IAWR.

15 - 17 mei 1979, Dortmund; symposium 'Künstliche Grundwasseranreicherungen'. Inl.: Dr. Karlheinz Schmidt, Institut für Wasserversorgung GmbH, Schwetel-Geisicke, 5840 Dortmund.

### Studiedag Fosfaatverwijdering

De Unie van Waterschappen houdt op 26 oktober a.s. in het Nederlands Congresgebouw, Churchillplein 10 te 's-Gravenhage, een studiedag over het onderwerp 'Fosfaatverwijdering: Waar en hoe?'

Het programma ziet er als volgt uit:

'**Waterkwaliteit, fosfaatbelasting, maatregelen**', door ir. K. C. Zijlstra, hoofdingenieur-directeur van het Rijksinstituut voor zuivering van afvalwater;

'**Fosfaatbelasting en wasmiddelen**', door dr. A. L. de Jong, technisch adviseur van de Nederlandse zeepfabrikanten en werkzaam bij Unilever;

'**Regionaal waterkwaliteitsbeheer en fosfaatverwijdering**', door ir. H. A. Meijer, voorzitter Uniecommissie Fosfaten en werkzaam bij het Hoogheemraadschap van Rijnland;

**Co-referaat** door dr. ir. D. W. Scholte Ubung, hoofd van de afdeling Water en bodem van het Instituut voor Milieuhygiëne en prof. ir. A. C. J. Koot, voorzitter van de Raad voor Milieubeheer in de provincie Utrecht.

**Forumdiscussie** onder leiding van mr. O. W. A. Baron van Verschuer, voorzitter van de Commissie voor de Waterverontreiniging van de Raad van de Waterstaat.

Aanmelding vóór 5 oktober of telefonisch. Een (gratis) toegangsbewijs en een samenvatting van de inleidingen worden toegezonden. Tevens zal te zijner tijd een verslag van de studiedag worden toegezonden. Inlichtingen: Alexander Gogelweg 8, 's-Gravenhage, Postbus 29740, tel. (070) 46 97 97.

### Vakantieleergang Corrosie 9 - 10 april 1979

De TH Delft en het Koninklijk Instituut voor de Marine zal onder auspiciën van het Nederlandse Corrosie Centrum (NCC) een tweedaagse Vakantieleergang Corrosie organiseren op 9 en 10 april 1979 in de Aula van de TH Delft, met als thema: De invloed van het milieu op de scheurvorming in mechanisch belaste constructiedelen.