

Bepaling van het organische koolstofgehalte in water

1. Inleiding

In een vorige publikatie [1] is uiteengezet wat de betekenis is van een organische koolstofbepaling (TOC, Total Organic Carbon) ten opzichte van andere bepalingen voor de organische stof in water. Geconcludeerd werd, dat een bepalingmethode voor het TOC een zeer waardevolle parameter zou zijn voor de vervuiling van oppervlaktewater en voor de beoordeling van de zuivering van dat water tot drinkwater. Tevens is een literatuuroverzicht gegeven van de reeds bestaande technieken voor de bepaling en van de eraan klevende onvolkomenheden. Uit de vermelde methoden komt die van Van Hall c.s. [2] als de meest aantrekkelijke naar voren. Het principe van deze methode berust op de z.g. droge, katalytische verbranding van de organische stof in een zuurstofstroom bij ca. 900° C o.a. tot kooldioxyde, dat eenvoudig kan worden bepaald. Beckman Instruments NV heeft een apparaat op de markt gebracht, dat volgens het principe van Van Hall c.s. het TOC-gehalte kan bepalen. Als nadeel van dit apparaat gold tot voor kort de onvoldoende gevoeligheid in het concentratiegebied (van 1 tot 10 p.p.m. koolstof), dat voor de drinkwaterlaboratoria van belang is. Dit nadeel is te omzeilen door voorafgaande aan de bepaling een concentrering van de organische stof in het monster water toe te passen. In het vorige artikel [1] is voorgesteld om als concentreringstechniek het uitvriezen te gebruiken. Apparatuur daarvoor is ontwikkeld door dr. ir. A. P. Meijers [3]. In het volgende zullen de resultaten met het uitvriesapparaat en met een zelf gebouwd apparaat voor de TOC-bepaling

volgens het principe van Van Hall c.s., die op het laboratorium van de Duinwaterleiding van 's-Gravenhage zijn verkregen, nader worden beschreven.

2. Concentreren door middel van uitvriezen

Het concentreren door middel van uitvriezen berust op het principe, dat bij een langzame bevriezing van het water de opgeloste stoffen volledig in het water blijven en niet in het ijs komen.

Een uitvriesapparaat, zoals door Meijers [3] is ontwikkeld, is welwillend door de KIWA NV beschikbaar gesteld. In principe bestaat het apparaat uit een bak met koelvloeistof, waarin maximaal 4 monsters water van 1 l elk in een lange r.v. stalen cylinder zeer langzaam worden neergelaten. Een kryostaat met een circulatiepomp zorgt ervoor, dat de temperatuur van de koelvloeistof constant blijft. Voor een goede roering van het water vlak boven het gevormde ijs is zorg gedragen. Als kryostaat is gebruikt de Colora-Klein kryostaat KKS 30 en als koelvloeistof een 1:1 mengsel van water en ethyleen-glycol. In tabel I zijn enkele resultaten weergegeven. Veranderd kunnen worden de temperatuur van het koelmiddel en de afstand, waarover de r.v.s. cylinders met water in de koelvloeistof kunnen dalen. Als maat voor het verkregen rendement is de hoeveelheid chloride in het water voor en na het uitvriezen gekozen. Bij een rendement van 100 % moeten deze hoeveelheden gelijk zijn.

De daalsnelheid van de cylinders is steeds zodanig, dat in een nacht (16 uur) het uitvriezen kan worden volbracht (d.w.z. 27 mm/uur). Nadat de cylinders

tot stilstand zijn gekomen, wordt er gedurende een zekere tijd doorgegaan met roeren.

Gedurende deze tijd kan nog water in ijs overgaan. Het aantal ml. concentraat na het uitvriezen en daarmee de concentreringsfactor varieert. Voor een concentreringsfactor van 10-11 is een temperatuur van het koelmiddel van -10° C en een koeltijd van ca. 16 uur nodig. Een veel lagere temperatuur geeft een te snelle bevriezing in het begin (gebleken uit proeven met kleurstof, waarbij de kleurstof onderin het ijs aanwezig was) en een doorgaande bevriezing tijdens de stabilisatietijd langs de wanden van de stalen cylinders. Het rendement varieert van 87-98 %. Het gemiddelde rendement van 93 % is goed te noemen.

