

Bepaling van olie in water *

Aanleiding voor het instellen van de Subgroep Olie van de Werkgroep Chemici van de RIWA vormde een serie kort na elkaar verschenen publikaties over de bepaling van olie in oppervlakte- en grondwater (Jeltes, 1969; Snoek, Bouma, Van Haaren, 1971; Rook, Gras, Meijers, 1971; Zoeteman, Kraayeveld, Piet, 1971; Jeltes, Den Tonckelaar, 1972). De verschillende onderzoekers gingen van geheel verschillende analysemethoden uit en kwamen lang niet altijd tot overeenkomstige gehalten van olie. Deze verschillen zijn aan diverse compli-



DR. IR. A. P. MEIJERS
KIWA,
hoofdafdeling Spuurwerk

caties bij de olie bepaling te wijten:

— De samenstelling van olie is zeer gecompliceerd. Ruwe olie is een mengsel van zeer vele alifatische en aromatische organische stoffen met een kooktraject van 100 °C tot 600 °C. Naast ruwe olie kunnen alle bij de olieraffinage ontstane destillaten en produkten in het water geraken: benzine, kerosine, dieselolie, huisbrandolie, lichte en zware smeeroilie. Voor gegevens van de diverse oliefracties, zie tabel 1 en 2. Bij de destillatie blijft een zware fractie achter, welke deels als stookolie verkocht wordt, deels gekraakt tot een van bovengenoemde produkten. Ook wordt een deel van de destillaten en krakingsprodukten zodanig behandeld dat het gehalte aan normaalparaffinen verlaagd wordt of het gehalte aan aromaten verhoogd wordt. Voorts kan door selectieve adsorptie het gehalte aan normaalparaffinen in smeeroilie (vaak motorolie) worden verlaagd.

Bij verontreinigingen door olie dient het volgende overdacht te worden. Na lozing zal olie op het water drijven, waarna verschillende processen in werking treden: verdamping van vluchtige bestanddelen, gefractioneerd oplossen, gaande van de meest oplosbare componenten (aromaten) tot de minst oplosbare stoffen (normaal alkanen); gefractioneerde adsorptie aan het slib van het water en gefractioneerde afbraak door bacteriën. Het is dus onwaarschijnlijk dat de geloosde olie ook als zodanig vele kilo-

* Deze publikatie is een bewerking van het rapport van de Subgroep Olie van de Werkgroep Chemici van de Rijncommissie Waterleidingbedrijven, welke de volgende leden telde: dr. ir. A. P. Meijers, KIWA, voorzitter; ir. P. H. A. Hoogweg, RIZA; drs. R. Jeltes, IG-TNO; drs. W. van de Meent, KIWA; drs. O. I. Snoek, GW Amsterdam; ir. B. C. J. Zoeteman, RID.

TABEL 1 - De oplosbaarheid (mg/l) van enige koolwaterstoffen bij kamertemp. (Mc Auliffe, 1966).

n-hexaan	9,5	n-decaan *	0,2
2-methylpentaan	13,8	n-dodecaan *	0,01
cyclohexaan	55	benzeen	1780
n-heptaan	2,93	tolueen	515
cycloheptaan	30	o-xyleen	175
2,4-dimethylpentaan	4,06	ethylbenzeen	152
n-octaan	0,66	isopropylbenzeen	50
2, 2, 4-trimethylpentaan	2,44	1, 2, 4-trimethylbenzeen	57
cyclooctaan	7,9	1, 3, 5-trimethylbenzeen	7

* Gegevens van F. Franks, Nature 210 (1966) 87.

TABEL 2 - Gegevens van oliefracties.

	kooktraject °C	oplosbaarheid ppm	reukgrens ppm	aromaten %
benzine	40-180	30-500	0,00005-0,01	10-40
kerosine, petroleum	160-270	0,1-5	0,01-0,1	20
dieselolie, huisbrandolie	170-353	10-50	0,0005-0,01	20
gasolie	225-335	1-2	-	20
smeeroilie, motorolie	> 330	-	0,01-5	> 30
stookolie	> 300	1-2	0,2	> 30

meters stroomafwaarts nog herkenbaar is. Identificatie van een geloosde olie (soort en merk) lijkt alleen zeer dicht bij het lozingspunt mogelijk.

— De lozing van de diverse soorten van olie vindt zeer verspreid plaats, zodat op een bepaald punt olie van zeer verschillende ouderdom ('verweerde olie') gemeten wordt. Voorts komt olie slechts zeer ten dele in oplossing of emulsie in water voor. Het hecht zich aan slib, waarmee de binding in de loop der tijd, mede door biologische processen, verandert.

— Ten behoeve van de analyse is vrijwel altijd een extractiestap vereist. Het rendement van deze extractie hangt sterk af van het soort extractiemiddel en de condities tijdens de extractie. Ook kunnen adsorptie en biologische afbraak aan de wand van monsterflessen optreden.

Al deze complicaties maken het duidelijk dat een eenduidige olie bepaling vrijwel onmogelijk is. De taakstelling van de Subgroep Olie luidde dan ook: Het opstellen van een genormaliseerde routinematige bepaling van het gehalte van olie in water, waardoor vergelijking van oliegehalten, welke op verschillende laboratoria zijn gemeten, mogelijk wordt. De uiteindelijk voorgestelde methode draagt dan ook de kenmerken van een compromis, waarbij de snelheid en de eenduidige interpretatie van de kwantitatieve uitkomsten vooropgestaan hebben.

