

Bepaling van het organische (kool)stofgehalte in water*)

1. Inleiding

Water bevat vrijwel altijd organische stof in oplossing, emulsie of suspensie. Een altijd aanwezige bron van verontreiniging vormt de natuur zelf, maar daarnaast kan de organische materie van huishoudelijke en industriële aard zijn. Het is duidelijk, dat deze verontreinigingsbronnen verantwoordelijk zijn voor een zeer groot aantal verschillende organische stoffen. Voorts veranderen de samenstelling en hoeveelheid van de organische materie door allerlei wisselwerkingen van plaats tot plaats en van tijd tot tijd. Kennis van de aard en hoeveelheid organische stof in het water is van belang voor de drinkwaterproductie, omdat:

- volgens de Aanbevelingen van de VEWIN [1] „het water wat reuk en smaak betreft aangenaam behoort te zijn; de organische stof kan de oorzaak zijn van een slechte reuk of smaak;
- bepaalde stoffen van toxische aard kunnen zijn, bijvoorbeeld het carcinogene benzpyreen en de gechloroerde koolwaterstoffen, die als insecticiden worden toegepast;
- zich nog diverse andere ongewenste verschijnselen kunnen voordoen, bijvoorbeeld kleur en schuimvorming ten gevolge van detergentia;
- de organische stof wordt gebruikt als voedselbron door bacteriën, algen en hogere organismen, waarvan de groei in het transport- en distributienet ongewenst is;
- ook de industriële afnemer voor diverse industriële processen een laag gehalte aan organische stof verlangt [20].

Voor de eerste drie punten zijn een scheiding en een identificatie van bepaalde organische stoffen of groepen van stoffen uit het totale mengsel van belang. Dit is een moeilijke opgave, daar onder andere reuk en smaak vrijwel altijd door een complex van stoffen worden bepaald. Voorts is het voor alle vijf genoemde punten van belang om behalve over de aard van de stoffen, ook informatie over de totale hoeveelheid organische stof in mg/l te verkrijgen. Bovendien wil de drinkwaterproducent op de hoogte zijn van de graad van verontreiniging met organische stof van het ruwe water, waaruit het drinkwater moet worden bereid, en van de verwijdering van

die stof in de verschillende fasen van waterzuivering.

2. De eisen, die aan een bepalingmethode voor het organische stofgehalte in water worden gesteld

In de drinkwateranalyse is het tot nu toe in Nederland gebruikelijk om het verbruik aan kaliumpermanganaat als maat voor de totale hoeveelheid organische stof te hanteren. Zo geeft bijvoorbeeld de VEWIN als aanbeveling, dat het kaliumpermanganaatverbruik niet hoger dan 20 mg/l en bij voorkeur niet hoger dan 10 mg/l behoort te zijn. Ook de industriële afnemers wensen een permanganaatverbruik van bij voorkeur niet hoger dan 10 mg/l [20]. Bij de hantering van het begrip permanganaatverbruik kan de vraag worden gesteld in hoeverre dit getal een juist inzicht verschaft in het organische stofgehalte. Duidelijk is, dat het verbruik van een oxydatiemiddel niet het organische stofgehalte zelf bepaalt, maar daarvoor slechts een maat is. De vraag is in hoeverre dat een nauwkeurige maat is, met andere woorden of alle organische stof steeds volledig tot kooldioxyde wordt geoxydeerd. Uit diverse onderzoeken is bekend, dat de oxydatie met permanganaat voor vele stoffen slechts gedeeltelijk of in het geheel niet plaatsheeft [3]. Het getal voor het permanganaatverbruik geeft slechts een — van de onbekende samenstelling afhankelijk — deel van de organische stof aan. Een methode, waarbij een betere en op meer nauwkeurige manier vast te stellen maat voor de organische stof wordt verkregen, is dus zeker nuttig. Aan een dergelijke bepalingmethode moeten de volgende algemene eisen worden gesteld. Zij moet:

- voldoende gevoelig zijn om ook de organische stof in drinkwater te kunnen bepalen;
- een zo nauwkeurig mogelijke maat geven voor het organische stofgehalte;
- binnen redelijke grenzen reproduceerbare resultaten geven;
- bij voorkeur snel en eenvoudig kunnen worden uitgevoerd om voor de wateranalyse als standaard te kunnen dienen.