Ondanks deze bevredigende resultaten wordt het uitvriesapparaat toch minder geschikt geacht om in een routine-onderzoek op een drinkwaterlaboratorium te worden opgenomen. Er kunnen namelijk niet meer dan 4 monsters per nacht worden behandeld. Hoewel het technisch mogelijk is dit aantal uit te breiden, vormt dit een rem op het gebruik, zeker bij een algemene bepaling als de TOC-bepaling, die per week enkele tientallen malen moet kunnen worden uitgevoerd. Verder zijn de werkzaamheden voor en na het uitvriezen tijdrovend en is het apparaat nogal gevoelig voor allerlei kleine storingen. Toen in een later stadium van onderzoek het van tevoren concentreren van de organische stof niet meer nodig was, omdat de bepaling op andere wijze gevoeliger was gemaakt, werd het concentreren door uitvriezen niet meer uitgevoerd.

TABEL I - Enkele resultaten van het concentreren van Haags drinkwater door middel van uitvriezen

| Datum | temp. ° C | tijd uren | stabil. tijd uren | mg Cl ⁻ voor uitvriezen | mg Cl ⁻ na uitvriezen | ml conc. na uitvriezen | concentreringsfactor | rendement % |
|----------|-----------|-----------|-------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------|----------------------|-------------|
| 28-1-'70 | -18 | 16 | 1,5 | 132 | 121 | 50 | 20 | 92 |
| 29-1-'70 | -20 | 14,5 | 0 | 130 | 122 | 158 | 6,3 | 94 |
| 30-1-'70 | -22 | 15 | 0 | 130 | 121 | 124 | 8,1 | 93 |
| 2-2-'70 | -18 | 15 | 0 | 128 | 122 | 113 | 8,9 | 95 |
| | | | | 120 | 115 | 115 | 8,7 | 96 |
| 3-2-'70 | -23 | 14,5 | 0 | 132 | 126 | 130 | 7,7 | 96 |
| | | | | 103 | 100 | 135 | 7,4 | 97 |
| 18-5-'70 | -10 | 15,5 | 0 | 112 | 103 | 90 | 11,1 | 92 |
| 26-5-'70 | -10 | 16,75 | 0,75 | 80 | 72 | 95 | 10,5 | 90 |
| | | | | 104 | 98 | 93 | 10,7 | 94 |
| | | | | 103 | 98 | 91 | 11,0 | 95 |
| | | | | 106 | 92 | 87 | 11,5 | 87 |
| 29-6-'70 | -10 | 15,5 | 0,5 | 118 | 116 | 92 | 10,9 | 98 |
| | | | | 122 | 109 | 99 | 10,1 | 89 |
| | | | | 109 | 105 | 91 | 11,0 | 96 |
| | | | | 106 | 103 | 91 | 11,0 | 97 |

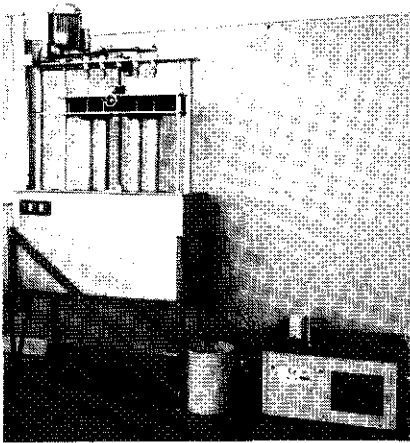


Foto 1 - Het uitvriesapparaat met kryostaat.

Voor bijzonder onderzoek van andere aard bijvoorbeeld dat van reuk- en smaakstoffen in water kan het uitvriesapparaat bijzonder waardevol zijn. Een verdere toepassing zal in die richting worden gezocht.

3. De gebruikte apparatuur

De gebruikte apparatuur voor de bepaling van het organische koolstofgehalte is in afb. 1 geschetst. De volgende onderdelen kunnen worden onderscheiden.

