

# De bepaling en de identificatie van olie in water

## 1. Inleiding

Ieder jaar heeft zijn eigen verontreinigingsprobleem: in 1967 was dat LSD, in 1968 olie, in 1969 was dit endosulfan en in 1970 was het jaar van het kwik. De analytische chemici vragen zich bezorgd af wat 1971 zal brengen: wordt het nitrilotriazijnzuur of cadmium, wordt het beryllium, tritium, of worden het virussen, enzymen of hormonen?

Hoewel olie dus op het moment niet meer helemaal „in” is (op 9 februari 1971 verdween een olievlek van 20 km lengte op de Rijn spoorloos) verschijnen er toch in toenemende mate publikaties over zaken welke olie betreffen, bv. de bescherming van waterwingebieden tegen verontreiniging door minerale olie [1 t/m 7].

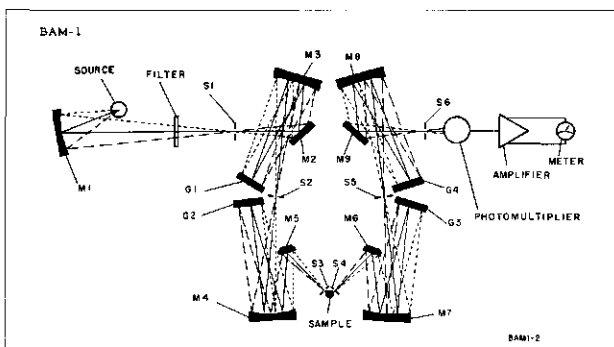
Ook ten aanzien van het gedrag van olie bij migratie in de bodem wordt veel onderzoek verricht [8 t/m 19], terwijl eveneens veel wordt gepubliceerd op het gebied van olieongelukken [1 t/m 3, 20 t/m 26] breuken in olieleidingen [27, 28] en de bestrijding van olie bij dergelijke ongelukken [24, 26].

Bij dergelijke zaken gaat het steeds om de vragen: hoeveel olie en: welke soort olie. De analytische chemici hebben zich met ernst en vastberadenheid op deze problemen geworpen en dit wordt bewezen door de grote hoeveelheid publikaties over de bepaling van olie [29 t/m 45]. Dat dit onderzoek naar bepalingsmethodieken voor het meten en identificeren van olie nog steeds niet afgesloten is vindt zijn oorzaak in de aard van het probleem: olie is een gecompliceerd mengsel van vele duizenden chemische stoffen waarvan de aard en de mengverhouding van geval tot geval sterk kan variëren. Een universeel bruikbare methode is dus a priori onmogelijk: de methodieken welke beschreven zijn dragen vaak als titel: mogelijkheden en grenzen . . . , bijdrage tot . . . , onderzoekingen en problematiek der . . . etc.

Ook deze publikatie is bedoeld als zo'n bijdrage; het is niet de bedoeling om een volledig overzicht te geven van alle bestaande mogelijkheden voor oliemeting. Van de o.i. beste meetmethoden worden enige ervaringen beschreven van ons laboratorium; speciale aandacht krijgt daarbij de in de wateranalyse tamelijk onbekende techniek der fluorescentie analyse welke techniek snelle identificatie mogelijk maakt. Snelheid is immers eerste eis bij alle wateranalysemethodieken: een omslachtige en tijdvergende methode zal in het waterleidinglaboratorium nooit ingang kunnen vinden. In verband met dit laatste worden enige mogelijkheden genoemd om olie continu te detecteren; deze instrumenten kunnen van belang zijn voor de „bewaking” van wateronttrekking- en lozingsplaatsen.

Naast het probleem dat we een niet duidelijk gedefinieerd

Afb. 1 - Principeschema spectrofluorimeter (Baird Atomic Fluorispec Model SF-1).



Afb. 2 - Spectrofluorimeter met XY-recorder.

stoffenmengsel moeten meten hebben we te maken met de moeilijkheid dat er olieachtige stoffen gevormd worden door levende en afstervende planten en andere organismen [30, 33, 46, 47].

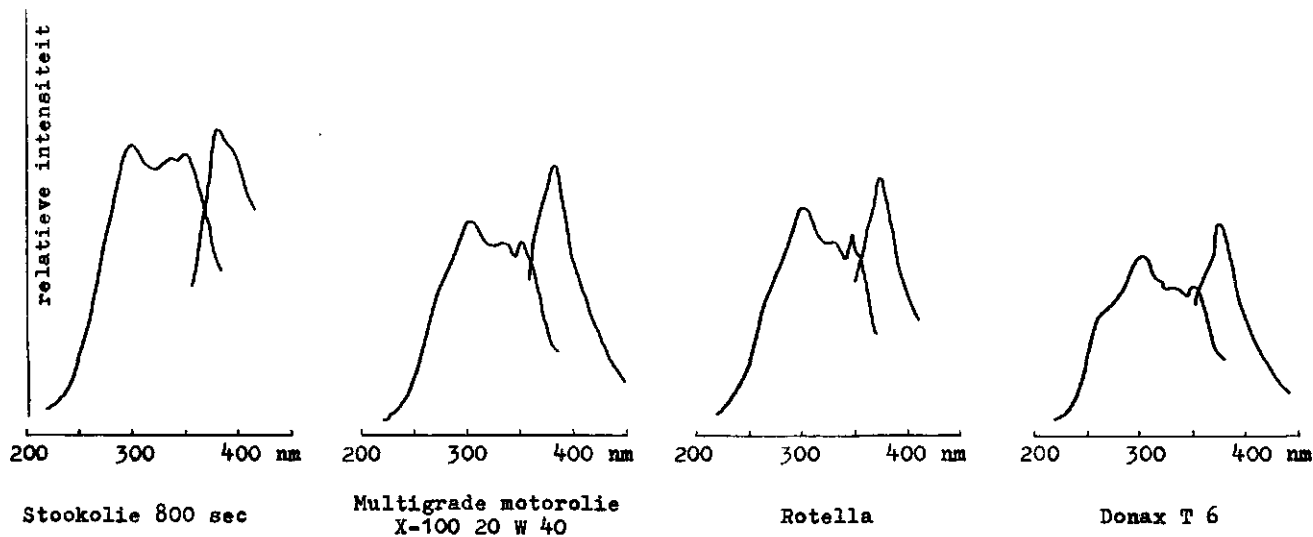
Dat het bij deze olieachtige stoffen van recente oorsprong (van natuurlijke herkomst) om aanzienlijke hoeveelheden kan gaan wordt weergegeven door Heilmann [33] welke aangeeft dat de Rijn belast is met 10 ton van deze natuurlijke olie\*) per dag. Deze olieachtige producten van natuurlijke herkomst kunnen het beeld dat wij willen krijgen van de door mensen veroorzaakte olieverontreiniging (industrieelozing, ongelukken bij het vervoer etc.) vertroebelen: het maakt dat wij zeer voorzichtig moeten zijn met het interpreteren van de meetgegevens. Er wordt de laatste tijd veel onderzoek verricht naar methoden om de olieverontreinigingen van natuurlijke herkomst te kunnen onderscheiden van minerale olieverontreinigingen; meetmethoden hiervoor zijn de infraroodspectrofotometrie [33, 39] en de meting van het  $^{14}\text{C}$  gehalte van de olie [46, 47]. Vooral met deze laatste methode is het gehalte aan oliebestanddelen van minerale herkomst duidelijk te meten („oude” olie: weinig  $^{14}\text{C}$ , „jonge” olie: veel  $^{14}\text{C}$ ).

Wat voor de meting van organische stoffen geldt, geldt nog in sterkere mate voor de meting van olie: hoe meer informatie van verschillende analysemethoden men ter beschikking heeft, hoe beter het uiteindelijk inzicht in de hoeveelheid, de aard en daarmee de oorsprong van de te onderzoeken olieverontreiniging zal zijn.