In het volgende zal onderscheid gemaakt worden tussen de analyse van olie in oppervlaktewater en de analyse in grondwater en bodem. Het oppervlaktewater neemt uiteindelijk alle olie op in welke vorm dan ook, het grondwater zal slechts zeer selectief de

meest oplosbare bestanddelen opnemen, zodat hierop de analyse gericht kan worden. Voor de analyse van olie in grondwater en bodem is geheel op het werk van Jeltes (1969, 1972) afgegaan.

De aanbevelingen omtrent de bepaling van olie in oppervlaktewater steunen mede op de resultaten van een rondzendmonsterprogramma, dat in 1972 is uitgevoerd en in 1973 is voortgezet.

1. De bepaling van olie in oppervlaktewater

Het is mogelijk drijvende en opgeloste olie direct en continu in water te bepalen. Hiervoor zijn diverse apparaten voorhanden (Snoek, Bouma, Van Haaren, 1971). Voor het signaleren van grote olievlekken komen monitoren, welke gebaseerd zijn op reflectietechnieken, in aanmerking. Voor het registreren van opgeloste olie komt een monitor van Sigris, de fluorescentiemeter, in aanmerking. Deze meter is evenwel pas geschikt voor het meten van concentraties groter dan 1 mg/l, terwijl het huidige niveau van de olie verontreiniging 0,1 - 1,0 mg/l bedraagt.

Ten einde dit niveau te kunnen meten is het noodzakelijk tot een concentrering van de olie te komen, alvorens geanalyseerd kan worden. Door de vele andere verontreinigingen van het oppervlaktewater is het dan tevens nodig de extracten te zuiveren ('clean up'). Voor de analyse van de extracten komen de volgende technieken in aanmerking:

— Bepaling met *infraroodspectrometrie* (Concawe 1968, DEV 1971). Hiertoe wordt een watermonster van 1 liter geëxtraheerd met 25 ml tetra, waarna het extract gezuiverd wordt met 6 g florisol. Vervolgens

wordt de IR absorptie in het golflengtegebied rond 3,3 micron opgemeten. Absorptie bij 3,30 micron geeft het gehalte van aromaten weer, absorptie bij 3,38 micron CH₃ groepen en bij 3,42 micron CH₂ groepen (zie afb. 1). Uit de gevonden absorptie wordt het oliegehalte berekend. De clean up dient ertoe om storende polaire verbindingen, bijvoorbeeld detergents, te adsorberen. Deze bepaling meet alle extraheerbare olie, doch richt zich voornamelijk op het alifatisch deel van de olie, en geeft tevens enige informatie over het aromatische deel.

— Bepaling met *dunnelaag-chromatografie*. Na de extractie van 1 liter water met 10 ml cyclohexaan kan tot 600 µl van het extract op een dunnelaag-plaat gebracht worden. De plaat wordt ontwikkeld met hexaan en het alifatische deel van de olie wordt gekleurd met broomthymolblauw en vergeleken met standaarden van paraffinen of stookolie.

— Bepaling met *gaschromatografie*. Hiertoe dient een 10 liter watermonster geëxtraheerd te worden met 500 ml petroleumether of hexaan. Na indampen van het extract vindt een clean up plaats met 1 of 10 g silicagel. Bij een clean up van 1 g silicagel worden het alifatische en het aromatische deel van de olie bepaald, bij een clean up over 10 g silicagel alleen het alifatische deel.

Van het tot 5 ml ingedampte extract wordt 5 µl in een gaschromatograaf geïnjecteerd. Het oppervlak van het gaschromatogram

wordt opgemeten en vergeleken met een standaard van stookolie. Met gaschromatografie wordt het hoogstkokende deel van ruwe olie en stookolie niet meebepaald.

Bij alle technieken zullen paraffinen van natuurlijke herkomst (circa 0,05 ppm, Hellmann, Bruns, 1970) en weinig polaire verbindingen met alifaatgroepen meebepaald worden. Gezien echter het niveau van de olieverontreiniging wordt na clean up weinig storing van deze en andere organische microverontreinigingen verwacht. De genoemde methoden hebben alle hun eigen voor- en nadelen. De IR-bepaling is snel (circa 25 bepalingen per dag), het apparaat kan nog voor vele andere doeleinden gebruikt worden*, de kwantitatieve evaluatie kan echter op verschillende wijzen plaatsvinden, terwijl slechts weinig kwalitatieve informatie verkregen wordt. Ook zeer zware stookolie wordt meebepaald.

De dunnelaag-bepaling is betrekkelijk snel (circa 20 bepalingen per dag) en goedkoop. De nauwkeurigheid van de bepaling is afhankelijk van de aard van de gebruikte ijkmengsels en gedeeltelijk van de vaardigheid van de analist; vluchtige oliefracties verdampen op de plaat.