3.1 De gastoevoer

Als gas wordt zuurstof uit een drukcilinder gebruikt. Een zuivering van de zuurstof is niet nodig. De doorstromingsnelheid wordt geregeld met een fijn-regelventiel en gemeten met een zeepvliesmeter bij de uitgang van de infrarood-absorptiemeter. De snelheid mag niet te laag zijn om het gevormde kooldioxide met een redelijke snelheid door de apparatuur te voeren en niet te hoog om een voldoende verblijfstijd in de verbrandingsbuis te behouden. Gebleken is, dat 150 ml/min. zuurstof goede resultaten geeft. Bij deze snelheid verschijnt de CO₂-piek enkele minuten na de injectie van het monster.

3.2 Het inbrengen van het monster water

Een van de meest kritische onderdelen van de apparatuur is de plaats waar het monster water wordt ingebracht. De onderzoekers van Van Hall c.s. [2] hebben in hun apparaat een open verbinding met de buitenlucht. Een geleider van de injectiespuit past precies in de opening, zodat tijdens de injectie de apparatuur gesloten is. De injectiespuit wordt pas verwijderd, nadat de recorder na het schrijven van een piek weer op de basislijn terug is. De opening wordt daarna afgesloten met een stopje. Deze methode is aan veel kritiek onderhevig geweest (zie bijvoorbeeld [4]). In de gaschromatografie heeft het inbrengen van het monster plaats door middel van een injectienaald, die door een rubber septum wordt gestoken. Onderzocht is eerst of

deze techniek ook toepasbaar is in de gebruikte apparatuur.

Uit dit onderzoek is gebleken, dat het doorprikken van het septum de oorzaak is van grote variatie in de resultaten, zodat deze werkwijze onbruikbaar is. In het definitieve apparaat is daarom toch de methode van Van Hall c.s. [2] toegepast. Het is niet gebleken, dat deze werkwijze aanleiding geeft tot het in het apparaat binnendringen van kooldioxyde van de buitenlucht. In de verbrandingsbuis heerst trouwens een geringe overdruk.

Een tweede belangrijk punt is de grootte van het te injecteren monster. In de oorspronkelijke literatuur [2] wordt 10-20 microliter opgegeven. In recente literatuur [5] 50-100 microliter.

Als redenen om geen grotere hoeveelheden te injecteren worden opgegeven, dat er gevaar voor de apparatuur door de explosieve verdamping op kan treden en dat de oxydatie onvolledig wordt. Eigen onderzoek [1] heeft geleerd, dat een injectie van 20 microliter zonder voorafgaande concentrering bijvoorbeeld door uitvriezen onvoldoende is om de gehalten aan organische koolstof van rivierwater, laat staan van drinkwater, gevoelig en reproduceerbaar genoeg te bepalen. Nadat op het laboratorium van de Gemeentewaterleidingen van Amsterdam met succes 170 microliter in een handelsapparaat van Beckmann was geïnjecteerd is deze monstergrootte ook in dit onderzoek toegepast met bevredigende resultaten. Gebruikt is een Hamilton Push Button Adjustable injectiespuit CR 700-200 van 10-200 microliter.

3.3 De katalytische oxydatie

De oxydatie van de organische stof uit het geïnjecteerde monster heeft plaats in een kwartsbuis van 35 cm lengte en een inwendige diameter van 12 mm. De buis is gebracht in een oven van Heraeus,

type Role 3/30, met een maximale temperatuur van 1150° C. De temperatuur in de oven wordt ingesteld, gemeten en geregeld met een „Mini” Temperature Controller van Ether Ltd., type 17-90B. Alle verbindingen van de kwartsbuis met de overige apparatuur zijn met kogelslijpstukken verkregen. In de kwartsbuis is een vernauwing aangebracht om een propje kwartswol te fixeren.