Meting van olie blijft niet beperkt tot ruw water: ook in het gedistribueerde water kan olie terechtkomen. Steeds vaker gebeurt het dat bij drukverhogingsinstallaties pompen geïnstalleerd en in bedrijf genomen worden welke geheel of gedeeltelijk gevuld zijn met olie. Het gevolg is dat de gehele hydrofoorinstallatie en het binnenleidingnet van een kantoor of flatgebouw vervuld raakt met olie: deze olie geeft weer aanleiding tot een bacteriologische verontreiniging. Meting en identificatie kan ook hier van belang zijn voor het bewijs van de schuldlast.

In de praktijk blijkt dat een belangrijk deel van de aanwezige olie zich vasthecht aan het slib. Als men het aan het slib geadsorbeerde deel van de olie niet wil meten moet

\*) Het betreft hier niet-minerale olie die bij de hier beschreven analysemethoden een analoog signaal geven als minerale olie.



men het slib verwijderen door centrifugeren; bij filtratie wordt een belangrijk deel van de olie door het filtreerpapier vastgehouden.

Watermonsters voor olie onderzoek moet men nooit nemen in plastic flessen [48]; steeds moeten glazen flessen gebruikt worden.

## 2. Meetmethoden welke kwantitatieve en kwalitatieve informatie geven

In dit overzicht zijn alleen methoden opgenomen welke naast een indruk van de hoeveelheid olie ook informatie geven over de aard van de olie. Methoden welke alleen informatie geven over de hoeveelheid olie [29, 34, 35] zijn hierbij niet opgenomen.

### 2.1 Spectrofluorimetrische methode [36, 37, 38]

Praktisch alle oliefracties bevatten fluorescerende stoffen. Het gehalte en de aard van de fluorescerende stoffen zal van geval tot geval sterk wisselen; bij sommige soorten smeerolie is de groen-blauwige fluorescentie met het oog waarneembaar. Deze fluorescerende stoffen kunnen op eenvoudige wijze tot zeer lage concentraties gemeten worden met een spectrofluorimeter. In dit instrument wordt een oplossing van het monster bestraald met licht van een willekeurig in te stellen golflengte (eerste of primaire of excitatie monochromator); de optredende fluorescentie wordt gemeten en tegelijkertijd geanalyseerd door een spectrofotometer (tweede of secundaire of emissie monochromator) welke het spectrum „scant”.

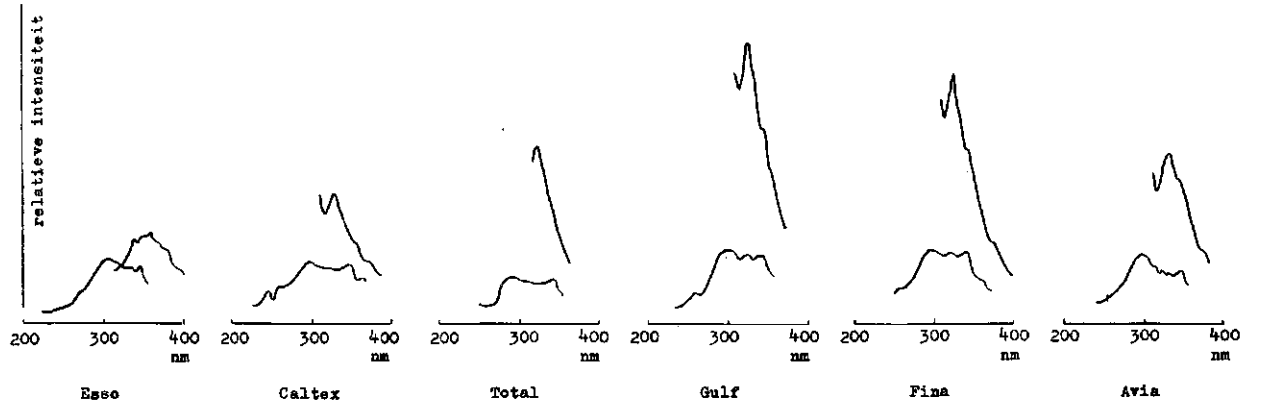
Het karakter van het fluorescentielicht wordt bepaald door de golflengte van het ingestraalde licht en door de aard van de moleculen die de fluorescentie veroorzaken. Deze laatste is een gegeven grootheid, maar zij is niet in één optisch gegeven te vangen: het fluorescentielicht heeft een spectrum. Met de secundaire monochromator wordt dit spectrum door-gemeten, waarbij de energieverdeling in dit spectrum te voorschijn komt. Deze metingen kan men uitvoeren met alle golflengten van het ingestraalde licht (excitatiespectrum) die via de primaire monochromator ter beschikking staan. Zo wordt de golflengte opgezocht die het sterkste fluorescentiespectrum geeft, en bij die golflengte wordt dan het fluorescentiespectrum opgenomen. De energieverdeling in dit spectrum is karakteristiek voor de moleculen opbouw in de onderzochte vloeistof: de moleculen geven als het ware hun vingerafdruk. Afbeelding 1 geeft het prinsipschema van de door ons gebruikte spectrofluorimeter weer [61] en afbeelding 2 een foto van het instrument.

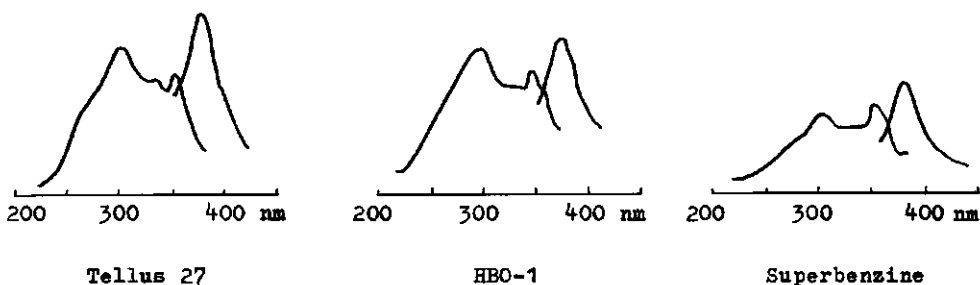
Afbeelding 3 geeft voor een aantal oliesoorten het excitatie en het fluorescentiespectrum; afbeelding 4 geeft deze spectra van een aantal fabrikaten superbenezine en afbeelding 5 van diverse fabrikaten motorolie.

Indien er om één of andere reden olie in het water of in de bodem terecht is gekomen is de aard en soms zelfs het merk van de olie uit het fluorescentiespectrum terug te vinden. Bij een positieve identificatie kan vervolgens een ijkserie worden gemaakt van standaarden waarna ook kwantitatieve metingen mogelijk zijn.

Afbeelding 6 geeft een voorbeeld van een dergelijke iden-

Afb. 4 - Excitatie en fluorescentie spectra van superbenezines van diverse fabrikaten. Condities: excitatie/fluorescentie-golflengte 382 nm/306 nm; slit setting 3-2-1-1; gain 1000-10; photomultiplier sensitivity 4; concentratie 1000 ppm in cyclohexaan.





Afb. 3 - Excitatie en fluorescentie spectra van enige olieprodukten van het fabrikaat SHELL.

Conditie: excitatie/fluorescentie-golflengte 400 nm/345 nm; slit setting 3-2-1-1; gain 1000-10; photomultiplier sensitivity 4; concentratie 10 ppm in cyclohexaan.

tificatie en kwantitatieve meting.

Dit alles geldt voor gevallen dat er één soort olie in overmaat aanwezig is. Indien er een mengsel van vele oliesoorten aanwezig is, zoals bv. vaak het geval is in de Rijn, werkt de methode niet meer goed: het fluorescentiespectrum wordt vaag; de kwantitatieve meting wordt onbetrouwbaar, omdat het juiste ijkmengsel niet beschikbaar is. (Voor een betrouwbare meting is het noodzakelijk dat bepaalde oliesoorten in een overmaat voorkomen).

Toch geeft het „screenen” van de Rijn met deze methode nuttige informatie: naast een inzicht in het niveau van het oliegehalte is direct aan de vorm van het fluorescentiespectrum te zien als er bepaalde oliesoorten preferent gaan optreden: als dit het geval is heeft er een lozing van olie plaatsgevonden; vaak is de aard van de lozing vast te stellen. De gevoeligheid van de spectrofluorimetrische methode is groot: vaak is 0.01 ppm olie nog terug te vinden. Deze gevoeligheid hangt af van de concentratie van fluorescerende stoffen in de olie: deze fluorescerende stoffen zijn als het ware de „tracers” waarmee de aard en de concentratie van de olie zijn vast te stellen.