De gaschromatografische bepaling vereist een groot watermonster en een bewerkelijke opwerkingsprocedure. Er kunnen slechts een gering aantal bepalingen per dag uitgevoerd worden (6), terwijl de gaschromatograaf uitsluitend voor deze bepaling aangewend kan worden. Voorts is de kolom onderhevig aan verlies van scheidend

vermogen. De gaschromatografie geeft evenwel de meeste kwalitatieve informatie en is als zodanig in incidentele gevallen onontbeerlijk. Met gaschromatografie wordt zeer zware olie niet meebepaald. Voor de uitgewerkte voorschriften wordt naar het rapport van de Subgroep Olie verwezen. De bepalingen via infraroodspectrometrie, dunnelaag-chromatografie en gaschromatografie zijn in een rondzendonderzoek betrokken. In de aanvang heeft de subgroep eveneens een pyknometrische bepaling (Ladendorf, 1962) en analyse met behulp van fluorescentie overwogen. De pyknometrische bepaling is evenwel te gecompliceerd en tijdrovend, terwijl de fluorescentie zich te veel richt op in geringe concentraties in olie voorkomende fluorescerende stoffen. IJking van deze methode is onmogelijk daar het gehalte van deze stoffen in verschillende oliesoorten te verschillend is. Fluorescentie kan wel gebruikt worden bij de identificatie van op andere wijze reeds kwantitatief bepaalde olie (Snoek c.s., 1971).

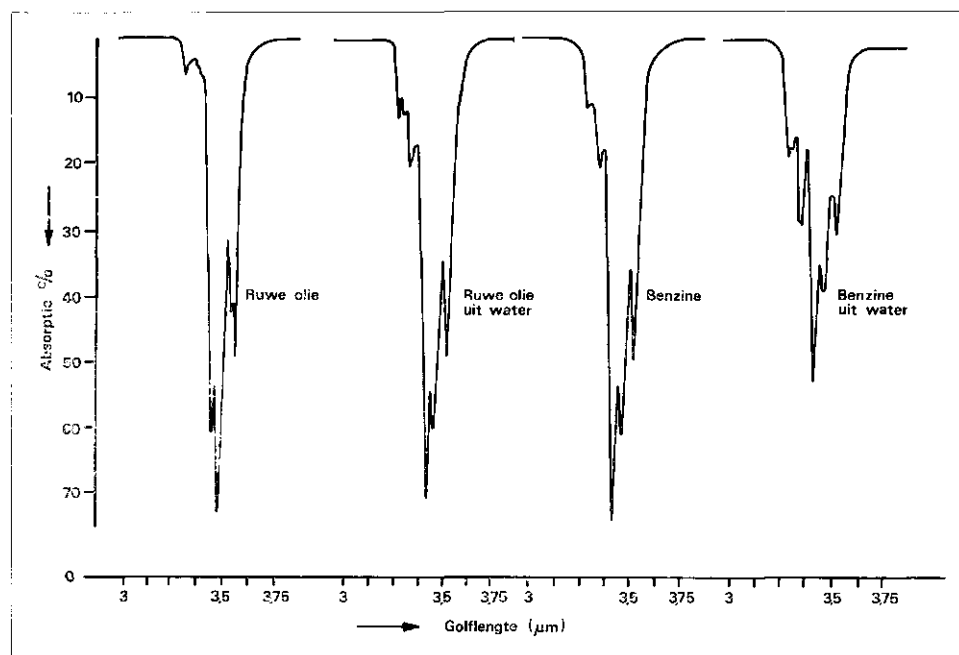
1.1. Experimenteel gedeelte, 1e fase

Gedurende 9 maanden in 1972 verzorgde GW Amsterdam de maandelijkse verzending van watermonsters welke uit de Waal te Gorkum waren genomen. Vervolgens distribueerde het RIZA monsters van de Rijn te Lobith, welke na goede roering uit een groot monster afkomstig waren. Deze laatste manipulatie bleek nodig ten einde de onzekerheid over ongelijke, niettemin zeer kort na elkaar genomen, monsters weg te nemen. Aan het onderzoek namen deel Gemeentewaterleidingen Amsterdam (GWA) met infraroodspectrometrie (IR), de Drinkwaterleiding Rotterdam (DWL) met gaschromatografie (GLC), het Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening (RID) met dunnelaag-chromatografie (TLC) en het Rijksinstituut voor Zuivering van Afvalwater (RIZA) met achtereenvolgens pyknometrie en dunnelaag-chromatografie. In een later stadium namen het KIWA en IG-TNO deel aan het onderzoek met IR en GLC.

In tabel 3 zijn de resultaten van de rondzendmonsters gegeven.

Halverwege het onderzoek werd door alle laboratoria, met uitzondering van het RID, besloten dezelfde standaard (stookolie 400 sec.) te gebruiken. De paraffinestandaard van het RID leidde ertoe dat slechts ongeveer de helft van de aanwezige olie werd gevonden, reden waarom alle uitkomsten van het RID met twee zijn vermenigvuldigd. Ten einde de verschillende bepalings-technieken, buiten de extractie, te vergelijken werden eveneens een tweetal stan-

Afb. 1.



* Bijvoorbeeld bepaling van fenolen, eenvoudige identificaties, zuiverheid van stoffen.