Daarvóór bevindt zich de katalysator-massa over een lengte van 6-10 cm van de buis. Als katalysatoren zijn gebruikt cobaltoxyde geïmpregneerd op asbestwol en koperoxyde in draadvorm. De eerstgenoemde wordt bereid door 3 gr. asbestwol en 2 gr cobaltnitrat in 50 ml gedestilleerd water te brengen, droog te dampen en te gloeien bij 600° C. De tweede is in de handel verkrijgbaar. Na het aanbrengen van een nieuwe katalysator-massa is een conditionering bij de bedrijfstemperatuur gedurende ten minste een nacht nodig. Het verdient aanbeveling de katalysator elke 2-3 maanden te vervangen, omdat anders de zoutafzettingen op katalysator en buiswand storend kunnen gaan werken op de oxydatie.

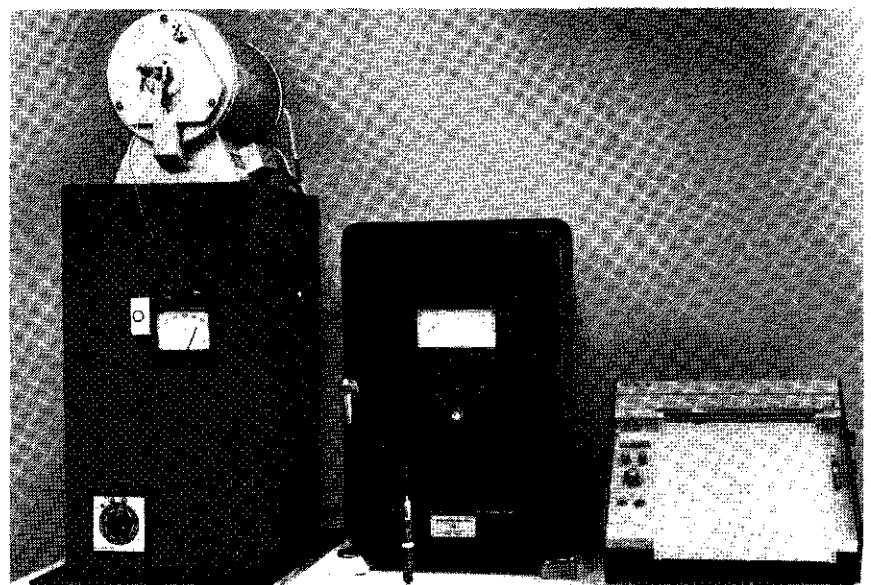
Als oxydatie-temperatuur wordt 950° C aangehouden. Gebleken is, dat een temperatuur beneden 900° C onvolledige oxydatie veroorzaakt.

Opgemerkt kan nog worden, dat nog is onderzocht, of de kwetsbare kwartsbuis kan worden vervangen door een roestvrij stalen buis. Mogelijk door de oxydatie van de koolstof uit het staal trad er een onregelmatig en groot achtergrondsignaal op.

3.4 De zuivering van het gevormde kooldioxyde-zuurstofmengsel

Het hete gas, dat de kwartsbuis verlaat, koelt zeer snel tot beneden 100° C af. Op het horizontale stuk van de buis

Foto 2 - Opstelling gebruikte apparatuur voor de TOC-bepaling.



na de oven vindt daardoor gemakkelijk condensatie van water plaats, dat niet wordt afgevoerd. Ter voorkoming daarvan dient het horizontale gedeelte na de oven zo kort mogelijk te zijn en eventueel met een elektrisch verwarmingslint warm te worden gehouden. De condensatie moet in de koeler plaatshebben en de waterafvoer via het waterslot. Dit waterslot dient er tevens voor om de drukstoot, die na de injectie optreedt door de bijna explosieve verdamping van het water, op te vangen. De absorptie van het kooldioxyde in het gevormde water blijkt verwaarloosbaar te zijn. Het afgekoelde gas wordt in een aantal absorptiebuisjes achtereenvolgens gezuiverd van waterdamp door fosforpentoxyde, van zwaveloxyden door loodchromaat en van chloor door koperkrullen.

3.5 De meting en registrering van het gevormde kooldioxyde

Het gehalte aan kooldioxyde van het zuurstofgas wordt gemeten in een Infrarood Gas Analyzer van Hilger, type SC/F/2. Het uitgangssignaal van deze meter wordt geregistreerd op een recorder in het meetgebied van 0-10 mV. Het bezwaar van deze combinatie is, dat het nulsignaal van de Infrarood Gas Analyzer vrij groot is en zo het beschikbare meetgebied verkleint. Om deze reden is een recorder van Kipp (Delft) aangeschaft, waarmee het nulpunt over een relatief groot traject verschoven kan worden.