Omdat er bij de diverse oliesoorten grote verschillen voorkomen in de concentratie en in de aard van de „tracers” zullen de gevoeligheden voor de detectie van de verschillende oliesoorten sterk uiteenlopen: we zien aan afbeelding 7 dat iedere olie zijn eigen calibratiecurve heeft.

Voor alle methodes geldt dat een goede kwantitatieve bepalingmethode slechts mogelijk is in die gevallen waarin bekend is welke oliesoort in het monster aanwezig is. In de

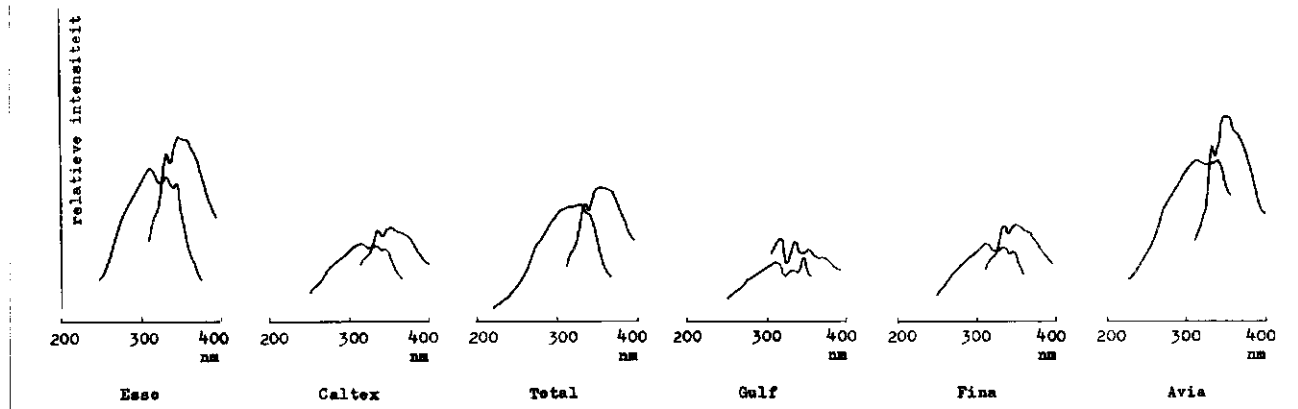
praktijk is dit vaak niet het geval: vaak bestaat de olieverontreiniging uit een gecompliceerd mengsel van diverse oliesoorten. In de regel wordt hierbij een ijkmengsel gezocht dat enigermate overeenkomt met de te meten olieverontreiniging. Het beste lukt dit voor de infraroodmethode: hier liggen de ijkfactoren voor de verschillende oliesoorten het dichtst bij elkaar (zie afb. 11) en is de keuze van een calibratiemengsel het eenvoudigst. Voor de spectrofluorimetrische methode lukt dit veel slechter: weliswaar geeft het spectrum meer gegevens over de identificatie dan het infraroodspectrum maar het is vaak moeilijk een ijkmengsel te componeren dat precies dezelfde gedaante heeft als het oliemengsel in het watermonster. De ijkfactoren liggen bij de spectrofluorimetrie veel verder uit elkaar dan bij de infraroodmethode. Voor kwantitatieve meting moet sterk de voorkeur worden gegeven aan de infraroodmethode; voor kwalitatieve doeleinden geeft de spectrofluorimetrie snelle en goede informatie.

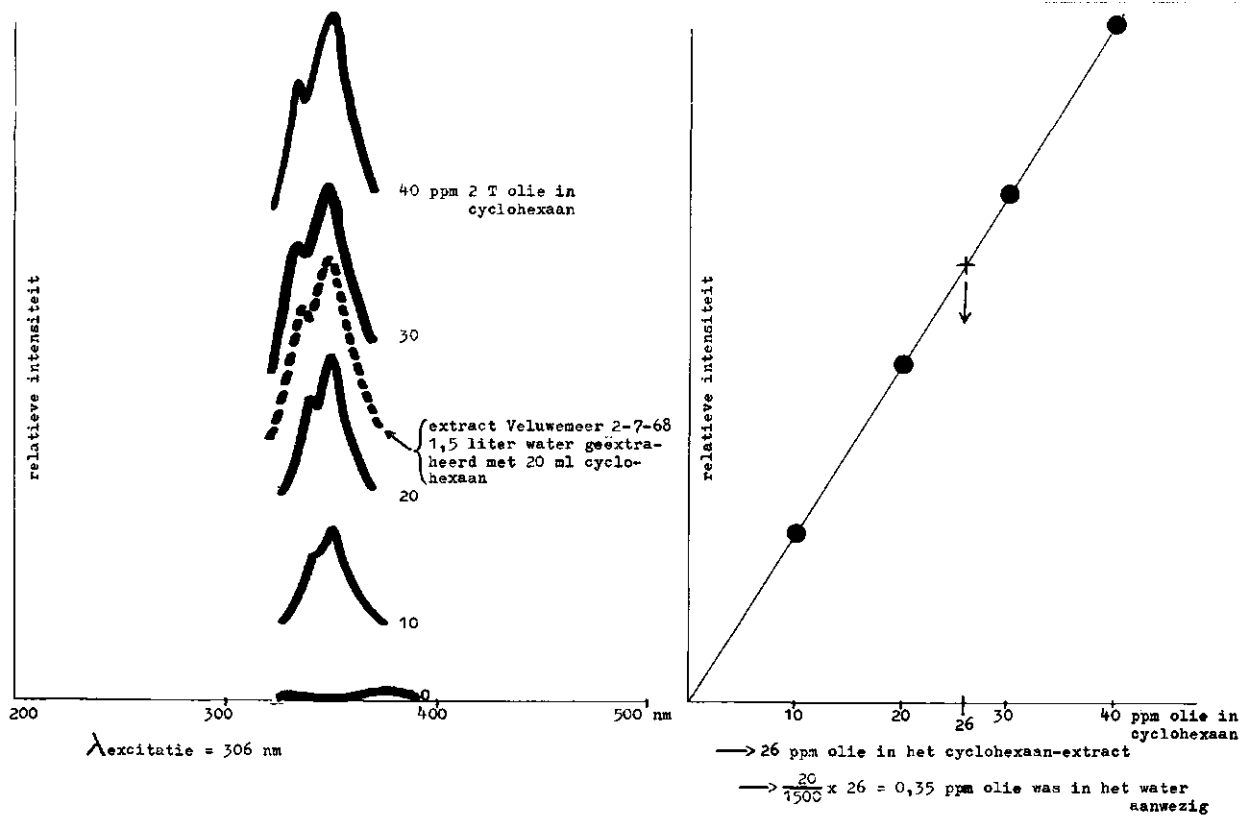
**Noot:**

De gedaante van het fluorescentiespectrum is in het algemeen afhankelijk van het type van de gebruikte spectrofluorimeter. Dit komt omdat meestal niet gecorrigeerd wordt voor verschillen in quantum intensiteit van de exciterende lichtstraal over de verschillende golflengten van het spectrum.

We mogen dus nooit spectra vergelijken welke opgenomen zijn met verschillende typen instrumenten. Omdat ook de concentratie van invloed is op de gedaante van het fluorescentiespectrum moeten we bij het vergelijken van spectra de concentratie van de olie in het oplosmiddel zo veel mogelijk gelijk houden.

Afb. 5 - Excitatie en fluorescentie spectra van motorolie SAE 30 van diverse fabrieken. Conditie: excitatie/fluorescentie-golflengte 382 nm/306 nm; slit setting 3-2-1-1; gain 1000-10; photomultiplier sensitivity 4; concentratie 20 ppm in cyclohexaan.