3. Kort overzicht van de bepalingmethoden voor het organische stofgehalte

De bepalingmethoden voor het organische stofgehalte kan men als volgt indelen:

- methoden, waarbij het zuurstofver-

bruik van een monster water wordt gemeten.

Hieronder vallen de chemische en biochemische zuurstofverbruiksmetingen. Het permanganaatgetal is ook een chemische zuurstofverbruiksmeting. Wat de correlatie is tussen het zuurstofverbruik in mg/l en het organische stofgehalte is voor een onbekend mengsel moeilijk aan te geven;

- bepalingmethoden voor het organische koolstofgehalte van een monster water, waarbij het bij de oxydatie gevormde kooldioxydegas wordt bepaald.

Deze oxydatie kan in de vloeistoffase („natte verbranding”) of in de gasfase plaatshebben („droge verbranding”);

- de methode, waarbij de optische dichtheid wordt gemeten met behulp van een ultraviolet spectrofotometer.

Deze methode wordt in de binnenkort te verwachten dissertatie van ir. A. P. Meijers nader besproken [23];

- een interessante methode, waarbij het gehalte aan organische stof als zodanig kan worden uitgedrukt als gewicht aan organische stof per volume water, stamt uit de Standard Methods van de Amerikaanse Public Health Association [2].

De methode is gebaseerd op de adsorptie van organische stof uit zeer grote hoeveelheden water aan actieve kool, gevolgd door een extractie met chloroform, waarna het oplosmiddel wordt afgedampt en het residu wordt gewogen. Het resultaat wordt opgegeven in microgram CCE/l (carbon chloroform extract). De bepaling is zeer tijdrovend en bewerkelijk (doorstroming actieve koolbed gedurende veertien dagen). De nauwkeurigheid voor het organische stofgehalte is gering, omdat ook hierbij slechts een (onbekend) deel van de organische stof wordt gevat. De reproduceerbaarheid is $\pm 10\%$. Gezien de gestelde eisen zal op deze methode niet nader worden ingegaan.

4. Vergelijking van de betekenis van de methoden, die op zuurstofverbruik, met die, welke op koolzuurproductie zijn gebaseerd

A. Bepaling van het zuurstofverbruik

Een verbruik van zuurstof kan worden veroorzaakt door:

- oxydatie, al of niet volledig, van de in het water aanwezige organische stof;
- oxydatie van ammoniak of nitriet in het water;

*) De werkzaamheden zijn verricht in het kader van het werk van de Werkgroep Organische Stoffen van de Raad van Bijstand van de Samenwerkende Waterleidinglaboratoria.

- oxydatie van diverse andere oxydeerbare stoffen in het water, zoals ferro, sulfiet, sulfide en chloride.

De onder 2 en 3 genoemde zuurstofverbruikers dienen bij de bepaling van het zuurstofverbruik als maat voor de organische stof te worden uitgesloten. Aan de hand van de manier, waarop de oxydatie plaatsheeft, kan men onderscheiden:

a. *het biochemisch zuurstofverbruik* (BOD), waarbij aërobe micro-organismen als oxydanten optreden. Dit verbruik geeft dus vooral een indruk van dat deel van de organische stof, dat door de in het water aanwezige organismen geheel of ten dele kan worden verbruikt. De meting van het biochemische zuurstofverbruik is gestandaardiseerd [1, 2] en opgenomen in de dagelijkse analyse van vooral afvalwater. Enkele nadelen van deze methode zijn:

- de organische stof wordt slechts gedeeltelijk geoxydeerd, namelijk alleen dat deel, dat de organismen kunnen afbreken;
- de analyse duurt lang, namelijk vijf dagen; een verkorting zal de andere bezwaren zwaarder doen wegen;
- de storing van de nitrificerende bacteriën, die zuurstof verbruiken voor de ammoniakoxydatie, moet worden opgeheven, bijvoorbeeld door toevoeging van thioureum of ammoniumchloride [2];
- de uitkomsten zijn afhankelijk van het soort en het aantal aanwezige organismen bij de inzet van de bepaling; men moet de incubatieflessen voeden met een hoeveelheid organismen, waarvan de activiteit voldoende is gebleken;
- de uitkomsten zijn sterk afhankelijk van de aanwezigheid van toxische stoffen, bijvoorbeeld koper;