4. Toegepaste werkwijze

Voordat het monster water kan worden geïnjecteerd moet de zwevende stof en het anorganische kooldioxyde kwantitatief worden verwijderd. Dit heeft plaats door respectievelijk filtratie over glasvezelpapier en uitblazen met stikstof na aanzuren. Een verwijdering van de zwe-

vende stof door centrifugering is in principe ook mogelijk.

Het aanzuren geschiedt met zoutzuur p.a. tot een pH van 2-3. Gebleken is, dat na 5 minuten stikstof doorblazen het anorganische kooldioxyde kwantitatief is verwijderd. Aan deze werkwijze kleefte het bezwaar, dat vluchtige organische stoffen eveneens geheel of ten dele worden uitgeblazen. Of dit kwantitatief van betekenis is, vormt nog een punt van nader onderzoek.

Van het aldus behandelde monster wordt 170 microliter geïnjecteerd in de verbrandingsbuis onder de omstandigheden, zoals in punt 3 genoemd. Als katalysator wordt cobaltoxyde op asbest gebruikt. De hoogte van de geregistreerde piek vormt de maat voor het gehalte van de organische koolstof in het monster. Een ijklijn wordt gemaakt met kaliumbiftalaat als standaardstof. Hiertoe wordt van deze stof vanuit een stockoplossing (1 x per week vers te maken en in de koelkast te bewaren) een verdunningsreeks gemaakt in koolstofvrij water met concentraties van 0, 1, 2, 4, 6, 8 en 10 mg/l. Koolstofvrij water wordt verkregen door gedemineraliseerd water vanuit een alkalische permanganaatoplossing over te destilleren, aan te zuren en met stikstof door te blazen.

5. Enkele resultaten

5.1 De nauwkeurigheid

Allereerst is van belang te onderzoeken in hoeverre de oxydatie volledig tot de vorming van water en kooldioxyde verloopt. Daartoe zijn van 17 sterk verschillende organische stoffen oplossingen gemaakt, zodanig, dat het berekende koolstofgehalte 8 mg/l is. Aannemende dat de eerste stof natriumacetaat, voor 100 % tot kooldioxyde wordt geoxydeerd, is van de andere stoffen het verbrandingsrendement bepaald. De resultaten staan vermeld in tabel II. Elke oplossing is viermaal achtereenvolgens geïnjecteerd. In ko-

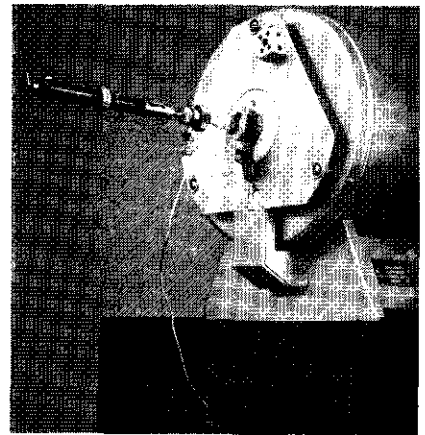


Foto 3 - Voorkant van de oven met injectie-puit.

lom 1 is het gemiddelde verbrandingsrendement van de 4 injecties vermeld als percentage van de theoretisch te verwachten 8 p.p.m.

In de tweede kolom is de gemiddelde afwijking van het gemiddelde uit de eerste kolom weergegeven. Opgemerkt kan worden, dat de laatste vier stoffen niet van pro-analyse kwaliteit waren. Concluderend kan worden gezegd, dat de oxydatie vrijwel kwantitatief (gemiddeld 99,1 %) plaats heeft voor 17 willekeurige, sterk verschillende organische stoffen. Ook de reproduceerbaarheid van de meting is bevredigend te noemen (gemiddeld ± 2 %).

