

Toepassing van een TOD analysator in het afvalwater-onderzoek*

Inleiding

Als maat voor de concentratie van verontreinigingen in afvalwater en effluënten van rioolwaterzuiveringsinstallaties wordt meestal de oxydeerbaarheid van het betreffende water genomen. De verontreinigingsgraad wordt dan ook uitgedrukt in zuurstofverbruik (mg O₂ per liter).

De oxydeerbaarheid kan zowel chemisch (COD of Chemical Oxygen Demand en TOD of Total Oxygen Demand) als biochemisch (BOD of Biochemical Oxygen Demand) worden bepaald [1]. Met BOD wordt in het vervolg steeds bedoeld de BOD₅²⁰.

Vooraf in de praktijk van de afvalwaterzuivering is in de laatste jaren de behoefte ontstaan, de oxydeerbaarheid automatisch in kort tijdsbestek te meten, zodat het zuiveringsproces voortdurend onder controle kan worden gehouden en tevens de mogelijkheid ontstaat het proces automatisch te sturen.

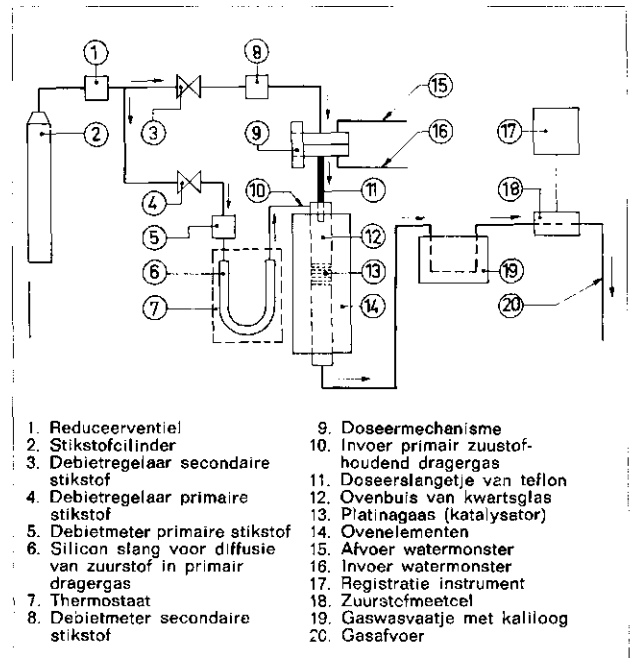
Een zelfde behoefte bestaat ook bij het toegepast wetenschappelijk onderzoek, waar metingen moeten worden verricht aan proefinstallaties op laboratorium- of semi-technische schaal. Om een dergelijk onderzoek zo efficiënt mogelijk te laten verlopen, is het vaak nodig dat de invloed van bepaalde variabelen op het zuiveringsproces zo snel mogelijk bekend zijn. Vooral bij de beoordeling van de reactie van een proces op stootbelastingen wordt vaak een groot aantal meetgegevens in een relatief korte tijd verlangd. Tijdrovende bepalingmethoden zoals de orthodoxe BOD-bepaling zijn hier kennelijk niet meer op zijn plaats. Een van de nieuwste ontwikkelingen op het gebied van de bepaling van de oxydeerbaarheid is de meting van de „Total Oxygen Demand” (TOD) met behulp van een TOD analysator.

Bij de bepaling van de TOD wordt in principe de hoeveelheid zuurstof gemeten, die benodigd is voor de verbranding van de in het water aanwezige verontreinigingen (organische stof). Een nauwkeurig afgemeten volume (bijvoorbeeld 20 microliter) wordt samen met een dragergas (stikstof met een kleine hoeveelheid zuurstof) in een oven gebracht, waar bij 900 °C een katalytische oxydatie over platinagaas plaats vindt. De zuurstofconcentratie in het dragergas wordt continu gemeten met behulp van een galvanometrische of polarografische zuurstofmeetcel. De afname van de zuurstofconcentratie in het dragergas is een maat voor de oxydeerbaarheid van het te onderzoeken watermonster.