Afb. 6 - Voorbeeld van de identificatie en de kwantitatieve bepaling van olie in water (Veluwemeer te Harderwijk op 2-7-1968). Identificatie: het spectrum leek het meest op 2-takt olie van het fabrikaat X. Aan de hand van een calibratiecurve, welke met deze olie werd gemaakt, bleek dat het oliegehalte van het water 0,35 ppm was. Conditie: excitatie/fluorescentie-golflengte 400 nm/345 nm; slit setting 3-2-1-1; gain 1000-10; photomultiplier sensitivity 4.

De afbeeldingen 8 en 9 laten een tweetal praktijkgevallen van identificatie zien: afbeelding 8 toont aan dat de olieverontreiniging van het strand te Zandvoort op 1 maart 1968 werd veroorzaakt door ruwe olie uit Kuwait; afbeelding 9 toont aan dat de olieverontreiniging van het Spaarne op 26 augustus 1967 bestond uit stookolie waarbij met grote waarschijnlijkheid ook het merk aangegeven kon worden.

## 2.2 Infrarood spectroscopie

Bij deze methode wordt het watermonster geëxtraheerd met tetrachloorkoolstof. Na verwijdering van polaire koolwaterstoffen d.m.v. absorptie aan  $Al_2O_3$  of florisil wordt de absorptie gemeten bij een golfgetal van  $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ , in welk bereik de koolwaterstof absorptiebanden liggen:

-- CH <sub>3</sub>	2962 cm <sup>-1</sup>
> CH <sub>2</sub>	2926 cm <sup>-1</sup>
≧ CH aliph.	2890 cm <sup>-1</sup>
≧ CH arom.	3000-3100 cm <sup>-1</sup>

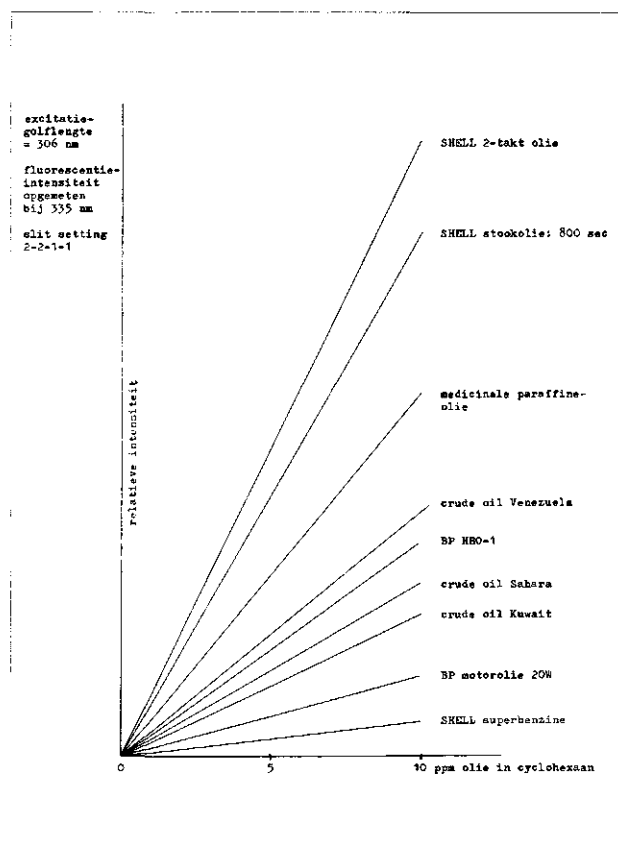
Iedere groep heeft een eigen golfgetal en een eigen extinctie coëfficiënt zodat het spectrum naast kwantitatieve informatie ook gegevens verschaft over de aard van de aanwezige koolwaterstoffen (aromaten, al of niet vertakte alifaten, cycloalifaten etc.) (voor deze kwalitatieve gegevens is i.v.m. het noodzakelijke oplossende vermogen een roosterspectrometer vereist).

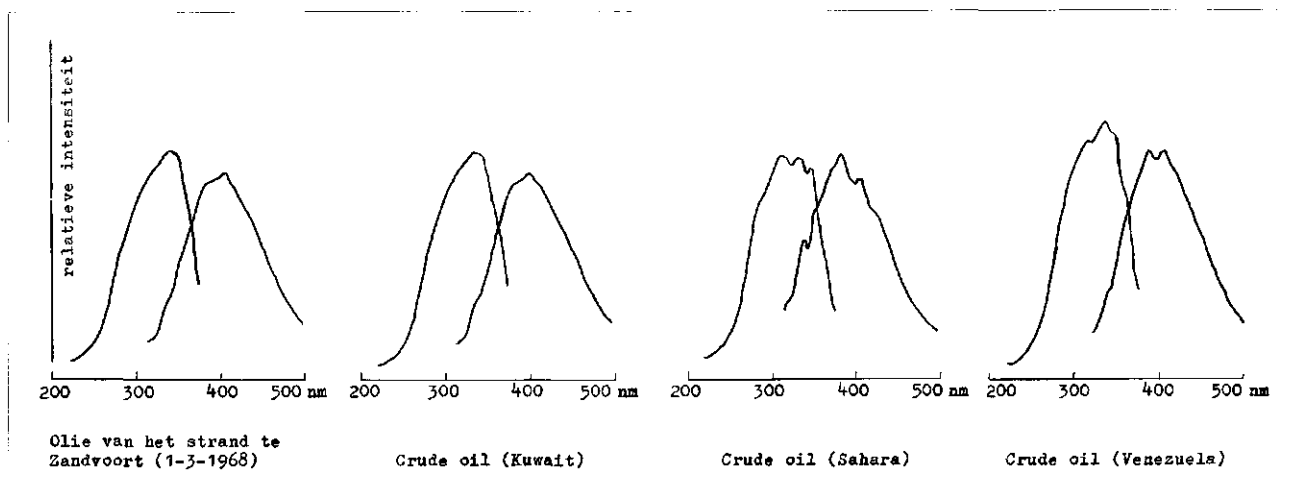
Afbeelding 10 geeft een voorbeeld van een kwantitatieve olie bepaling volgens de infrarood methode [60]. Afbeelding 11 laat zien dat calibratiefactoren voor de verschillende oliesoorten redelijk met elkaar overeenkomen; de overeenkomst is in ieder geval veel beter dan bij de spectrofluorimetrische methode (vergelijk afb. 7).

De infrarood methode is redelijk snel en heeft een goede nauwkeurigheid.

De onderste bepalingsgrens is laag: in een 4 cm cuvet geeft

Afb. 7 - Oliemeting d.m.v. spectrofluorimetrie. Calibratiecurven voor diverse oliesoorten.





Afb. 8 - Identificatie van de olie welke 1-3-1968 aanspoelde te Zandvoort. Condities: excitatie/fluorescentie-golflengte 382 nm/306 nm; slit setting 2-2-1-1; gain 1000-10; photomultiplier sensitivity 4; concentratie 10 ppm in cyclohexaan.

een oplossing van 2,5 ppm olie in  $\text{CCl}_4$  een extinctie van 0,02; dit is ongeveer 4 x de ruis.

Extraheren we 1,5 liter water met 15 ml  $\text{CCl}_4$  (concentratie factor 100 x) dan ligt de onderste meetgrens bij 0,025 ppm ofwel 25 ppb olie in water.

De kwalitatieve informatie in het frequentiegebied van 3100 tot 2700  $\text{cm}^{-1}$  is echter maar gering; deze is veel minder dan bij de gaschromatografische en spectrofluorimetrische methode. Deze informatie kan echter worden uitgebreid door het gehele frequentiegebied van 4000  $\text{cm}^{-1}$  tot 400  $\text{cm}^{-1}$  op te nemen; hiertoe moet men gebruik maken van een gewijzigde monsterpreparaatetechniek (geconcentreerde oplossing in  $\text{CCl}_4$  in cuvet met korte lichtweg of alkalihalogenide tablet methode).

### 2.3 Gaschromatografische methode [32, 42, 43, 44]

Hierbij wordt een extract van het te onderzoeken watermonster gaschromatografisch onderzocht.

In het geval dat de olieverontreiniging in het water bestaat uit een niet te hoog kokende, redelijk gedefinieerde aardoliefractie verkrijgt men een chromatogram waarin het oppervlak van de pieken kwantitatieve en de  $R_f$ -waarde van de pieken kwalitatieve informatie geven. Het gehele chromatogram geeft in zo'n geval een fingerprint van de olie welke veel informatie geeft.