TABEL II - Rendement van de oxydatie van organische stoffen in %

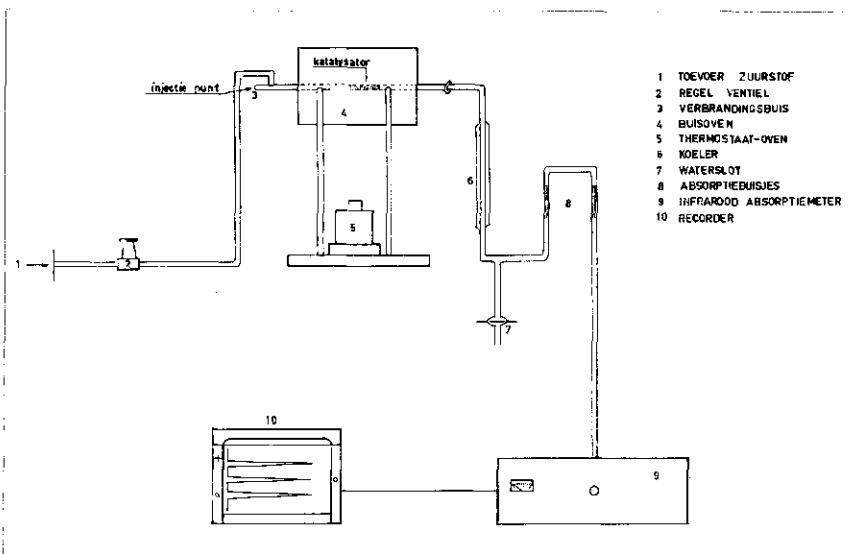
| Stof | rendement oxydatie % | reproduceerbaarheid \pm % |
|------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| natriumacetaat | 100,0 | 1,6 |
| glucose | 100,0 | 1,8 |
| ureum | 103,0 | 1,3 |
| Barnsteenzuur | 98,2 | 1,1 |
| kaliumbiftalaat | 98,2 | 1,7 |
| benzoëzuur | 96,8 | 2,0 |
| sulfanilzuur | 101,7 | 1,6 |
| diphenylcarbazide | 98,5 | 1,2 |
| tritriplex, di Na-EDTA | 96,0 | 0,9 |
| trihydroxymethylaminomethaan | 99,5 | 0,5 |
| 5 sulfosalicylzuur | 100,8 | 0,1 |
| oxaalzuur | 100,0 | 1,4 |
| natriumsalicylaat | 99,3 | 1,2 |
| pitrinezuur | 96,4 | 1,3 |
| pikrolonzuur | 102,4 | 3,0 |
| acetosalicylzuur | 95,2 | 4,5 |
| p-toluëensulfonzuur | 98,9 | 6,4 |

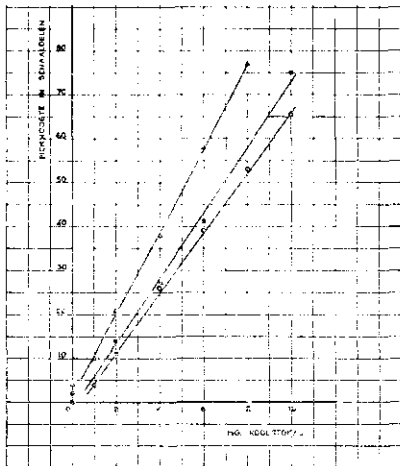
Een andere test op de nauwkeurigheid van de bepaling is uitgevoerd door aan drinkwater bekende hoeveelheden organische koolstof als kaliumbiftalaat toe te voegen. In tabel III staan enige resultaten vermeld. Te zien valt, dat de toegevoegde organische koolstof vrijwel kwantitatief wordt teruggevonden.

5.2 De ijkling

De helling van de ijklijn en het snijpunt met de verticale as zijn aan variatie on-

Afb. 1 - Opstelling gebruikte apparatuur.