b. *het chemisch zuurstofverbruik*. Bij de bepaling van het chemische zuurstofverbruik heeft de oxydatie plaats met een chemische stof als oxydatiemiddel. Ook hier zal alleen dat deel van de organische stof, dat door de gebruikte oxydant kan worden geoxydeerd, worden bepaald. De nauwkeurigheid is dus sterk afhankelijk van de gebruikte oxydant. In Europa is in de dagelijkse drinkwateranalyse de oxydatie met kaliumpermanganaat opgenomen en in Amerika met kaliumbichromaat in zwavelzuur met een zilverzout als katalysator. De resultaten worden respectievelijk vermeld als mg/l KMnO_4 en mg/l COD (chemical oxygen demand from dichromate). Als het permanganaatgetal wordt omgerekend in een zuurstofverbruik, is een vergelijking tussen de twee oxydatiemiddelen mogelijk. Bij één type water kan er sprake zijn van een vrij constante verhouding tussen de twee zuurstofverbruiken. Op het laboratorium van de Duijnwaterleiding van 's-Gravenhage is voor het bezonken en

gefiltreerde rivierwater (Rijnwater) een ongeveer 2,7 maal hoger zuurstofverbruik met bichromaat gevonden. Dat men toch het permanganaatverbruik niet zonder meer mag omrekenen tot een COD-waarde, blijkt uit de resultaten met afvalwater, waarbij de verhoudingsfactor van de zuurstofverbruiken vele malen groter is.

Verder dient te worden vermeld, dat bij de uitvoering volgens de twee methoden de reactieomstandigheden sterk verschillen, namelijk voor permanganaat tien minuten koken zonder reflux met 0,01 N oplossing en voor bichromaat twee uur met reflux en 0,05 N oplossing. Maakt men de reactieomstandigheden voor de permanganaatmethode gelijk aan die van de bichromaatmethode, dan wordt met het gefiltreerde rivierwater een factor van slechts ongeveer 1,3 gevonden.

Hoewel bichromaat/zwavelzuur dus een sterker oxydatiemiddel is, zijn de opbrengsten na oxydatie van standaardstoffen in zuivere vorm lang niet altijd 100%. Het gebruik van een zilverzoutkatalysator is nodig om de opbrengsten voor alcoholen en zuren met korte, rechte ketens op 85—95% te brengen. De opbrengsten voor benzeen, toluen en pyridine liggen nog lager, namelijk 20 tot 30%, terwijl vluchtige, chloorhoudende verbindingen opbrengsten van 0 tot 10% hebben, waarschijnlijk veroorzaakt door het feit, dat deze stoffen tijdens de oxydatie vrijwel volledig in de dampvorm aanwezig zijn.

Naast de twee genoemde oxydatiemiddelen zijn er in de loop van de tijd diverse andere oxydatiemiddelen voorgesteld. Zo heeft bijvoorbeeld Hochmüller [3] kaliumpersulfaat en ceriumsulfaat vergeleken met kaliumpermanganaat. Zoals uit zijn resultaten blijkt, is er, wat de graad van oxydatie van de organische stoffen betreft, geen wezenlijke verbetering met deze oxydatiemiddelen te verwachten.

B. Bepaling van het organische koolstofgehalte

Net als voor de in het water aanwezige anorganische stoffen willen we bij voorkeur het organische stofgehalte in mg/l bepalen. Het zuurstofverbruik geeft dit getal niet; het geeft een getal, dat als maatstaf voor de organische stof dient. De betrouwbaarheid van deze maatstaf is sterk afhankelijk van de aard van de organische stof en vooral van de C-H verhouding en het aantal O-, N- en S-atomen in de moleculen. Dit kan het beste worden geïllustreerd met een voorbeeld van twee stoffen, die beide in het water kunnen voorkomen. Zo heeft bij volledige oxydatie 1 mg n hexaan een zuurstofverbruik van 3,5 mg en 1 mg oxaalzuur van 0,16 mg. Behalve dus het nadeel, dat men een van de samenstelling van het organische stofmengsel in het water afhankelijk gedeelte van het maximale zuurstofverbruik bepaalt, is er het

nadeel, dat men voor het organische stofgehalte een van de samenstelling afhankelijke maat verkrijgt.

Bij de bepaling van het organische koolstofgehalte bepaalt men niet het verbruik aan oxydant, maar het gevormde oxydatieproduct kooldioxyde.

Enkele voordelen van de koolstofbepaling ten opzichte van de bepaling van het zuurstofverbruik zijn de volgende.