Op deze manier is het mogelijk om ongeveer 20 monsters per uur te onderzoeken. De snelheid, waarmee deze analyse kan worden uitgevoerd is zodoende vele malen groter dan bij een COD-bepaling volgens de dichromaadmethode (2 uur koken). Bovendien biedt deze bepalingmethode het additionele voordeel, dat nauwelijks of geen giftige afvalproducten ontstaan zoals bij de COD-bepaling (kwik, zilver, chromaat en zwavelzuur). Een prinscipeschema van een TOD analysator is gegeven in afbeelding 1 [2]. Voor de verdere technische details van de analysator wordt verwezen naar de literatuur [3].

De interpretatie van de meetresultaten en de relatering hiervan aan vroeger gedaan onderzoek vormen voornamelijk

*) Voor belangstellenden kan over dit onderwerp een uitgebreid intern rapport ter inzage worden gevraagd bij de schrijvers.



Afb. 1 - Schema van een TOD analysator.

een probleem, daar van de TOD-analyse tot nu toe nog vrij weinig bekend is. Bovendien zullen aan een dergelijke bepalingmethode ook nadelen kleven, die vaak alleen in de praktijk kunnen worden opgespoord.

Deze problemen zijn dan ook onderkend bij het toepassen van een TOD-analysator in het afvalwateronderzoek in het Laboratorium voor Gezondheidstechniek van de Technische Hogeschool Delft. Daarom is in genoemd laboratorium een onderzoek verricht naar de eigenschappen van deze analyse-methode, waarbij onder andere gelet is op de reproduceerbaarheid, de mate van oxydatie, de invloed van bepaalde ionen, de betrouwbaarheid van het apparaat en de relatie tot de COD en de BOD van het huishoudelijk afvalwater, dat continu in het laboratorium kan worden betrokken.

De mate van oxydatie

Voor de calibratie van de analysator wordt volgens voorschrift gebruik gemaakt van kaliumbiphthalaat (C₈H₅KO₄), een stof die gemakkelijk is te oxyderen. Om na te gaan, in hoeverre deze stof werkelijk volledig wordt geoxydeerd, is de analysator eerst geijkt met behulp van een monster gedestilleerd water, dat met zuiver zuurstofgas is verzadigd (circa 40 mg O₂/liter). Op deze wijze kan via het water een bekende hoeveelheid extra zuurstof in het dragergas worden gebracht. Het apparaat geeft hiervoor een negatieve uitkomst van de oxydeerbaarheid, waarvan de numerieke waarde kan worden gelijk gesteld aan het zuurstofgehalte van het water (bepaald volgens de Winkler methode [1]).

Het resultaat hiervan is vergeleken met de (positieve) uitkomst van een oplossing van kaliumbiphthalaat met een bekende concentratie. Gebleken is, dat op deze wijze 99,2 ± 1,8 % van de theoretische oxydeerbaarheid van het kaliumbiphthalaat (tot CO₂ en H₂O) kan worden terugge-

vonden. Hieruit kan worden geconcludeerd, dat met behulp van kaliumbiphtalaat voldoende nauwkeurig kan worden geijkt.

De invloed van de zuurstofconcentratie in het dragergas is eveneens nagegaan. Deze zuurstofconcentratie kan worden ingesteld door de stikstofstroom te regelen of door de lengte van de silicon diffusieslang te variëren (zie afbeelding 1). Hierbij is gebleken, dat de lineariteit van de analysator wordt gewaarborgd, indien het apparaat op dit punt nauwkeurig volgens de bedrijfsvoorschriften wordt ingesteld. Tot TOD waarden van 1000 mg O₂/liter (maximum bereik van de analysator, zonder verdunnen) is voor bijna alle onderzochte modelstoffen een lineair verband gevonden tussen de concentratie en de gemeten TOD-waarde.

Vervolgens is nagegaan in hoeverre enkele analytisch zuivere verbindingen volledig worden geoxydeerd ten opzichte van kaliumbiphtalaat. Een overzicht van de resultaten hiervan is gegeven in tabel 1, waarin behalve de TOD en de theoretische waarden, eveneens de COD en de BOD van de betreffende stoffen zijn gegeven.

Uit de tabel blijkt, dat voor stikstofhoudende verbindingen de stikstof niet volledig of soms in het geheel niet (zie EDTA) wordt geoxydeerd. Bij stikstofhoudende verbindingen kan dus mogelijk afhankelijk van het stikstofgehalte, de stikstofbindingswijze en de C-N verhouding, slechts een gedeelte van de stikstof worden geoxydeerd tot NO [4] of ook tot andere stikstof-zuurstof verbindingen worden omgezet.