Afb. 2 - Ijklijnen TOC-bepaling.

derhevig. In afb. 2 zijn enkele verkregen ijklijnen samengebracht. Het verdient aanbeveling bij elke serie bepalingen een

TABEL III - Toevoeging aan drinkwater

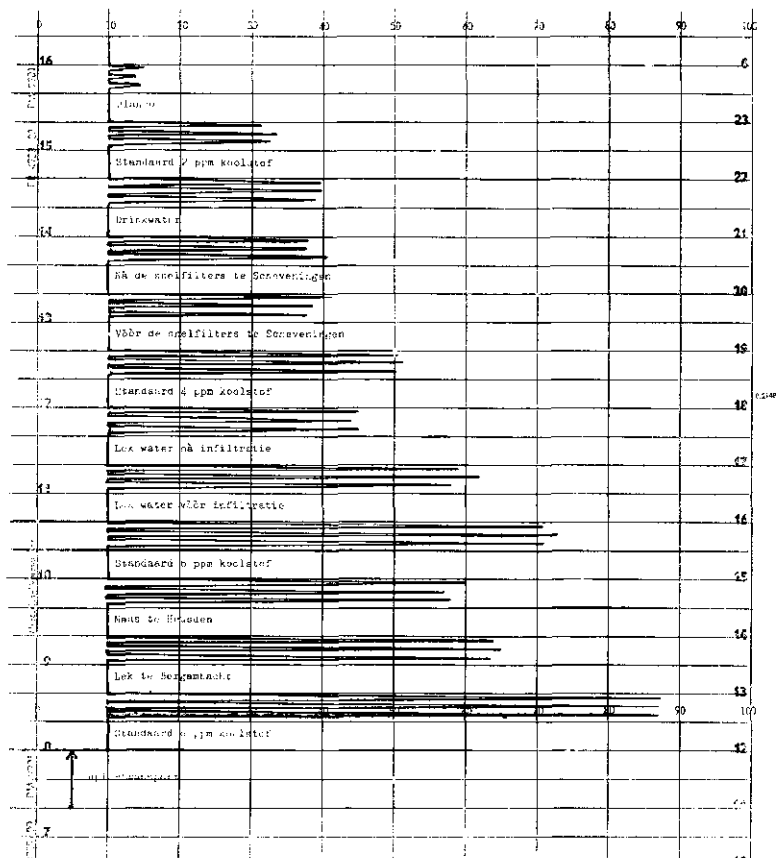
| | mg C/l | rendement % |
|-------------------------|--------|-------------|
| Drinkwater | 1,4 | — |
| Drinkwater + 2,0 mg C/l | 3,3 | 95 |
| Drinkwater + 4,0 mg C/l | 5,3 | 97,5 |
| Drinkwater + 5,0 mg C/l | 6,4 | 100 |

nieuwe ijlijn te maken. De oorzaak van de variatie in de ligging van de ijlijn kan worden gezocht in variaties in het organische koolstofgehalte van de blanco en in variaties in de omstandigheden bij de oxydatie. Hierdoor ligt de detectiegrens van de bepaling in het gunstigste geval bij ongeveer 0,5 p.p.m. koolstof.

5.3 De resultaten

In afb. 3 zijn de resultaten van een serie bepalingen, zoals ze op het papier van de recorder verschijnen, weergegeven. Het rechte stuk tussen de series bepalingen is geen basislijn, maar is verkregen door het recorderpapier met de hand door te draaien. Vanwege het regelmatig optreden van „uitschieters” in de resultaten is het nodig per monster 2-4 injecties te verrichten. De oorzaak van de „uitschieters” kan worden gezocht in een niet reproduceerbare injectie vanwege bijvoorbeeld fijne, zwevende, vaste stofdeeltjes. Bij het verwerken van de resultaten worden de „uitschieters” weggelaten.