TABEL 3 - Bepaling van olie in rondzendmonsters, mg/l.

datum 1972	IR			GLC		TLC		Gem.
	GWA	KIWA	TNO	DWL	TNO	RID	RIZA	
26/1	(0,7)	—	—	0,3	—	0,2	—	—
24/2	(0,4)	—	—	0,3	—	0,3	—	—
30/3	(0,7)	—	—	0,6	—	0,7	—	—
27/4	0,3	—	—	0,3	—	0,2	—	—
26/5	0,2	—	—	0,2	—	0,2	—	—
29/6	0,3	0,1	0,3	0,2	(0,4)	0,6	—	0,2 ± 0,1
27/7	0,3	1,2	—	0,3	—	0,4	0,6	—
31/8	0,3	0,3	0,4	0,1	(0,8)	0,3	0,8	0,3 ± 0,1
29/9	0,2	0,3	—	0,1	—	0,1	0,6	0,2 ± 0,1
30/10	0,5	0,5	0,7	0,9	(1,4)	0,7	0,5	0,7 ± 0,2
6/11	0,6	0,4	0,4	0,5	(0,7)	1,2	2,0	0,5 ± 0,1
24/11	0,6	0,7	0,9	0,5	(1,6)	—	2,6	0,7 ± 0,2
9/12	0,5	0,6	0,5	0,5	(1,0)	0,4	0,5	0,5 ± 0,1

() geen clean up toegepast, gem.: betrokken op IR en GLC.

TABEL 4 - De uitkomsten van het vergelijkend extractenonderzoek, oliegehalte in mg/l.

soort olie	concentratie	IR (GWA)	GLC (DWL)*	TLC (RID)	TLC (RIZA)
HBO 1	0,55	0,55	0,50	0,65	0,65
stookolie	0,45	0,45	0,75	0,35	0,35
Waaextract	onb.	0,7	1,1	0,7	0,7

* De extracten moesten 10 x ingedikt worden alvorens de concentraties zich rond de meetgrens bevonden.

TABEL 5 - Invloed van de wijze van extraheren op het extractierendement, het oliegehalte in mg/l.

monster 1972	24/2		1/3	
	Waal, Gorkum	Maas, Keizersveer	Maas, Eysden	Waal, Gorkum
1 x 10 ml	0,1	0,1	0,4	0,3
1 x 10 ml + zout	—	—	—	0,3
2 x 5 ml	0,5	0,1	0,7	0,3
2 x 5 ml + zout	—	0,1	0,7	0,7

TABEL 6 - Invloed van de wijze van extraheren op het extractierendement.

monster	aantal extracties x hoev.		oliegehalte (mg/l)
	petroleum-ether (v/v)	schudtijd (min.)	
Nieuwe Maas 1971	1 x 2 %	15	0,4
	2 x 2 %	15	0,5
	3 x 2 %	15	0,5
	3 x 5 %	15	0,7
28/1	1 x 5 %	15	0,4
	1 x 5 %	30	0,5
	1 x 5 %	60	0,5
	1 x 5 %	15	0,3
4/3	1 x 5 %	30	0,5
	1 x 5 %	60	0,5
	1 x 5 %	30	0,2
	2 x 2 %	30	0,2
15/3	1 x 5 %	30	0,3
	3 x 5 %	30	0,3

daardextracten en een waterextract rondgezonden. Tabel 4 geeft de resultaten weer. De gehalten zijn zodanig weergegeven, alsof de extracten uit water afkomstig waren. Vervolgens werd ook de wijze van extraheren door het RID gevarieerd. De standaardprocedure luidt dat ten behoeve van de dunnelaag-chromatografie 1 liter water 15 minuten in een schudmachine met 10 ml cyclohexaan geschud dient te worden. Hier-

6,5 cm) gevarieerd bij de extractie van 3,3 liter water.

Gezien de soms grote variaties in het oliegehalte werden vervolgens door twee laboratoria met korte tijdsintervallen monsters genomen. Het RID bepaalde monsters op drie verschillende diepten en op drie plaatsen met tussenposen van 30 minuten gedurende 24 uur bij de Waal te Zaltbommel op 17/7 en GWA verrichtte oliemetingen in de Waal bij Ochten op 5/12 met één uur tussenpoos gedurende 10 uur. Afb. 2 laat de gemeten variaties zien. Het RID constateerde de gemeten variaties op elke diepte en op elke plaats in de rivier, waarbij geen enkele correlatie noch in de diepte noch in de tijd te zien was.

1.1.1. Discussie

Geconstateerd kan worden dat de IR- en de GLC-bepaling binnen redelijke grenzen (< 0,5 ppm: ± 0,1 ppm, < 1,0 ppm: ± 0,2 ppm) met elkaar overeenstemmen, mits er een clean up van het extract wordt toegepast. De 'Arbeitskreis Wasser und Mineralöl' (1969) geeft de oliegehalten gemeten met IR eveneens op in eenheden van 0,1 ppm. Als onderste detectiegrens werd 0,05 ppm vastgesteld. De TLC-bepaling wijkt enkele malen aanzienlijk af.