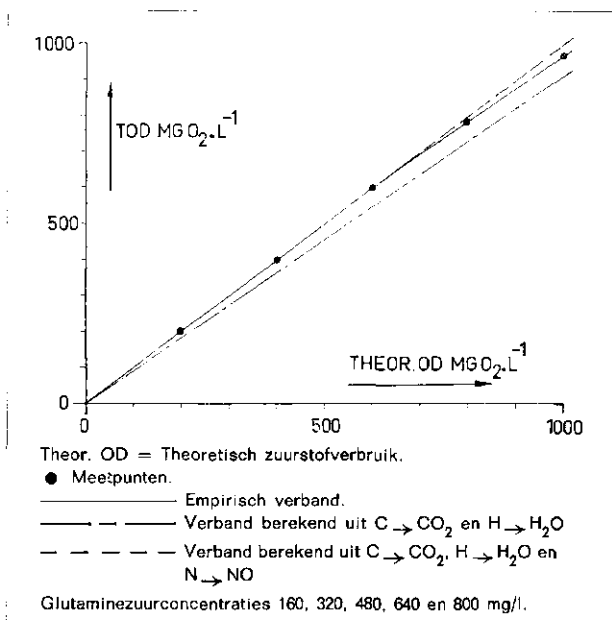
Tot TOD-waarden van 500 à 600 mg O₂/liter kan in de praktijk echter meestal een nagenoeg volledige oxydatie van C, H en N worden verwacht, uitgezonderd bij stoffen zoals het reeds genoemde EDTA, waarin de stikstof tertiair is gebonden.

Ter illustratie van een en ander zijn in de afbeeldingen 2 en 3 de theoretisch berekende TOD-waarden van glutaminezuur en aminoazijnzuur vergeleken met de gemeten TOD-waarden. Bij de berekening van de theoretische waarden is uitgegaan van de oxydatie van C, H en N tot respectievelijk CO₂, H₂O en NO [4]. Duidelijk blijkt uit deze afbeeldingen, dat afwijkingen kunnen ontstaan bij TOD-waarden groter dan 500 à 600 mg O₂/liter. Deze afwijkingen kunnen niet alleen worden verklaard door aan te nemen, dat de oxydatie tot NO niet volledig gebeurt, maar ook door de mogelijkheid van de vorming van andere stikstofzuurstofverbindingen.

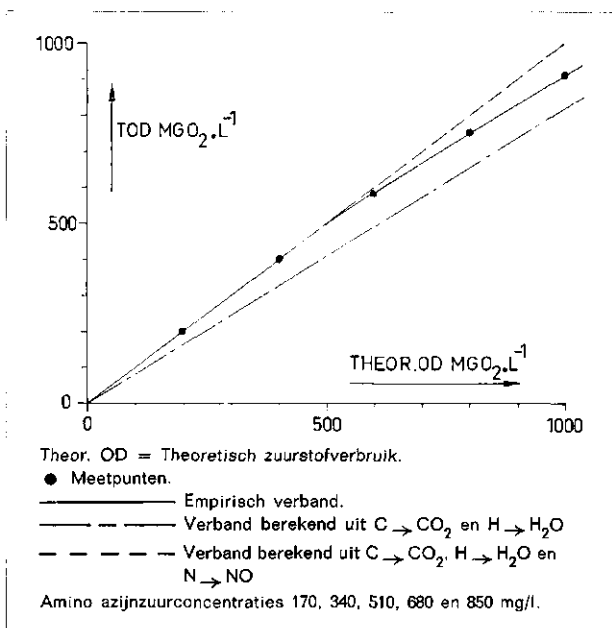
Storende stoffen

De invloed van het gehalte aan chloriden, sulfaten en nitraten op de uitkomst van de TOD is gegeven in tabel 2. Deze metingen zijn verricht aan oplossingen van kaliumbiphtalaat (TOD 500 mg O₂/liter) met verschillende concentraties aan chloride, sulfaat en nitraationen.

Uit de tabel blijkt, dat alleen voor nitraat een positieve



Afb. 2 - TOD van Glutaminezuur.