Enkele resultaten van periodiek onderzoek van de zuivering in het bedrijf zijn weergegeven in afb. 4. De Lek te Bergambacht wordt dagelijks bemonsterd. Deze monsters worden tot weekmonsters verzameld, waarvan het organische koolstofgehalte wekelijks wordt bepaald. De Maas te Heusden en het na de duinfiltratie teruggewonnen water worden



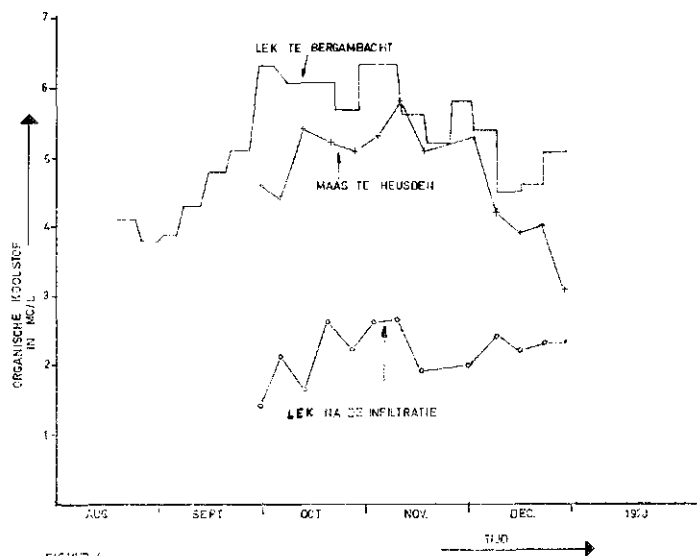
Afb. 3 - Kooldioxyde „pieken”.

eenmaal per week bemonsterd en ook wekelijks bepaald. Opgemerkt kan worden dat de verblijfstijd van het water uit de Lek in de duinen gemiddeld 2 maanden is. Voor een onderlinge vergelijking moet dus een tijdsverschuiving van 2 maanden worden toegepast.

5.4 Een andere katalysator

Als katalysator is behalve het cobaltoxyde op asbest ook koperoxyde in draadvorm onderzocht. Tabel IV vermeldt enige resultaten verkregen bij de oxydatie van teststoffen. Opvalt, dat het rendement van de oxydatie van de zwa-

Afb. 4 - Organische koolstofgehalten van het water in de Lek te Bergambacht, in de Maas te Heusden en van het water na de duinfiltratie.



FIGUUR 4

● Slot van vorige pagina

TABEL IV - Rendement van de oxydatie van teststoffen in volgorde van onderzoek met koperoxyde als katalysator

| Stof | Oxydatie- rendement % |
|----------------|--------------------------|
| barnsteenzuur | 100 |
| benzoëzuur | 105 |
| glucose | 106 |
| natriumacetaat | 98 |
| ureum | 92 |
| sulfanilzuur | 34 |
| barnsteenzuur | 47 |

velhoudende stof sulfinalzuur laag is en dat direct daarna het rendement van de oxydatie van barnsteenzuur veel lager is geworden.

Er is hier wellicht sprake van een zwa-
velvergiftiging van de katalysator. Dit
verschijnsel doet zich met de cobalt-
oxydekatalysator niet voor.

6. Conclusies

Geconcludeerd kan worden, dat het mo-
gelijk is om met eenvoudige onderdelen
een apparaat te bouwen, waarmee het
organische koolstofgehalte van rivier-

water en drinkwater kan worden be-
paald. Vergeleken met het apparaat van
Beckman kan men minstens f 10.000,—
besparen. De resultaten, verkregen met
dit apparaat, zijn voldoende bevredigend
om te stellen dat de bepaling van het
organische koolstofgehalte een belang-
rijke verbetering vormt om de verontrei-
niging van water met organische stoffen
te meten.

Tenslotte een woord van dank voor de
medewerkers van de Instrumentmakerij
van de Duinwaterleiding van 's-Graven-
hage, die de apparatuur hebben ge-
bouwd.

Literatuur

1. Puffelen, J. van. *Bepaling van het organi-
sche (kool)stofgehalte in water*. H₂O (2)
1969, no. 26, 687.
2. Hall, C. E. van, Safranko, J. and Sten-
ger, V. A. *Rapid Combustion Method
for the determination of Organic Sub-
stances in Aqueous Solutions*. Anal.
Chem. 35 (1963), 315-319.
3. Meijers, A. P. *Concentreren met behulp
van uitvriezen*. H₂O (2) 1969, no. 15,
354.
4. Axt, G. Vom Wasser, 36 (1969), 329.
5. Bauer, L. en Schnitz, W. Vom Wasser,
36 (1969), 388.