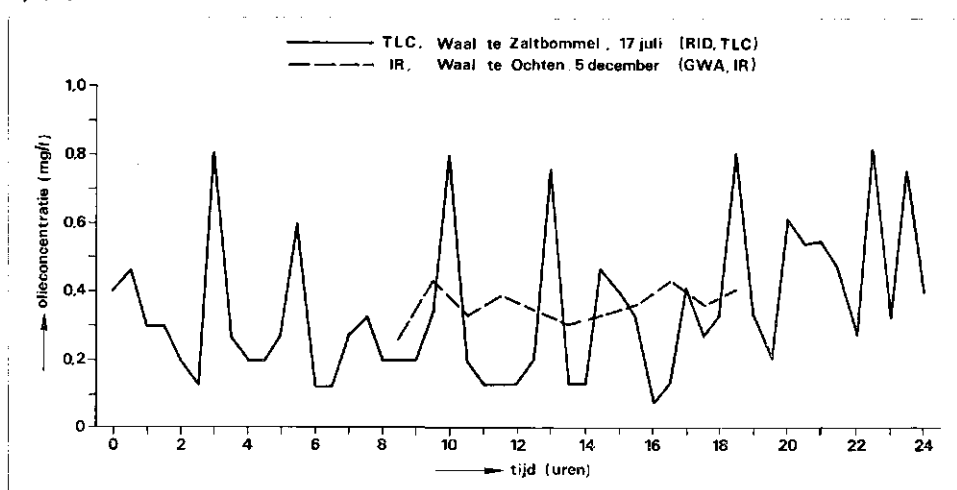
Tabel 4 laat zien dat de verschillende technieken redelijk overeenkomende uitkomsten opleveren, wanneer direct aan dezelfde extracten gemeten wordt. De wat grote afwijkingen bij de gaschromatografie zijn veroorzaakt doordat in de aangeboden monsters te weinig olie voorhanden was voor een ordentelijke bepaling. De tabellen 5 en 6 laten zien dat de extractierendementen bij variatie van de methode kunnen veranderen. Theoretisch behoort een extractie, uitgevoerd met 1 % extractiemiddel in een schudmachine gedurende 15 minuten al hoge rendementen op te leveren.

De op het slib gebonden olie en het gehalte

van werd afgeweken door tweemaal met 5 ml schudden. De resultaten zijn in tabel 5 weergegeven.

Hierbij worden tevens de resultaten van de analyses gevoegd, welke door de DWL Rotterdam zijn uitgevoerd (Rook, Gras, Meijers, 1971). Bij dit onderzoek werden het aantal malen extraheren, de hoeveelheid extractiemiddel en de schudtijd in een schudmachine (2 slagen per seconde, slag

Afb. 2.



van detergenten in water kunnen het extractierendement nadelig beïnvloeden. Het is mogelijk dit probleem te onder-
vangen door meer extractiemiddel te gebrui-
ken. Overdacht dient evenwel te worden
dat de bepaling bij gebruik van meer
extractiemiddel beduidend bewerklijker
wordt.

De kwantitatieve evaluatie van de infra-
roodmethode is op verschillende wijzen
uitgevoerd. In de praktijk blijken echter
slechts geringe verschillen op te treden bij
een ijking met stookolie, ijking met een
mengsel van isoocetaan/hexadecaan/benzeen
en de meting van de absorptie bij verschil-
lende golflengten. Voor een algemeen te
accepteren methode is het echter beter de
ijking niet met een bepaald merk stookolie
te laten plaatsvinden.

1.2. Experimenteel onderzoek, 2e fase

De voorgaande onderzoeken deden twijfels
oproepen op diverse punten.

- De variaties in de TLC-methoden leken
groter dan in de beide andere methoden.
- Het extractierendement lijkt onzeker.
- De variaties in het oliegehalte op een
dag lijken erg groot te zijn.

Er werd daarom besloten tot nadere onder-
zoekingen.

De *dupliceerbaarheid van de TLC-bepaling*
werd door het RID gemeten aan de hand
van extracten uit een 50 liter monster van
de Waal bij Zaltbommel, genomen in
februari 1973. Tabel 7 laat de resultaten
zien.

TABEL 7 - De dupliceerbaarheid van de TLC-
methode volgens RID-voorschrift (mg/l olie).

Batch nr.	olie- conc.	Batch grootte	cyclo- hexaan extract	tetra extract	tetra extract met florisil
1 A	0,25	1 l.	x		
B	0,25	1 l.	x		
C	0,30	1 l.	x		
2 A	0,26	1 l.		x	
B	0,26	1 l.		x	
C	0,34	1 l.		x	
3 A	0,26	3 l.		x	
B	0,26	3 l.		x	
4 A	0,26	3 l.		x	
B	0,26	3 l.			x
C	0,33	3 l.			x

Cyclohexaan-extracties uitgevoerd met 10 ml
cyclohexaan op 1 liter water.

Tetra-extracties uitgevoerd met 17 ml tetra op
1 liter water.

Ijking t.o.v. cicosaan.

Op 20 maart 1973 werden in de Waal bij
Zaltbommel *watermonsters genomen op
zeven achtereenvolgende uren*. De IR-be-
paling werd door GW Amsterdam, de
TLC-bepaling door het RID uitgevoerd.
De resultaten zijn vermeld in tabel 8.