- Door het monster water in een zuurstofstroom over een oxydatiekatalysator bij 800—900° C te voeren is een volledige oxydatie van vrijwel alle organische stoffen in het water te verwachten.
- Het organische koolstofgehalte is een meer nauwkeurige maatstaf voor het totale organische stofgehalte. Bekijkt men het extreme voorbeeld van n hexaan en oxaalzuur, dan vindt men bij de eerste stof een 22 maal hoger zuurstofverbruik dan bij de tweede, terwijl het koolstofgehalte slechts 3,5 maal hoger is, uitgaande van een gewichtseenheid stof.
- De bepaling is niet gevoelig voor de aanwezigheid van anorganische stoffen, die oxydatiemiddel verbruiken. Daartegenover staat, dat men het in anorganische vorm aanwezig zijnde kooldioxyde (bicarbonaat, carbonaat, koolzuur, opgelost kooldioxyde) tevoren moet verwijderen.

Om na te gaan of de methoden voor de bepaling van de organische koolstof voldoende aan de in punt 2 gestelde eisen van eenvoud, snelheid, reproduceerbaarheid, gevoeligheid en nauwkeurigheid, is van de belangrijkste in de literatuur vermelde methoden een overzicht in tabelvorm gemaakt (tabel I). Een beperkt literatuuroverzicht geeft ook Szekiela [21].

5. De uitvoeringsmethoden voor de bepaling van het organisch koolstofgehalte

De diverse methoden hebben de volgende fasen in de werkwijze gemeen.

a. *Voorbereiding van het monster*, zoals al of niet filtratie van de zwevende stof en de verwijdering van het anorganische kooldioxyde. Deze verwijdering geschiedt meestal door na aanzuren van het monster het kooldioxydegas met een stikstof-, lucht- of zuurstofstroom uit het monster te blazen. Het nadeel van deze gasdoorstroming is, dat ook min of meer vluchtige organische stoffen uit het monster geheel of gedeeltelijk worden verwijderd. Dat dit vaak om niet te verwaarlozen hoeveelheden gaat, hebben Van Hall c.s. [6] in hun uitgebreide onderzoeken aangetoond (bijvoorbeeld toluen 25% verlies). Zij hebben een diffusievaatje ontwikkeld, waarbij het monster vooraf in een gesloten vat met een aparte hoeveelheid geconcentreerde natronloog wordt samengebracht. Door diffusie via de damp wordt het kooldioxyde in de loog geabsorbeerd. Na een diffusietijd

TABEL 1 - Overzicht van de organische koolstofbepalingen.