Afb. 3 - TOD van Amino azijnzuur.

TABEL 1 - TOD, COD en BOD van enkele organische verbindingen en rioolwater.

Verbinding	Molecuul formule	% N	C-N verhouding	Theoretische oxydeerbaarheid mg O ₂ /l *)			TOD mg O ₂ /l	COD mg O ₂ /l	BOD mg O ₂ /l	Concentratie mg/l	BOD: TOD	BOD: COD
				C+H	N	C+H+N						
Kaliumbiphtalaat	C ₈ H ₅ KO ₂	—	—	1000	—	—	1000	1002	714	851,6	0,71	0,71
Natriumacetaat	CH ₃ COONa.3H ₂ O	—	—	1011	—	—	1000	980	761	2142,4	0,76	0,78
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	—	—	900	—	—	895	900	549	843,8	0,61	0,61
Oxaalzuur	(COOH) ₂ .2H ₂ O	—	—	1000	—	—	985	992	680	7875,2	0,69	0,69
Phenol	C ₆ H ₅ OH	—	—	1001	—	—	995	1000	750	421,2	0,75	0,75
Natriumsalicylaat	C ₇ H ₅ O ₃ Na	—	—	1008	—	—	1010	996	734	720,4	0,73	0,74
Pepton	—	—	—	—	—	—	405	277	173	250,2	0,43	0,62
EDTA	C ₁₀ H ₁₆ O ₈ N ₂	7,5	5	1024	102	1126	1030	740	ca. 12	1184,8	ca. 0,01	ca. 0,02
Glutaminezuur	C ₅ H ₉ O ₄ N	9,5	5	913	87	1000	970	781	543	798,7	0,59	0,70
Aminoazijnzuur	C ₂ H ₃ O ₂ H	18,7	2	818	192	1000	920	—	—	852,3	—	—
Bezonden rioolwater	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,375	0,48

*) Bij de berekening van de theoretische oxydeerbaarheid is uitgegaan van: C → CO₂, H → H₂O en N → NO. In afwijking van „Standard Methods” zijn de COD metingen gedaan na een kooktijd van 1 uur.

TABEL II - De invloed van chloriden, sulfaten en nitraten.

	maximum onderzochte concentratie	correlatie coëfficiënt	invloed op de TOD
Chloride	10 ⁴ mg Cl ⁻ /l	—	geen
Sulfaat	500 mg S/l	—	geen
Nitraat	300 mg N/l	1,0 (n = 5)	—2,25 x conc. NO ₃ -N

correctie op de gemeten TOD-waarde moet worden toegepast van 2,25 x de concentratie van het nitraat-N gehalte. Combinaties van de oplossingen van genoemde ionen met oplossingen van andere organische verbindingen zijn eveneens onderzocht. Deze metingen zijn niet vermeld. De resultaten hiervan komen echter nagenoeg overeen met de resultaten, behaald met kaliumbiphtalaat.

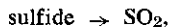
In de literatuur wordt vermeld, dat uit het nitraat NO wordt gevormd, waarbij zuurstof vrijkomt [4] volgens: $4 \text{HNO}_3 \rightarrow 4 \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{O}_2$.

Hieruit volgt, dat uit 1 mg nitraat-N ongeveer 1,7 mg zuurstof kan worden geproduceerd. Dit laatste komt echter in het geheel niet overeen met het resultaat, vermeld in tabel 2. Het is daarom ook beter om aan te nemen, dat in plaats van zuiver NO-gas een mengsel van meerdere stikstof-zuurstofverbindingen wordt gevormd.

Carbonaat en fosfaat hebben volgens de literatuur geen invloed op de TOD-analyse [4].

Het eigen zuurstofgehalte van het monster kan in rekening worden gebracht, door de zuurstofconcentratie bij de gemeten TOD op te tellen.

Sulfide en sulfiet worden beide slechts voor ongeveer 78 respectievelijk 72 % geoxydeerd [4] volgens:



De hoge temperatuur in de verbrandingsoven van de analyser is echter niet gunstig voor de omzetting van SO₂ in SO₃, zodat de laatste reactie niet volledig kan verlopen. De oxydatie van sulfide en sulfiet is niet nagegaan, daar de concentratie hiervan in het rioolwater, dat in het laboratorium wordt aangevoerd, vrij gering is.