Alle olieproducten afkomstig van een destillatie residu of

van een vacuum destillaat, d.w.z. alle olieproducten ongeveer vanaf HBO-2 (smeerolie, residuale stookolie, paraffineolie enz.) geven in de GLC geen duidelijke pieken meer: we krijgen een vage „berg” welke minder informatie geeft dan een fingerprint met pieken.

Dit geeft dus een beperking voor een belangrijk deel der olieproducten.

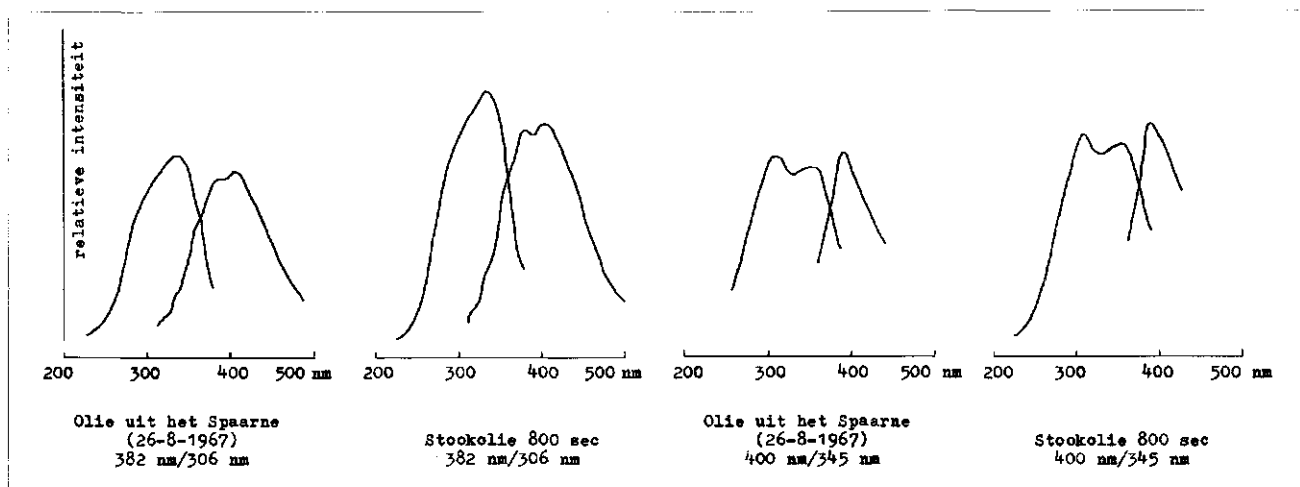
De gaschromatografische methode is vooral van belang voor olieverontreinigingen veroorzaakt bij ongelukken waarbij lichte oliën bv. benzine en petroleum het verontreinigende agens zijn.

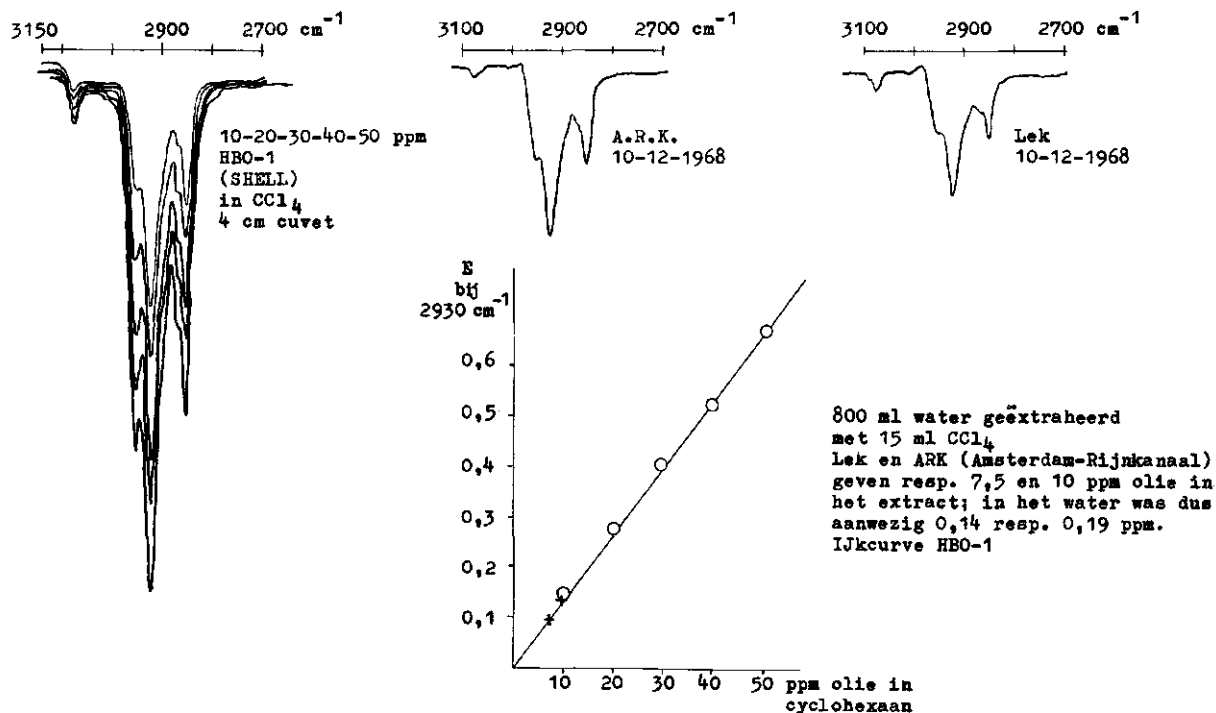
Afbeelding 12 geeft enige voorbeelden van gaschromatogrammen van olie [62].

Hieruit is te zien dat vacuum destillaten geen duidelijk gaschromatogram geven. Het gaschromatogram van het Lekwater-extract wijst op een duidelijke olieverontreiniging; meestal geeft het gaschromatogram van een extract van Lekwater een ander beeld te zien dat duidelijk afwijkt van een olie „fingerprint” en waarin een aantal afzonderlijke hoogkokende organische producten te herkennen zijn.

De resultaten van oliemetingen via de gaschromatografische methode kunnen goed overeenkomen met die welke verkregen worden via de infraroodmethode. Dit werd aangetoond met een onderzoek waarbij in monsters genomen door de GG en GD te Amsterdam bij het biologisch-chemisch laboratorium van de GG en GD olie werd gemeten volgens de gaschromatografische methode, terwijl in referentiemonsters

Afb. 9 - Identificatie van de olie welke 26-8-1967 op het Spaarne werd gevonden ter hoogte van de brug naar Schalkwijk. Condities: excitatie/fluorescentie-golflengte éénmaal 400 nm/345 nm en éénmaal 382 nm/306 nm; slit setting 3-2-1-1; gain 1000-10; photomultiplier sensitivity 4; concentratie 10 ppm in cyclohexaan.





Afb. 10 - Voorbeeld van een kwantitatieve oliemeting volgens de infraroodmethode. Instrument: Perkin Elmer 257 grating. Condities: slit setting N; scan mode M; 4 cm kwartscuvetten.

bij het laboratorium van de Gemeentewaterleidingen Amsterdam olie werd gemeten volgens de infraroodmethode. Tabel I geeft de resultaten van dit onderzoek. De monsters hadden betrekking op raffinaderij-effluënt en het oppervlaktewater op 30 meter afstand van het lozingspunt.