Methode volgens	Lit.	Jaar van onderzoek	Principe (oxydatiemiddelen, temperaturen)	CO ₂ -analyse	Grootte monster	Duur	Meetgebied	Reproduceerbaarheid volgens opgave	Blanco	Opbrengsten met teststoffen opgelost in water
Datzko	16	1950	KNO ₃ smelt, gas bij 450° C over CuO/Pt	titrimetrisch	20 ml, droogdampen	enkele uren	—	—	—	93% opbrengst met saccharose, cialbumine, zetmeel
Kay	12	1954	K ₂ Cr ₂ O ₇ /H ₂ SO ₄ , 130° C gas over gloeiend Pt	titrimetrisch	5—10 ml	3 uur	1—20 ppm	± 0,1 ppm	0,5 ppm	—
Archer/Forsblad	13, 14	1954	Van Slyke reagens (19)	titrimetrisch	200 ml vacuüm indampen	1,25 uur	2—100 ppm	1% bij 2 ppm	1,3 ppm	ca. 100% opbrengst met mierenzuur, boterzuur, aceton, ethanol 29—94% opbrengst met 14 andere stoffen
Duursma	11	1961	gelijk aan Kay, zuurstof gasstroom	coulometrische titratie	50 ml	2—2,5 uur	vanaf 0,1 ppm	0,03 ppm met zeewater	0,6 ppm	ca. 100% opbrengst met oxaalzuur, arabinose, 90—95% met azijnzuur
Wilson	9	1961	K ₂ S ₂ O ₈ , 100° C	infrarood-absorptie	200 ml	1—3 uur	vanaf 0,2 ppm	± 10—20%	0,5 ppm	—
Leibnitz e.s.	17	1962	K ₂ S ₂ O ₈ , 70-75° C onder vacuüm	titrimetrisch	2—10 ml	1 uur	> 100 ppm	± 10%	—	85—95% opbrengst met azijnzuur, propionzuur, aniline, isovaleriaanzuur, 50% met pyridine
Montgomery/Thom	8	1962	droogdampen tot KHSO ₄ smelt, residu in O ₂ stroom verhitten tot 950° C, alle gassen bij 900° C over CuO	infrarood-absorptie	30—50 ml, droogdampen	1,5—3 uur	vanaf 0,1 ppm	± 0,2 ppm	0,2 ppm	opbrengsten van 100,2 ± 1,9% met sucrose, DL- α -alanine, azijnzuur, quimoline, S-benzylthiouoniumchloride, detergent
Van Hall/Safranko/Stenger	4, 5, 6	1963	bij 950° C in een O ₂ stroom over Co ₃ O ₄ /asbest	infrarood-absorptie	0,02 ml	enkele minuten	0,5—1000 ppm	± 0,5 ppm bepaling in viervoud ± 0,2 ppm	0,5 ppm	ca. 100% opbrengst met 32 verschillende stoffen bij 1,5 en 2,5 ppm koolstof
Menze/Vaccaro	10	1964	K ₂ S ₂ O ₈ , 130° C, autoclaaf met dicht-gesmolten ampullen	infrarood-absorptie	5 ml	0,25 uur	0,1—20 ppm	± 0,1 ppm	0,6 ppm	niet lineaire ijklijn met dextrose ca. 100% opbrengst met 8 stoffen
Lanson/Sollo/Gruner	15	1964	Van Slyke reagens, bij 10 ⁻⁴ mm kwikdruk, gassen bij 750° C over CuO	gasvolumetrisch	5 ml	2 uur	5—1000 ppm	—	4—5 ppm	opbrengsten bij 19 stoffen variëren van 19—100%, slechts 8 stoffen ca. 100%
Lysyj/Nelson/Newton R. en D. Report 239	7, 24	1967	Pyrolyse bij 800° C, N ₂ of stoom als draaggas	gaschromatografisch-methaan of alle pyrolyse-producten	0,25 ml	enkele minuten	0,4—150 ppm	bepaling in zesvoud is nodig	0,2 ppm	9 stoffen variëren in opbrengst van 2,0 tot 10,4 cm ² recorderpapier per ppm C
Gorbach/Ehrenberger	22	1961	K ₂ S ₂ O ₈ , residu enkele minuten bij 500-600° verhitten, gassen bij 600° over CuO	potentiometrische titratie	0,1 ml, droogdampen	0,5 uur	vanaf 2 ppm	± 2%	—	—

van een halfuur verkrijgen zij met toluen als standaardstof uitstekende resultaten. Hun onderzoekingen hebben geleid tot het tot nu toe enige in de handel te verkrijgen apparaat voor de bepaling van het organische koolstofgehalte (Beckman). Bij dit apparaat is het probleem van de verwijdering van het anorganische kooldioxyde weer anders opgelost. In het apparaat wordt met twee monsters namelijk eerst anorganisch kooldioxyde en daarna het totaal aan kooldioxyde na „droge verbranding” gemeten. Het verschil tussen deze twee bepalingen levert dan het organisch koolstofgehalte. Dit kan natuurlijk alleen betrouwbare resultaten opleveren bij niet al te kleine (ten opzichte van anorganisch kooldioxyde) organische koolstofgehalten.

b. *Monsterintroductie.* Bij alle methoden moet men maatregelen nemen om verontreiniging met kooldioxyde uit de lucht na de verwijdering van het anorganisch kooldioxyde te voorkomen. Verder moet het draag-, respectievelijk reactie-gas (stikstof, lucht, zuurstof), kooldioxyde vrij zijn.

Bij de „droge verbranding” wordt het monster water in enkele gevallen door middel van een injectiepuut geïntroduceerd. Het injectiepunt ligt meestal vlak voor de oven, waar een temperatuur van 800—900° C heerst. Om te voorkomen, dat de fase-overgang van het monster water explosief verloopt, is men gebonden aan kleine monsters water.