TOD-bepalingen van huishoudelijk afvalwater

In het Laboratorium voor Gezondheidstechniek van de Technische Hogeschool Delft wordt huishoudelijk afvalwater betrokken via een kleine persleiding vanuit een put in het riool, afkomstig uit de gemeenten Pijnacker en Delfgauw en een kleine niet geïndustrialiseerde wijk in Delft. Van dit rioolwater is gedurende enkele maanden de TOD gemeten, samen met de COD en de BOD (gemiddelde monsters over een uur), telkens na 1 uur voorbezinken. De resultaten van deze metingen zijn gegeven in de afbeeldingen 4, 5 en 6. Hieruit blijkt, dat voor genoemde parameters een goede correlatie bestaat voor het gegeven rioolwater.

Uitgaande van de gemiddelde richtingscoëfficiënt geldt bij benadering:

$$\text{COD} = 0,785 \times \text{TOD} \quad (\text{afbeelding 4}),$$

$$\text{BOD} = 0,375 \times \text{TOD} \quad (\text{afbeelding 5}) \text{ en}$$

$$\text{BOD} = 0,48 \times \text{COD} \quad (\text{afbeelding 6}).$$

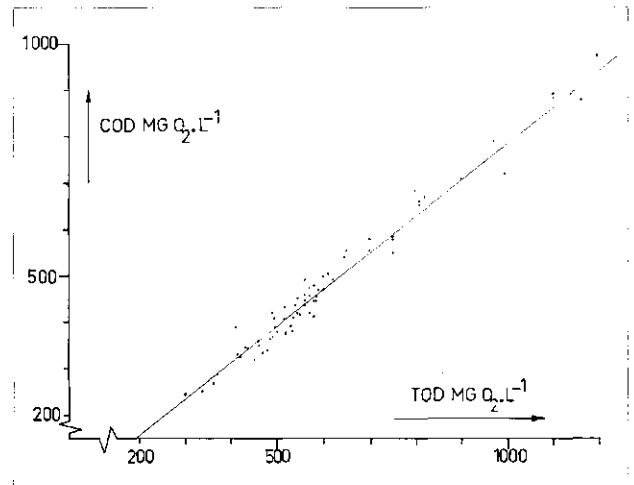
Voor een afschatting van de BOD binnen 15 % uit de TOD- en de COD-metingen worden waarschijnlijkheden gevonden van 89,5 respectievelijk 83,2 %. Het gebruik van de TOD bij de afschatting van de BOD geeft blijkbaar zeker zo goede (zo niet betere) resultaten als het gebruik van de COD volgens de dichromaatmethode. Het gebruik van de TOD zal hier echter verreweg de voorkeur verdienen

vanwege de snelheid, waarmee de analyseresultaten kunnen worden verkregen.

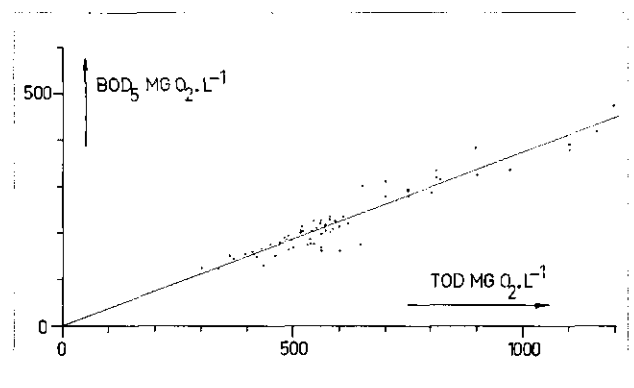
Opvallend is, dat de verhouding BOD:TOD voor het onderzochte rioolwater de gevonden verhoudingswaarde voor pepton (zie tabel 1) het meest benadert. Voor alle andere in tabel 1 genoemde verbindingen worden aanzienlijk hogere waarden gevonden.

Het spreekt vanzelf, dat deze verhoudingen voor verschillende soorten (vooral industrieel) afvalwater nogal sterk kunnen variëren [2, 4, 5]. De bovenvermelde resultaten gelden uiteraard ook alleen voor het onderzochte rioolwater in het beschouwde tijdvak.