TABEL I - Resultaten van het vergelijkend olie-onderzoek in raffinaderij-effluënt en oppervlaktewater, oliegehalte in mg/l

	Laboratorium Gemeentewaterleidingen (Infraroodmethode)	Laboratorium GG en GD Amsterdam (Gaschromatografische methode)
effluënt	14; 18 (gem. 16)	13; 15 (gem. 14)
oppervlaktewater	0,7; 0,8 (gem. 0,75)	< 1; < 1 (gem. < 1)

#### 2.4 Dunnelaag chromatografische methode [30, 45]

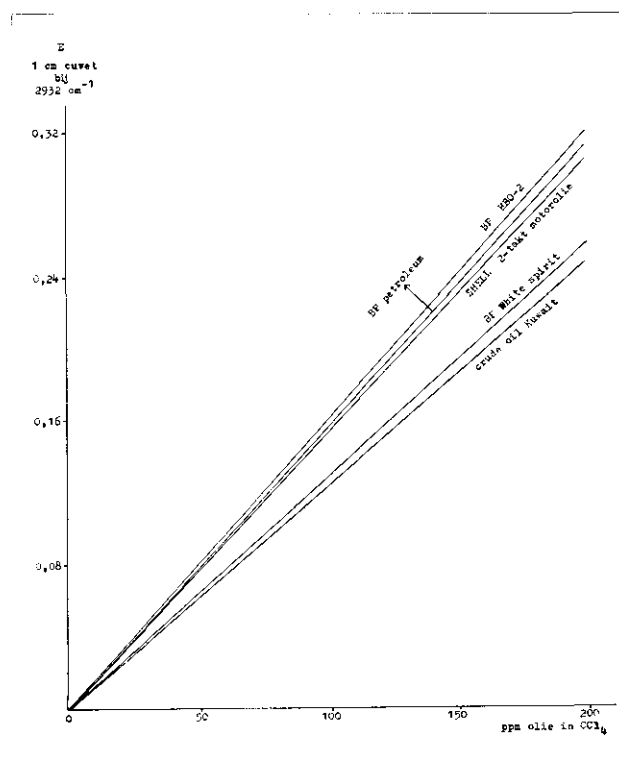
Bij deze methode wordt een extract van het te onderzoeken water ingedampt en op een dunnelaag plaatje gebracht met een 1 : 1 mengsel van  $Al_2O_3$  en silicagel als vaste fase. Na elutie met hexaan of met benzeen-aceton 9 : 1 worden de vlekken zichtbaar gemaakt door bespuiten met fosfomolybdeen-zuur. Niet polaire koolwaterstoffen lopen met hexaan door tot aan het vloeistoffront. Het oppervlak van de olie-vlek is een maat voor de hoeveelheid. Op de TLC plaat is 20 microgram olie nog goed te zien; indien het totale extract van 1 liter water op de plaat wordt gebracht bedraagt de onderste bepalingsgrens ongeveer 0,02 ppm of 20 ppb. De nauwkeurigheid is matig; in feite is de methode semi-kwantitatief. Kwalitatieve informatie is te verkrijgen uit de vorm van de vlek, uit de Rf-waarde en de kleur welke de vlek geeft met het fosfomolybdeen-zuur. Giebler [45] geeft aan dat men kan onderscheiden stookolie, smeerolie en vetachtige olie. Koolwaterstoffen met een kookpunt van  $< 200^\circ C$  kunnen met deze methode niet gemeten worden.

Een groot voordeel van deze methode is het feit dat slechts eenvoudige apparatuur nodig is.

Afbeelding 13 geeft een voorbeeld van een olie bepaling in het water van de Lek van 13-12-1966 en in het gechlorideerde

snelfiltraat zoals dit in de duinen te Vogelenzang aankomt. In beide gevallen werd  $\frac{1}{2}$  liter water geëxtraheerd met chlo-roform en het gehele extract na indampen op de dunne plaat gebracht. We zien dat het oliegehalte in de Lek ongeveer 0,04 ppm bedroeg en dat dit gehalte na snelfiltratie en chlorering verminderde tot 0,02 ppm.

Afb. 11 - Oliemeting d.m.v. infraroodspectrofotometrie. Calibratiecurven voor een aantal oliesoorten.



### 3. Continu werkende apparatuur voor het detecteren van olie in oppervlaktewater

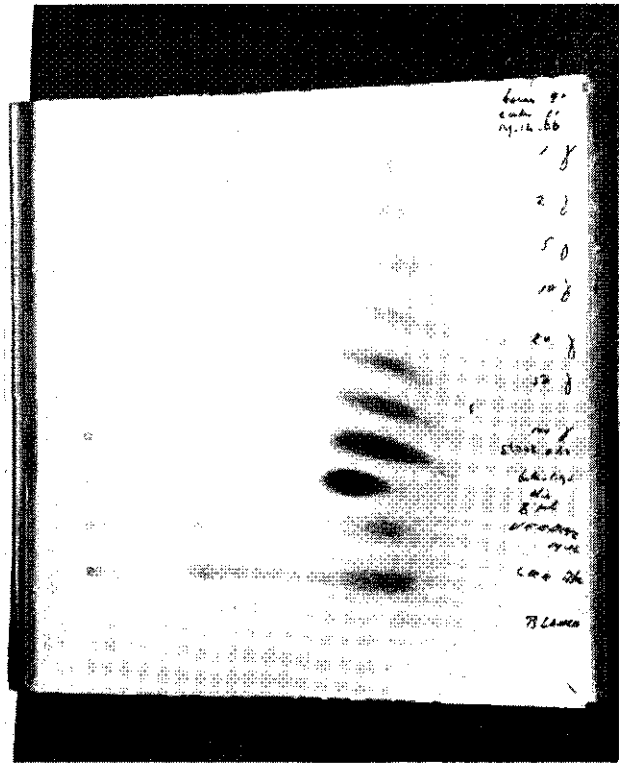
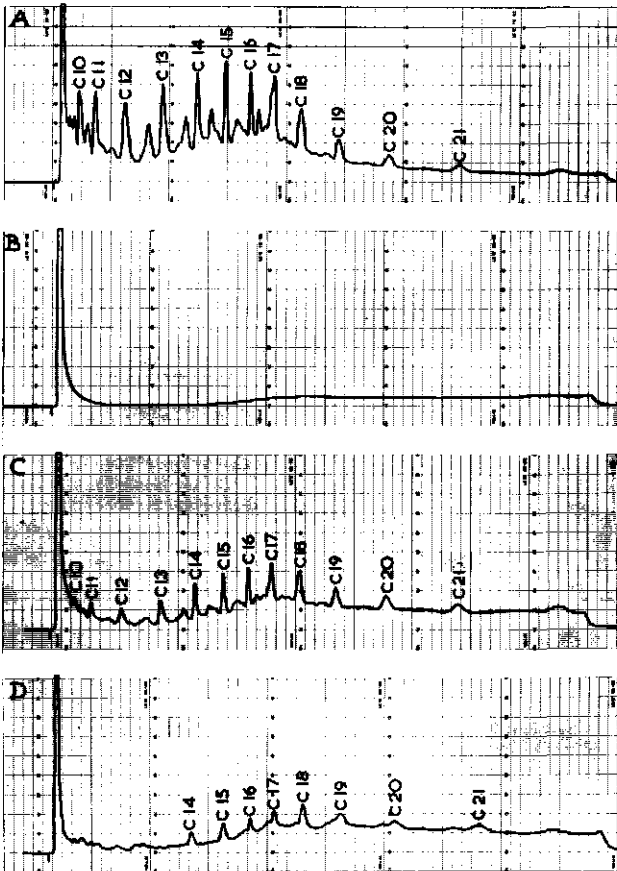
In principe zijn vrijwel alle hier genoemde analysemethoden verder te ontwikkelen tot continu werkende monitoren voor oliemeting. Er is een continu werkende extractie-apparaat in de handel [49]; het extract dat met dit toestel uit rivierwater verkregen wordt zou d.m.v. een automatisch injectie-apparaat (bv. van Hamilton of van Hewlett-Packard) in een gaschromatograaf ingespoten kunnen worden.

Er zijn echter een aantal toestellen op de markt waarmee op een meer eenvoudige wijze olie gedetecteerd kan worden.

1. Fluorescentiemeter van het fabriekaart „Sigrist” [50]. Bij dit toestel wordt de fluorescentie van het water dat zich in een doorstroomcuve bevindt vergeleken met een fluorescentiestandaard („Doublebeam” principe). Het meetbereik kan door verwisselen van de fluorescentiestandaard gevarieerd worden. De meetbereiken worden opgegeven in ppm olie; voor de verschillende oliesoorten wordt een aantal ijkcurven bijgevoegd. Uit deze ijkcurven blijkt dat zoals ook te verwachten is de gevoeligheid voor de verschillende oliesoorten nogal uiteenloopt: de gevoeligheid is bv. voor spindelolie ongeveer 4 x hoger dan voor lichte huisbrandolie.