Van Hall c.s. [4, 5, 6] nemen monsters van 0,02 ml en de onderzoekers, die het R. en D. Report 239 van het Amerikaanse Ministerie van Binnenlandse Zaken [7] samenstelden, 0,25 ml. Een zeer snelle bepaling is mogelijk, mits men instrumentele analyse toepast. De onderzoekers gebruiken respectievelijk een infrarood-absorptie-meetapparaat en een gaschromatograaf en verkrijgen zo bepalingstijden van enkele minuten. De reproduceerbaarheid is minder groot, hetgeen gedeeltelijk op te lossen is door de bepaling in vier- of vijfvoud uit te voeren. Verder is de ondergrens van het optimale meetgebied vrij hoog, hetgeen de methode van Van Hall c.s. minder geschikt maakt voor drinkwateranalyses. Een voorafgaande concentrering van de monsters water is nodig. Aan vrijwel alle daarvoor geschikte methoden zijn echter specifieke nadelen verbonden.

De onderzoekers Montgomery/Thom [8] passen een geheel andere monsterintroductie toe. Zij verdampen namelijk een monster water van 50 ml en leiden de damp in een zuurstofstroom over een koperoxyde katalysator bij 900° C. Na het droogdampen gloeien ze het smelt-residue bij 950° C in een vochtige zuurstofstroom en leiden de gassen eveneens over de katalysator bij 900° C. Zij verkrijgen uitstekende resultaten in het meetgebied vanaf 0,1 ppm koolstof. Hun methode is dus direct geschikt voor het drinkwaterlaboratorium (meetgebied van

TABEL II - Enige resultaten verkregen met de apparatuur van Montgomery/Thom [8] in mei 1963.

Monster nummer	Herkomst	ppm koolstof ²⁾	Smaakgetal ^{1) 3)}	Kaliumpermanganaatgetal mg/l ¹⁾	Kleur mg/l Pt/Co-schaal ¹⁾
1	Rijnwater	6,0	90	24	35
2	Met 50 mg Fe ge-coaguleerd Rijnwater ¹⁾	2,4	60—90	8	4
3	Chem. effluent Rotterdam	4,2	10	10	3
4	Biol. effluent Rotterdam na de chemische zuivering	2,7	7	10	13

1) Uitgevoerd op het laboratorium van de Duinwaterleiding van 's-Gravenhage.

2) Uitgevoerd door Montgomery/Thom.

3) Smaakgetal is het aantal malen, dat een monster verdund moet worden om bijsmaakvrij water te verkrijgen. Bijsmaakvrij water heeft een smaakgetal van 1.

0,1—15 ppm koolstof), maar de duur van hun bepaling, die 1,15—3 uur bedraagt, vormt, evenals de bewerkelijke uitvoering, een ernstige belemmering. Voor enkele resultaten met Nederlands water zie tabel II.

c. *De oxydatie tot kooldioxyde.* Aan de oxydatie in de waterfase met de diverse oxydatiemiddelen, zoals kaliumpermanganaat, kaliumbichromaat in zwavelzuur [11, 12], kaliumpersulfaat [9, 10] en het Van Slyke reagens [13, 14, 15], kleefte het reeds genoemde bezwaar van de onvolledige reactie van een gedeelte van de organische stof in het water. Een ander nadeel is, dat de bepalingstijd 1—3 uur bedraagt. Een uitzondering hierop schijnt de methode van Menzel/Vaccaro [10] te vormen, waarbij enkele tientallen dichtgesmolten ampullen, waarin de monsters water zich met het oxydatiemiddel bevinden, tegelijk in een autoclaaf tot 130° C worden verhit. Na de reactietijd worden de ampullen stuk voor stuk in een gesloten systeem geopend en wordt de hoeveelheid kooldioxyde bepaald. Op het laboratorium van de Duinwaterleiding van 's-Gravenhage is de methode van Menzel/Vaccaro op haar bruikbaarheid beproefd. Uit de experimenten kan de conclusie worden getrokken, dat de methode niet voldoet aan de eisen van gevoeligheid, reproduceerbaarheid en eenvoud van uitvoering, die aan een routine-analyse voor een drinkwaterlaboratorium worden gesteld.

Bij de zogenaamde droge verbranding wordt het monster water in een zuurstof- of luchtstroom over een katalysator bij temperaturen van 400—950° C geleid. In de meeste gevallen wordt als katalysator cupri-oxyde genomen [8, 11, 12, 16]. De onderzoekers Van Hall c.s. prefereren als katalysator op asbest geïmpregneerd cobalti-oxyde [4, 5, 6], waarvan echter door anderen een snel teruglopende activiteit wordt vermeld. Van Hall c.s. verkrijgen met 32 verschillende organische stoffen bij concentraties van respectievelijk 1, 5 en 25 ppm koolstof in vrijwel

alle gevallen een volledige oxydatie tot kooldioxyde. Ook Montgomery/Thom [8] verkrijgen met zes verschillende stoffen een volledige oxydatie in hun apparatuur (zie tabel I).