TABEL 8 - Vergelijking van de IR en de TLC-
bepaling (mg/l olie).

tijd (uur)	IR (volgens ijklijn)	IR (volgens stookolie)	TLC
9.30	0,5	0,4	0,5
10.30	0,5	0,4	0,4
11.30	0,9	0,7	0,8
12.30	0,7	0,5	1,0
13.30	0,5	0,4	1,2
14.30	0,6	0,5	0,8
15.30	1,1	0,8	1,2

TABEL 9 - Vergelijking van IR en TLC-bepaling
(mg/l olie).

tijd	TLC (duplo)	TLC (tetra extract)	TLC (tetra florisil clean up)	IR (volgens stookolie)
7.30	0,35 0,35	0,35	0,35	
8.00	0,35 0,35	0,50	0,50	0,60
8.30	0,70 0,70	0,50	0,50	0,55
9.00	0,50 0,70	0,50	0,35	0,55
9.30	0,50 0,70	0,70	0,70	0,75
10.00	0,50 0,70	1,00	0,70	0,65
10.30	0,35 0,50	0,85	0,70	0,90
11.00	0,70 0,50	0,50	0,50	1,10
11.30	0,50 0,50	0,50	0,50	0,50
12.00	0,70 0,50	0,70	0,50	0,85
12.30	0,50 0,50	0,70	0,50	0,95
13.00	0,70 0,70	0,85	0,50	0,70

TABEL 10 - Vergelijking van de GLC- en de
GEB-methode (mg/l olie).

soort water	datum 1973	GLC	GEB
Bergse Maas	7/1	0,3	0,3
Bergse Maas	21/2	0,2	0,2
Bergse Maas	7/3	0,2	0,2
Bergse Maas	21/3	0,2	0,2
Wantij	22/6	0,3	0,4
Spaarbekken Dordrecht	22/6	0,1	0,2
Nieuwe Maas	9/10	0,3	0,3
Bergse Maas	10/10	0,2	0,2
Nieuwe Maas	23/10	0,2	0,2
Bergse Maas	24/10	0,3	0,2
Leidingwater	23/10	<0,1	<0,1

TABEL 11 - De invloed van de extractie op het
oliegehalte. IR-methode (mg/l olie volgens DEV
17/18).

datum 1973	1e extract	2e extract	rendement 1e extract
1/3	0,45	0,02	96
31/3	0,60	0,13	78
12/4	0,54	0,24	56
25/4	0,43	0,03	93
7/5	0,21	0,07	64
25/5	0,22	0,11	50
20/6	0,23	0,00	100
3/7	0,27	0,00	100
15/7	0,18	0,00	100
2/8	0,17	0,00	100
15/8	0,22	0,06	64
30/8	0,29	0,03	90

TABEL 12 - De invloed van de extractie op het
oliegehalte. IR-methode (mg/l olie volgens DEV
17/18).

water	1e extract	2e extract	rendement 1e extract
Lek	0,13	0,06	54
Lek	0,07	0,00	100
ged. water	0,12	0,01	92

Dit onderzoek werd door het RID op
16 april 1973 herhaald, hetgeen in tabel 9
is weergegeven.

Vervolgens werd door het GEB Dordrecht
en de DWL Rotterdam een *vergelijkend*
onderzoek met dezelfde watermonsters uit-
gevoerd met de GLC- en de GEB-methode.
Het GEB bepaalt olie na clean up met een
spottest (een dunnelaag variant). Tabel 10
laat de resultaten zien.

Vervolgens werd het *extractierendement*
met de IR-methode bepaald door IG-TNO
door tweemaal te extraheren.

Hiertoe is in 1973 gedurende de maanden
maart t/m augustus tweemaal per maand
van een monster Rijnwater het extractie-
rendement bepaald. De monsters werden na
1 à 2 dagen opslag in de koelkast, onder-
zocht. De monsterneming werd verzorgd
door het RIZA te Lobith. De berekening
van het rendement (ER) gebeurde volgens
de onderstaande formule, die kan worden
afgeleid als we aannemen dat ER voor een
reeks opeenvolgende concentraties van een
monster constant is en onafhankelijk van de
concentratie van de olie in het water.

$$ER = \left(100 - \frac{c_2}{c_1} \times 100\right) \%$$

c_1 = oliegehalte monster gevonden na 1 x
extraheren

c_2 = oliegehalte van waterresidu na eerste
extractie

Ook door het KIWA zijn enkele analyses
verricht ter bepaling van het extractie-
rendement. (Tabel 12).

IG-TNO zal nog nader onderzoek ver-
richten over de invloed van op het slib
geadsorbeerde olie op het extractierende-
ment. Ten einde na te gaan hoe de *verhou-
ding* is tussen opgeloste olie en olie gebon-
den aan zwevende stof in rivierwater, zijn
door het RIZA gedurende de maanden
maart en april 1973 op de bemonsterings-
plaatsen Lobith, Gorinchem, Vreeswijk en
Kampen wekelijks 3 monsters onder goed
roeren uit één emmer genomen. In het
eerste monster werd het gehalte aan zwe-
vende stof door filtratie en drogen bij
105 °C bepaald. In het tweede monster werd
het oliegehalte op de gebruikelijke wijze via
de infra-rood-methode bepaald. In het
laatste monster werd het oliegehalte na
centrifugatie bepaald. Dit onderzoek werd
in totaal 9 maal uitgevoerd. De resultaten
zijn samengevat in tabel 13.

1.2.1. Discussie

Bij nader onderzoek (tabel 7) bleek de
TLC-bepaling reproduceerbaar binnen de
gestelde normen van de bepalingsnauw-
keurigheid ($\pm 0,1$ mg/l bij oliegehalten
< 0,5 mg/l en $\pm 0,2$ mg/l bij oliegehalten

TABEL 13 - De gehalten van opgeloste olie en olie gebonden aan zwevende stof in mg/l.