Afb. 12 - Voorbeeld van enige gaschromatografische oliemetingen. A. 0,5 microliter 10 % HBO-2 (SHELL) in  $CCl_4$ ; B. 1 microliter 10 % motorolie BP 20 W in  $CCl_4$ ; C. 1 microliter SHELL 600 sec. stookolieoplossing in  $CCl_4$ ; concentratie 427 mg olie/5 ml  $CCl_4$ ; D.  $CCl_4$ -extract van de Lek van 6-1-1970; het extract van 800 ml water werd geheel ingespoten. Uit A en C als calibratie volgt dat de olieconcentratie in het Lekwater ongeveer 0,02 ppm bedroeg.

Conditie: gaschromatograaf Varian model 1520-C; kolom 5% Apiezon L op Chromosorb W, stalen kolom; temp. injector 215°C; temp. kolom bij start 140°C 2 min; geprogrammeerd naar 225°C met 20°C/min, hierna nog 11 min. op 225°C; temp. detector 250°C; dragergas stikstof, voordruk 6 ato; vlamionisatiedetector, 25 ml/min waterstof, 250 ml/min lucht; electrometerinstelling  $16 \times 10^{-10}$ ; recorder Servogor, 2 mV, papiersnelheid 30 mm/min.



Afb. 13 - Voorbeeld van oliemetingen met behulp van dunnelaag chromatografie.

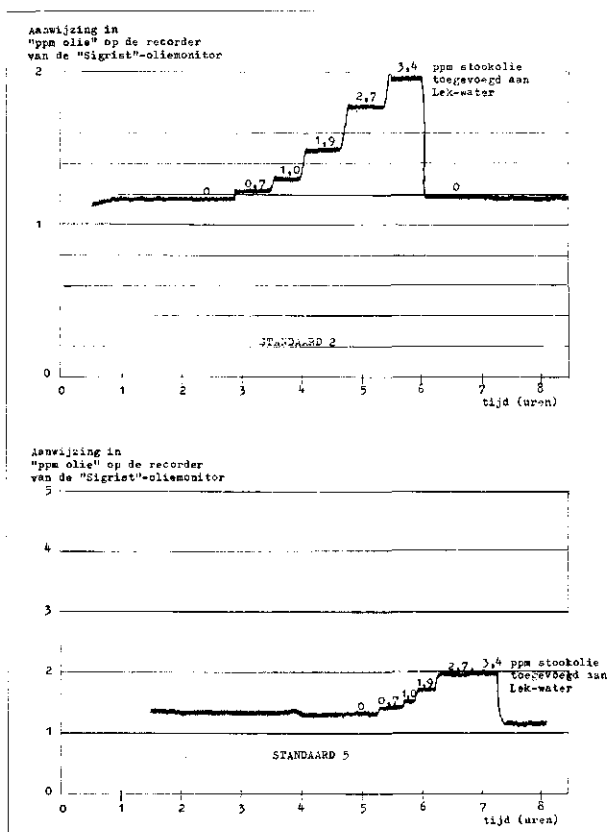
Op het laboratorium van de Gemeentewaterleidingen werd de Sigrist fluorescentiemeter getest. Hierbij bleek dat de opgegeven gevoeligheid in het algemeen niet bereikt wordt. De door ons onderzochte watersoorten (Lek bij Vreeswijk, ruw en rein rivier-duinwater) gaven echter ook indien geen olie aanwezig was een nogal hoog achtergrondsignaal waarvoor geen compensatiemogelijkheid aanwezig is; om de uitslag van de recorder op de schaal te houden moet in een vrij hoog dus ongevoelig bereik gemeten worden. Een en ander wordt duidelijk gemaakt door afb. 14 welke een recorderdiagram geeft van water uit de Lek waaraan stookolie werd toegevoegd in hoeveelheden van 0,7 - 1,0 - 1,9 - 2,7 - 3,4 ppm. Indien het instrument voorzien wordt van een compensatieschakeling waarmee het basissignaal weggenomen kan worden (bias) kunnen veel kleinere hoeveelheden olie gesignaleerd worden; het toestel trekt zich weinig aan van de troebelheid van het te onderzoeken water.

Het toestel pretendeert niet een oliemeettoestel te zijn; het is bedoeld voor de bewaking bij een onttrekkingspunt van oppervlaktewater: de trend van de aanwijzing kan bij plotselinge wijzigingen een alarmcontact in werking stellen.

2. International Combustion Products [51] heeft een instrument op de markt gebracht dat evenals het instrument van de firma Sigrist werkt op het fluorescentie principe. De volle schaaluitslag in het gevoelige meetbereik is 10 ppm olie. Het toestel is bedoeld voor het bewaken van het condensaat van stoomketels.

3. De franse firma SERES [49] brengt een toestel op de markt waarbij een waterstroom continu geëxtraheerd wordt met tetrachloorethyleen d.m.v. een rotatie disk contactor.

Met een fotowerstand wordt de absorptie van het extract gemeten. Het toestel wijst dus alleen aan indien het water gekleurde olie bevat. De tetrachloorethyleen wordt d.m.v. een continu destillatie weer teruggewonnen. Dit instrument is speciaal ontworpen voor het meten van het rendement van olieafscheiders van het type TPS (tilted plate separator) en voor het meten van het oliegehalte van stoomcon-



Afb. 14 - Meetresultaten van een „Sigrist“-olie-monitor bij calibratie met water waaraan stookolie werd toegevoegd.

densaat. Bij het gevoeligste meetbereik is de volle schaaluitslag 1 ppm olie.

4. De Amerikaanse firma Hallikainen [52] brengt een instrument op de markt waarin de reflectie van een wateroppervlak als indicator voor de aanwezigheid van olie wordt gebruikt. Indien er sporen olie op het oppervlak drijven verandert deze reflectie en geeft het toestel een signaal; het toestel, dat ontworpen is door SHELL, meet dus niet maar geeft alleen een alarm. Het toestel drijft als een boei in het water en kan dus indien het op enige afstand vóór een ruw-wateronttrekkingspunt in een rivier of kanaal geplaatst is vroegtijdig waarschuwen voor een olieverontreiniging zodat gesloten kan worden vóór de olie het inlaatwerk bereikt heeft. De detectiemogelijkheden zijn echter beperkt tot olie welke op het water drijft. Het menselijk vernuft is hiermee nog niet uitgeput.
5. Een Duitse firma [53] maakt een olie waarschuwingstoestel dat op het volgende principe berust: een blok van een bepaalde plasticsoort die sterk opzwelt indien het met olie in contact komt drijft op het water: indien er olie op het water drijft wordt de zwelling omgezet in een alarmsignaal.
6. Er bestaat een toestel waarbij het elektrische geleidingsvermogen wordt gemeten met een elektrodepaar aan de oppervlakte van het water [54]: als er olie op het water drijft wordt de elektrode verontreinigd en daardoor daalt het geleidingsvermogen. Deze verandering wordt omgezet in een alarmsignaal. Op geregelde tijden worden de elektroden met een automatische wisser schoongemaakt.
7. Men heeft een toestel gebouwd waarmee het oliegehalte van water geregistreerd kan worden waarvan het meetprincipe berust op de vlamionisatiedetector [55]. Voor zover ons bekend is een dergelijk toestel nog niet in de handel verkrijgbaar.
8. Als er olie in water terechtkomt is deze olie te detecteren door de toename van het gehalte aan organische koolstof te meten [56]. Voor deze laatste meting is continue meetapparatuur verkrijgbaar [51, 58]. Een bezwaar van deze methode is het feit dat het Nederlandse oppervlaktewater een vrij hoog gehalte aan organische koolstof bevat: de Rijn bevat ongeveer 7 mg/l organische koolstof waarvan ongeveer 0,5 mg/l voor rekening komt van olie. Met deze methode zijn dus slechts hoge concentraties olie te meten.