Een nogal afwijkende oxydatiemethode volgen de Russen Datzko c.s. [16]. Het residu van een drooggedampt monster water wordt in een kaliumnitraatsmelt geoxydeerd. De ontstane gassen worden bij 450° C over een koperoxydekatalysator geleid.

Geheel verschillend van de oxydatieve methodes is de methode van de onderzoekers Newton c.s., waarbij geen oxydatie maar een pyrolyse van de organische stof bij 800° C plaatsheeft [7, 24]. Er ontstaan diverse ontledingsproducten, zoals methaan, ammoniak, etheen, koolmonoxyde en waterstof. Als maat voor de hoeveelheid organische koolstof kan methaan worden gekozen, of, wat beter is, de som van alle pyrolyseproducten, die gaschromatografisch worden bepaald. Uit de metingen blijkt echter, dat de organische stoffen zeer verschillend kunnen pyrolyseren, zodat aan deze methode dezelfde bezwaren als aan de bepalingen voor het zuurstofverbruik kleven.

d. *De bepaling van het kooldioxydegas.*

Met de in de handel verkrijgbare, zeer gevoelige infrarood-absorptiemeet-apparaten zijn op een snelle en eenvoudige manier zeer lage kooldioxydeconcentraties te bepalen. Alle andere in de literatuur genoemde bepalingmethoden, zoals een coulometrische titratie [11] of een gasvolumetrische bepaling [15], voldoen in mindere mate aan de eisen dan deze instrumentele analyse, die door de belangrijkste onderzoekers is toegepast [4, 5, 6, 8, 9, 10].

6. Samenvatting en conclusies

Behalve de kennis van de concentraties aan anorganische bestanddelen in water is ook de kennis van de concentratie aan organische stof in water van het grootste belang. Aan een bepaling voor de orga-

nische stof moeten een aantal eisen worden gesteld ten aanzien van de gevoeligheid, nauwkeurigheid, reproduceerbaarheid en de wijze van uitvoering. De tot nu toe algemeen gebruikelijke methoden voor de bepaling van de organische stof in water voldoen slechts gedeeltelijk aan de eisen. Deze bepalingen berusten op de meting van het biochemisch of chemisch zuurstofverbruik.

Het belangrijkste bezwaar tegen deze bepalingen is gelegen in het feit, dat een onnauwkeurige maat voor de hoeveelheid organische stof in water wordt verkregen. Het zuurstofverbruik per gewichtseenheid organische stof is sterk afhankelijk van de aard van de stof en bovendien is uit verschillende onderzoeken bekend, dat bij de oxydatie van diverse organische stoffen slechts een gedeelte van het maximale zuurstofverbruik kan worden gemeten. Een bepaling van het organische koolstofgehalte van water kan een nauwkeuriger informatie verschaffen over de organische stof in water. Van de belangrijkste in de literatuur voorkomende bepalingmethoden voor het organisch koolstofgehalte wordt een overzicht in tabelvorm gegeven. In de verschillende uitvoeringen van de organische koolstofbepaling komen achtereenvolgens de fasen voor van de monster voorbereiding, de monsterintroductie, de oxydatie en de analyse van het kooldioxide. De oxydatie kan in de gas- of in de vloeibare gasfase worden uitgevoerd. Bij de katalytische oxydatie in de gasfase bij temperaturen van 800—900° C kan een volledige oxydatie van vrijwel alle organische stoffen worden verwacht.

Van alle vermelde bepalingmethoden voor het organische koolstofgehalte in water beantwoorden twee methoden het beste aan de gestelde eisen, namelijk de methode van Montgomery/Thom [8] en van Van Hall c.s. [4, 5, 6]. De methode van Montgomery/Thom is voldoende nauwkeurig, reproduceerbaar en gevoelig, maar de uitvoering is bewerkelijk en tijdrovend (1—3 uur). De bepalingmethode van Van Hall c.s., waarvoor reeds pasklare apparatuur in de handel verkrijgbaar is, is snel en eenvoudig, maar de gevoeligheid is voor de drinkwateranalyse nog niet bevredigend. Er is echter zeer recent door ir. A. P. Meijers aan de Technische Hogeschool te Delft een concentreringstechniek door middel van het zogenaamde uitvriezen ontwikkeld, waaraan niet zoals aan de tot nu toe gebruikelijke technieken de bezwaren van stofverlies kleven [25]. Bij monsters water met lage organische koolstofgehalten kan dus voorafgaande aan de bepaling volgens Van Hall c.s. een concentrering door middel van uitvriezing plaatshebben.