1973 datum	Lobith				Gorinchem				Vreeswijk				Kampen			
	oliegehalte		zw. stof	zw. stof	oliegehalte		zw. stof	zw. stof	oliegehalte		zw. stof	zw. stof	oliegehalte		zw. stof	zw. stof
	totaal	water			totaal	water			totaal	water			totaal	water		
7/3	1,81	0,68	1,20	32	1,81	0,23	1,58	23	1,00	0,54	0,46	9	0,52	0,49	0,03	22
13/3	0,24	0,22	0,02	44	0,44	0,22	0,22	20	0,31	0,27	0,04	32	0,39	0,28	0,11	27
22/3	(0,23)	—	—	49	—	(0,12)	—	34	(0,06)	—	—	18	(0,14)	—	—	28
31/3	0,28	0,17	0,11	55	0,00	0,00	0,00	17	0,00	0,00	0,00	16	—	(1,19)	—	15
4/4	0,14	0,09	0,05	50	0,73	0,29	0,44	41	(0,12)	(0,32)	—	36	0,16	0,16	—	77
12/4	0,27	0,27	0,00	48	0,19	0,18	0,01	28	(0,13)	(0,19)	—	23	0,24	0,20	0,04	36
16/4	(0,12)	(0,16)	—	25	(0,16)	(0,19)	—	14	0,24	0,21	0,03	13	0,24	0,23	0,01	32
25/4	0,14	0,11	0,03	49	0,18	0,07	0,11	28	0,26	0,11	0,15	25	(0,07)	(0,12)	—	38
1/5	0,25	0,12	0,13	14	—	(0,11)	—	13	0,24	0,12	0,12	11	0,27	0,15	0,12	26
gemiddeld	0,46	0,24	0,22	41	0,56	0,17	0,39	25	0,34	0,21	0,13	20	0,30	0,25	0,05	33

Totaal gemiddelde (25 waarnemingen):

totaal olie	: 0,41 mg/l	100 %
opgeloste olie	: 0,22 mg/l	52 %
olie aan zwevende stof:	0,20 mg/l	48 %

> 0,5 mg/l). Wijzigingen in de uitvoering van de extractie en de clean up leverden evenwel soms andere waarden van het oliegehalte op (tabel 9). Extractie met tetra gaf in 4 van de 12 gevallen hogere oliegehalten vergeleken met de extractie met cyclohexaan. Extractie met tetra en clean up met florasil levert binnen de gestelde grenzen gelijke waarden als de extractie met cyclohexaan.

Bij vergelijking van de TLC met de IR-methode werd bij het eerste onderzoek (tabel 8) in 2 van de 7 gevallen een hogere waarde met de TLC-methode gevonden. Bij het tweede onderzoek (tabel 9) gaf de IR-methode echter in 5 van de 11 gevallen hogere waarden dan de TLC-methode met cyclohexaanextractie. De al eerder geconstateerde grote variaties van het oliegehalte bij monstername kort na elkaar wordt door beide technieken geconstateerd. De soms grote afwijkingen van het oliegehalte na bepaling volgens de TLC- of de IR-methode moet op rekening geschoven worden van de geheel verschillende detectiemethode. Er kan niet gesteld worden dat de ene detectiemethode principieel boven de andere te verkiezen is. De TLC-methode geeft echter bij uitvoering op verschillende laboratoria wel sneller aanleiding tot afwijkende meetresultaten.

De TLC volgens methode GEB Dordrecht en de GLC leveren binnen de gestelde grenzen vrijwel gelijke resultaten op (tabel 10). Uit tabellen 11 en 12 blijkt, dat, hoewel bij het merendeel der monsters de gehalten te laag waren om het rendement nauwkeurig te bepalen, er fluctuaties in het rendement voorkomen. Deze verschillen zijn waarschijnlijk terug te voeren op de invloed van de samenstelling van het Rijnwater en met name van het Rijnslib. De rendementen na 1 x extraheren blijken te variëren van 50 tot 100 % met een gemid-

delde van 82,5 %. Het gemiddelde rendement en de reeds vermelde mogelijke variaties van het oliegehalte, door het tijdstip van monstername, leiden tot de conclusie dat het extra werk van een tweede extractie niet gerechtvaardigd is bij de routinebepaling van olie in oppervlaktewater. Bij een nauwkeurige analyse bij zuiveringsprocessen lijkt een tweede extractie wel aanbevelenswaardig.

Tabel 13 laat zien dat er geen vaste verhouding bestaat tussen niet en wel aan de zwevende stof gebonden olie. Ook van een verband tussen het slibgehalte en de geadsorbeerde olie is geen sprake. Gemiddeld genomen is ongeveer de helft aan het slib gebonden.

2. Bepaling van olie in grondwater en bodem

Wanneer de bodem of het grondwater met olie verontreinigd is, kunnen eveneens de analysemethoden, beschreven voor oppervlaktewater, worden ingezet. Uiteraard moeten bodemonsters daartoe eerst op een geschikte wijze worden geëxtraheerd, bijvoorbeeld met gebruikmaking van Soxhlet-apparatuur (Rübelt, 1966; Unger, 1971; Concawe, 1972; Jeltens, 1967, 1969; Jeltens en Den Tonkelaar, 1972).