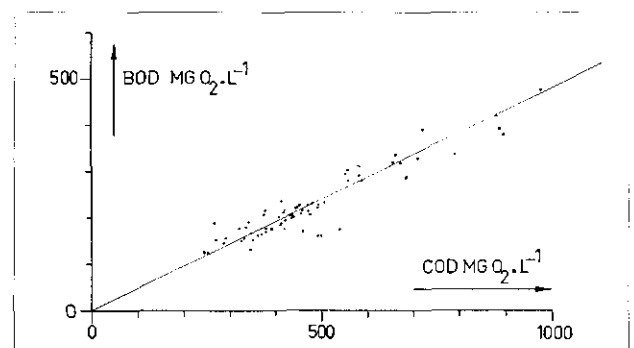
Gebleken is, dat voor het bezonken rioolwater moeilijk-



Afb. 4 - Verband tussen TOD en COD voor huishoudelijk afvalwater. $\text{COD} = 0,785 \times \text{TOD}$.



Afb. 5 - Verband tussen TOD en BOD₅ voor huishoudelijk afvalwater. $\text{BOD}_5 = 0,375 \times \text{TOD}$.



Afb. 6 - Verband tussen COD en BOD₅ voor huishoudelijk afvalwater. $\text{BOD}_5 = 0,480 \times \text{COD}$.

INGENIEURS CULTUURTECHNIEK

Aan de Afdeling Waterzuivering van de Landbouwhogeschool te Wageningen zijn geslaagd voor het ingenieursexamen Cultuurtechniek (specialisatie Waterzuivering):

W. C. P. M. Bots (Leiden); J. G. Bruins (Doornspijk); S. H. Hosper (Renkum); A. G. N. Jansen (Heerlen); K. F. de Korte (Wageningen); N. Oskam (Arnhem); mevr. M. Wichers-de Vries (Renkum); mej. J. Zwaagstra (Rinsumageest).



VERENIGING VAN EXPLOITANTEN VAN WATERLEIDINGBEDRIJVEN IN NEDERLAND

Secr.: Sir Winston Churchill-laan 273, Postbus 70, Rijswijk (ZH), tel. (070) 902720

Vergaderingen

12 oktober 1973, 10.00 uur:
Commissie Voorlichting Waterleidingbedrijven, Holiday Inn, Utrecht.
23 oktober 1973, 14.00 uur:
Speurwerkcommissie, VEWIN-kantoor.

5 november 1973, tijd nog niet bekend, Statistiekcommissie, Waterleidingmij. Oostelijk Gelderland, Doetinchem.

Ter inzage gelegde octrooi-aanvragen

Nadere inlichtingen zijn verkrijgbaar bij de Octrooiraad, Patentlaan 2, Rijswijk (ZH), tel. 070 - 907616.

7201730b - Watercloset. Archie Eugene Warnberg te Oklahoma City, Oklahoma, VS.

7201992a - Watercloset constructie. Archie Eugene Warnberg te Oklahoma City, Oklahoma, VS.

7302224 - Werkwijze voor het ontzouten van zeewater. Bayer AG te Leverkusen-Bayerwerk, Bondsrep. Duitsland.

7201927b - Verwijdering van cyanoverbindingen uit water. Shell Internationale Research Maatschappij NV te 's-Gravenhage.

7216149 - Inrichting voor het ingraven van een pijpleiding onder water. Brown & Root, Inc. te Houston, Texas, VS.

7301890a - Werkwijze en inrichting voor het onder water ingraven van pijpleidingen, kabels en dergelijke. Nederlandse Maatschappij voor werken buitengaats (Netherlands Offshore Company) NV te Rijswijk (ZH).

7302803 - Werkwijze voor het behande-

len van van een kunstmestfabriek afkomstig afvalwater. Chemical Separations Corporation te Oak Ridge, Tennessee, VS.

7202406b - Mengkraan. Société Générale de Fonderie SA te Parijs.

Regencijfers

	Neerslag in mm	
	tijdvak 7 t/m 20 sept. 1971	sept. gem. 1901-1940
Valkenburg (ZH)	21,9	73
Den Helder (De Kooy)	10,1	71
Schiphol	15,7	66
De Bilt	13,5	66
Leeuwarden	11,1	65
Groningen	10,4	63
Twente (vliegveld)	7,4	64
Vlissingen	9,9	66
Gilze Rijen	14,5	62
Eindhoven	11,8	56
Maastricht	12,3	57

Bron: KNMI.