9. De Duitse firma Macherey, Nagel & Co. brengt testpapier voor olie in de handel [59]. Hoewel dit niet strikt valt onder de rubriek continue monitoren is de uitvoering van de meting zo snel dat wij dit principe hier vermelden. Het testpapier is beproefd in het laboratorium van de WRK in Jutphaas en in het laboratorium van de Gemeentewaterleidingen. De ervaringen waren niet gunstig: pas bij olieconcentraties boven de 10 ppm werd een duidelijke aanwijzing verkregen; bij dergelijke concentratie is de olie vaak reeds visueel en d.m.v. reuk te detecteren.

Dank is verschuldigd aan de directie der Gemeentewaterleidingen voor de toestemming tot het publiceren van dit onderzoek en aan mejuffrouw E. H. van Lier en de heer G. Boelhouwer voor het verzorgen van het manuscript.

#### Literatuur

1. Derpe, A. und Mertens, B. *Wasser und Boden*, 19 (1967), 119.
2. Sauboi, M. J. *Techn. de l'Eau* 1967, nr. 243, p. 17.
3. Weijden, M. Ch. J. van der. *H<sub>2</sub>O*, 1 (1968), 602.
4. Blokker, P. C. and Liedmeier, G. P. *JBWWA* 50 (1968), 710.
5. Molt, E. L. en Soest, J. J. van. *H<sub>2</sub>O* 2 (1969), 15.
6. Basset, E. *GWA* 49 (1969), 261.
7. Soest, J. J. van. *H<sub>2</sub>O* (1970), 173.
8. Becksmann, E. *GWF* 108 (1967), 618.
9. Rübelt, Chr., Schweisfurt, R., Zimmerman, W. *GWF* 108 (1967), 893.
10. Prier, H. *GI* 88 (1967), 145.
11. Dracos, Th. *Monatsb. SVGW* 48 (1968), 293.
12. Schulle, F. *H<sub>2</sub>O* 1 (1968), 388.
13. Dam, J. van. *H<sub>2</sub>O* 1 (1968), 394.
14. Somers, J. A. *H<sub>2</sub>O* 1 (1968), 409.
15. Bartz, J. *GWF* 110 (1969), 296 en 592.
16. Dam, J. van. *L'Eau* 1969, 581.
17. Billib, H., Hoffmann, B. und Mull, R. *Wasser und Boden* 21 (1969), 224.
18. Briechle, D. *GWF* 111 (1970), 600.
19. Symposium „Die Ausbreitung von Mineralölprodukten im Boden“, Hannover, 23 en 24-2-71, zie *GWF* 111 (1970), H. 10, 600.
20. Eckoldt, M. *Deutsche Gewasserk. Mitt.* 11 (1967), 105.
21. Essobron 18 (1968), nov., p. 2.
22. Lucht, F. *Wasser und Boden* 20 (1968), 338.
23. Gamrasni, M. A. *L'Eau* 55 (1968), 575.
24. Hellmann, H., Knöpp, H. *Deutsche Gewasserk. Mitt.* 13 (1969), 82.
25. Bartz, J. *Deutsche Gewasserk. Mitt.* 13 (1969), 137.
26. Proc. Seminar on Water pollution by Oil, May 1970, Aviemore, Scotland, (The Institute of Water Pollution Control with the assistance of the World Health Organisation).
27. Stimmelmayer, F. *GWF* 108 (1967), 323 en 619.
28. Meyer, R. R. Proc. Symp. 1967, *Joint problems of the oil and water industries (Brighton)*, p. 117.
29. Ladendorf, P. *Vom Wasser* 29 (1962), 119.
30. Koppe, P., Muhle, A. *Vom Wasser* 35 (1968), 42.
31. Holluta, J., Kölle, W., Sontheimer, H. *Vom Wasser* 36 (1969), 216.
32. Beynon, L. R., Kashnitz, R. Rijnders, G. W. A. „Methods for the analysis of oil in water and soil“ 1968, Rapport Stichting CONCAWE (Conservation of Clean Air and Water in Western Europe) Den Haag, Pres. Kennedylaan 21.
33. Hellmann, H., Bruns, F. J. *Deutsche Gewasserk. Mitt.* 13 (1969), 54; 14 (1970), 14.
34. Lawerenz, A. *Fortschr. d. Wasserchemie u. Grenzgebiete* 10 (1968), 21.
35. Reissaus, K. *Fortschr. d. Wasserchemie u. Grenzgebiete* 10 (1968), 43.



36. Bushman, J. A., Clark, P. A. *British Medical J.* 1967, 588.
37. Bauer, K., Driescher, H. *Fortschr. d. Wasserchemie u. Grenzgebiete* 10 (1968), 31.
38. Thruston, A. D. and Knight, R. W. *Env. Sci. Technol.* 5 (1971) (1), 64.
39. Hellmann, H. *Deutsche Gewasserk. Mitt.* 13 (1969), 19.
40. Fastabend, W. *Chemic Ing. Techn.* 37 (1965), 728.
41. Sawyer, R. R., Behnke, F. W. *Tips für der Praxis* no. 5-UR, uitg. Bodenseewerk Perkin Elmer, Ueberlingen, Zwitserland.
42. Blokker, P. C. *Lit. Ber. WALB* 15 (1967), no. 521, p. 166.
43. Jeltens, R., Veldink, R. J. *Chromatog.* 27 (1967), 242.
44. Jeltens, R. *H<sub>2</sub>O* 2 (1969), 403.
45. Giebler, G. *GWF* 105 (1964), 1039, 1093.
46. Kölle, W. „*Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie Universität Karlsruhe*“. Heft 4, 1969, p. 78.
47. Kölle, W. *Vom Wasser* 36 (1969), 34.
48. Holluta, J., Kölle, W. *GWF* 108 (1967), 370.
49. ROA (Registering Oil Analyzer), Société d'Etude et de Réalisation d'Equipements Spéciaux (SERES) 1, Allée de la Bastide-des-Cypres, 13-Aix-en-Provence.
50. Sigris-Fluoreszenzmessgerät UP81F3/8FL65HWP6, Sigris-Photometer AG, Zweierstr. 129, Zürich, Zwitserland. Voor Nederland: NV Dortchem, Oranjestraat 9, Den Haag.
51. Oil Pollution Monitor Type 4967, International Combustion Products Ltd., Derby, Engeland.
52. Surface Oil Analyzer, Hallikainen Instruments, 750 National Court, Richmond, California, USA. Voor Nederland: NV Elliott Process Automation Nederland, Henri ter Hallsingel 68, Rijswijk-ZH.
53. Allgemeine Industrie Kommerz, Walter von Weizenbeck, Hochstrasse 2, München, Duitse Bondsrepubliek.
54. Grabbe, F. *Lit. Ber. WALB* 18 (1970), no. 428, p. 138.
55. Baum, F. *Water Poll. Abstr.* 41 (1968), abstr. nr. 2011.
56. Axt, G. *Vom Wasser* 36 (1969), 328.
57. Process Carbonaceous Analyzer. Beckman Instruments, Fullerton, California, USA. Voor Nederland: Beckman Instruments Nederland NV, de Boelelaan 12, Amsterdam.
58. Total Carbon Analyzer Model 1212, Union Carbide Instruments, 5 New Street, White Plains, New York, USA.
59. Oel-Testpapier zum Nachweis von Oel in Wasser und/oder Erdreich, Macherey, Nagel & Co., D-516 Düren, Duitse Bondsrepubliek.
60. Infrared Spectrophotometer Model 257 Grating, Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield, Bucks., Engeland. Voor Nederland: Perkin-Elmer Nederland NV, v. Foreestweg 4, Delft.
61. Fluorescence Spectrophotometer Model SF-1, Baird-Atomic, 33 University Road, Cambridge, Mass., USA. Voor Nederland: Baird-Atomic Europe NV, Veenkade 26, Den Haag.
62. Gas Chromatograph series 1520-c, Varian Aerograph, 2700 Mitchell dr., Walnut Creek, California, USA. Voor Nederland: Varian Benelux NV, Maassluisstraat 100, Amsterdam.