Wanneer men van grondwater wil nagaan of dit sporen olie bevat, kan nog een andere methode gekozen worden. Men kan hiertoe een relatief eenvoudige en snel uitvoerbare isotherme GLC-methode toepassen, waarbij gebruik wordt gemaakt van een polaire kolom. Deze methode wordt in de bijlagen nader beschreven en is speciaal toegespitst op de lagere aromaten (C₆-C₁₃). De genoemde fractie lost relatief goed op in water en kan door 'uitloogprocessen' in de bodem preferent oplossen en zo in het grondwater geraken (McAuliffe, 1966). In geval van verontreiniging van grond-

water door benzine of ruwe olie kan het gaan om concentraties van tientallen milligrammen aan opgeloste componenten per liter water. In geval van hoger kokende oliën gaat het meestentijds om concentraties van enkele milligrammen per liter of minder aan opgeloste aromaten.

3. Aanbevelingen voor de bepaling van olie in oppervlaktewater

— De routinematige olie-bepaling kan het beste met behulp van infraroodspectrofotometrie uitgevoerd worden vanwege de eenvoud en de snelheid van de bepaling. De kwantitatieve interpretatie dient bij voorkeur plaats te vinden met een standaard-ijsmengsel of met de DEV-methode.

— Voor een incidenteel of oriënterend onderzoek kan de TLC-methode snel en goed worden ingezet. Er kunnen evenwel aanzienlijke afwijkingen ten opzichte van de IR-methode optreden.

— In kwalitatief opzicht geeft de IR-bepaling enige informatie over de aanwezigheid van aromaten. Indien evenwel meer uitgebreide kwalitatieve informatie over de soort olie gewenst wordt, dient de gaschromatografische bepaling te worden toegepast.

— De uitkomsten van de olie-bepaling zijn gevoelig voor de wijze van monstername, extractie en zuivering van het extract. Nader onderzoek is gewenst.

— De oliegehalten in de Rijn kunnen in de loop van de dag sterk variëren, zodat een steekmonster slechts een statistische waarde toegekend mag worden. De nagestreefde nauwkeurigheid van de analyse van 0,1 mg/l is in dit verband voldoende voor steekmonsters. Continue monstername wordt evenwel aanbevolen.

— De monsters dienen in glazen flessen vervoerd te worden. De extractie moet zo

snel mogelijk na de monsternamen het liefst in de monsterfles uitgevoerd worden. Voor uitbested onderzoek dienen bij voorkeur de extracten en niet de watermonsters verzonden te worden.

Literatuur

1. Arbeitskreis Wasser und Mineralöl, Bundesministerium für Gesundheitswesen, Bad Godesberg, 1969. *Beurteilung und Behandlung von Mineralölunfällen auf dem Lande im Hinblick auf dem Gewässerschutz.*
2. Concawe, Stichting Concawe, The Hague 1968, 1972. *Methods for the analysis of oil in water and soil.*
3. Deutsche Einheitsverfahren H 17/18, 6 Lieff., 1971. *Bestimmung von Kohlenwasserstoffen mittels Infrarotintensitätsspektroskopie.*
4. Goebgen, H. G., Fortschr. Wasser Abwasseranalytik H 231, p. 55, 1969. *Die schnelle Bestimmung von Mineralölen in Abwasser mit Hilfe des Dünnschichtchromatographie.*
5. Hellmann, H., Bruns, F. J., D. Gewäss. Mittn 13, 19, 1969. *Ein Beitrag zum Auftreten von Kohlenwasserstoffen natürlicher Herkunft in Gewässern.*
6. Jeldes, R., *The Gaschromatographic determination of petrol in water.* J. Chromatog. 27 (1967) 242 - 245.
7. Jeldes, R. *Verontreiniging van water door minerale olie, bepaling van sporen olie in water met gaschromatografie.* H₂O 2 (1969) 403 - 406.
8. Jeldes, R. *Gaschromatographic determination of mineral oil in water.* Water Research 3 (1969) 931 - 941.
9. Jeldes, R. en Tonkelaar, W. A. M. den. *Gaschromatography versus infra-red spectrometry for determination of mineral oil dissolved in water.* Water Research 6 (1972) 271 - 278.
10. Mc. Auliffe, C. *Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cycloolefin and aromatic hydrocarbons.* J. Phys. Chem. 70 (1966) 1267.
11. Rook, J. J., Gras, A. A., Meijers, A. P. *De gaschromatografische bepaling van olie in water.* H₂O 4, 362, 1971.
12. Rübelt. *Spurennachweis von Mineralölprodukten in Bodenproben mit der IR-Spektroskopie.* Z. Anal. Chem. 221 (1966) 299 - 304.
13. Snoek, O. I., Bouma, J. J., Haaren, F. W. J. van. *De bepaling en de identificatie van olie in water.* H₂O 4, 227, 1971.
14. Unger, U. *Untersuchungen über die Verunreinigung des Bodensees durch Mineralöl.* GWF — Wasser/Abwasser 112 (1971) 256-261.
15. Zoeteman, B. C. J., Kraayeveld, A. J. A., Piet, G. J. *Oil pollution and drinking water Odour.* H₂O 16, 367, 1971.
16. Ladendorf, P., *Zur Methodik der quantitativen Bestimmung von Heizölen und flüssigen Treibstoffen in Wasser.* Vom Wasser 29 (1962), 119.
17. De bepaling van olie in water, rapport van de Subgroep Olie van de Werkgroep Chemici van de RIWA, februari 1974, uitvoering KIWA.