Publikaties

Jaarverslagen
Drinkwaterleiding Rotterdam (1972).
Gem. Licht- en Waterbedrijven Waalwijk (1971).

heden kunnen ontstaan met de monsterdosering via het teflon druppelslangetje *) (zie afb. 1). Deze moeilijkheden worden veroorzaakt door het aankoeken van zwevende deeltjes op het uiteinde van het slangetje. Hierdoor wordt een veelvuldige vernieuwing van dit (nogal kostbare) slangetje onvermijdelijk. Daarom is de monsterdoseerbaarheid later vervangen door een monsterinjectiesysteem (roterende klep met injectiespuit), dat op dit punt veel beter voldoet.

In tabel III is de standaardisatie gegeven voor de TOD-analyse van voorbezonden rioolwater, zowel bij gebruik van het oorspronkelijke doseersysteem als bij gebruik van de roterende klep. Alhoewel gevonden is, dat de standaarddeviatie met de roterende klep groter is dan bij gebruik van het slangstelsel, wordt toch om de reeds eerder vermelde reden de voorkeur gegeven aan de roterende klep, zeker voor metingen aan rioolwater.

TABEL III - Standaardisatie voor de TOD van bezonden rioolwater bij gebruik van verschillende monsterinjectiesystemen.

Doseereenheid	Gemiddelde TOD mg O ₂ /l	Aantal metingen n	Standaarddeviaties
Druppelslangetje	400,3 ± 1,6	20	7,2
Roterende klep	644,8 ± 3,1	30	15,5

Conclusies

De TOD analysator kan bij het afvalwateronderzoek met succes worden toegepast. De interpretatie van de meetresultaten dient echter steeds met de nodige omzichtigheid te gebeuren.

Chloriden, sulfaten en mogelijk ook fosfaten en carbonaten storen de metingen niet. De storing door nitraat kan een-

*) De laboratoriumuitvoering van het gebruikte apparaat is oorspronkelijk voorzien van een monsterdosering via een teflon druppelslangetje.

voudig worden gecorrigeerd (empirisch), door bij de gemeten TOD een getalwaarde op te tellen van 2,25 x het NO₃-N gehalte van het watermonster. Correctie van de fout tengevolge van het eigen zuurstofgehalte van het monster kan gebeuren door bij de gemeten TOD dit zuurstofgehalte op te tellen. De eventuele storing door sulfiet en sulfide is niet onderzocht.

Van stikstofhoudende verbindingen wordt de stikstof vaak gedeeltelijk en soms helemaal niet geoxydeerd. Koolstof en waterstof worden echter voor alle onderzochte verbindingen volledig verbrand tot CO₂ en H₂O.

Voor het onderzochte huishoudelijk afvalwater is een goede correlatie gevonden tussen de BOD, de COD en de TOD. Mogelijk is de correlatie tussen de TOD en de BOD nog iets beter dan de correlatie tussen de COD en de BOD.

De betrouwbaarheid van een TOD analysator hangt in sterke mate af van de betrouwbaarheid van het monsterinjectiesysteem.

Literatuur

1. „Standard Methods for the examination of water and waste water”. 12th. Ed., Am. Publ. Health Ass., Inc., 1970. Broadway, New York, N.Y. 10019.
2. Goldstein, A. L., Katz, W. E., Meller, F. H. and Murdoch, D. M. „Total oxygen demand — A new automatic instrumental method for measuring pollution and loading on oxidation processes”. Am. Chem. Soc., Atlantic City, New Jersey, Sept. 12, 1968.
3. Instruction manual model 225 Total oxygen demand analyzer. Instr. Dep. Ionics, Inc., 65 Grove Street, Watertown, Mass. 02172.
4. Clifford, D. A. „Automatic measurements of total oxygen demand”. 23rd Ind. Waste Conf., May 1968, p. 772. Purdue Univ., Lafayette, Indiana.
5. Wood, E. D., Perry, A. E., Hitchcock, M. C. „A critique on total oxygen demand measurements”. Albert Thomas Convention and Exhibit Center, Houston, Texas, Febr. 26, 1970.