Het verdere onderzoek bij de Duinwaterleiding van 's-Gravenhage naar een geschikte bepaling voor het organisch koolstofgehalte zal zich verder op deze methode richten.

Literatuurlijst

1. Aanbevelingen van de Vereniging van Exploitanten van Waterleidingbedrijven in Nederland ter zake van het bepaalde in artikel 4, lid 2, van de Waterleidingwet 1960, 5a, 1, 2, e.v.
2. *Standard Methods for the examination of Water and Waste water*, 12e druk (1966). American Public Health Association Inc., 415.
3. *Untersuchungen über die Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfes von Wasser und Abwasser*, Diss. Hochmüller, K., 1960, T.H. Karlsruhe.
4. Anal. Chem. 35 (1963) 3, 315-319. van Hall, C. E., Safranko, J. and Stenger, V. A., *Rapid Combustion Method for the determination of Organic Substances in Aqueous Solutions*.
5. Anal. Chem. 39 (1967) 503-507. van Hall, C. E., Stenger, V. A., *An Instrumental Method for Rapid Determination of Carbonate and Total Carbon in Solutions*.
6. Second Draft of Final Report, Phase I, Dow Total Carbon Determination Apparatus (1963) van Hall, C. E., Stenger, V. A.
7. R. and D. Report no. 239, febr. 1967, Office of Saline Water. *Methods for the Determination of Trace Organic Materials in Water*.
8. The Analyst 87 (1962) 689. Montgomery, H. A. C., Thom, N. S. *The Determination of low concentrations of organic carbon in water*.
9. Limnology and Oceanography 6 (1961). Wilson, R. F. *Measurement of organic carbon in sea water*.
10. Limnology and Oceanography 9 (1964) I, 138. Menzel, D. W., Vaccaro, R. F. *The measurement of dissolved organic and particulate carbon in sea water*.
11. Neth. J. Sea Res. 1 (1961) 1-148. Duursma, E. K. *Dissolved Organic Carbon, Nitrogen and Phosphorus in the sea*.
12. Kieler Meeresforschungen 10 (1954) 26. Kay, H. *Eine Mikromethode zur chemischen Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs im Meerwasser*.
13. The Analyst 79 (1954) 30. Archer, E. E. *A Semi-micro Wet Combustion Method for the Determination of Carbon*.
14. Mikro chimica acta (1955) 176. Forsblad, I. *Eine Mikromethode zur Bestimmung von organisch gebundenen Kohlenstoff in Seewasser*.
15. 19th Annual Industrial Waste Conference, Purdue University, May, 1964, Larson T. E., Sollo, F. W., Gruner, B. J. *The Determination of Organic Carbon in Water*.
16. Doklady Akademni Nauk USSR 73 (1950). Datzko, V. G. en V. E.
17. Chem. Technik 14 (1962) 33. Leibnitz, B., Behrens, U., Koll, H., Richter, H. *Zur chemischen Bestimmung der gelösten organischen Substanz in Abwasser unter besonderer Berücksichtigung der Peroxydisulfatmethode*.
18. J. Biol. Chem. 136 (1940) 509. v. Slyke, D. D., Folch, J. *Manometric Carbon Determination*.
19. J. Biol. Chem. 191 (1951) 299. v. Slyke, D. D., Plazin, J., Weisinger, J. R. *Reagents for the van Slyke/Folch Wet Carbon Combustion*.
20. H₂O, 1 (1968) 15, 324. Putto, G. W. *Kwaliteitseisen voor drinkwater uit oppervlaktewater*.
21. *Proceedings of an Symposium on Chemical Environment in the Aquatic Habitat*, 1966, Amsterdam/Nieuwersluis 150, Szekielida, K. H.
22. Z.f. Anal. Chem. 181 (1961) 106. Gorbach S. en Ehrenberger F.
23. Diss. Meijers, A. P. (1969). (Verschijnt binnenkort).
24. Water Research (1968) vol. 2, 233-241. Lysyj, I., Nelson, K. H., Newton, P. R. *Determination of the organic content of natural waters by a rapid method*.
25. H₂O, 2 (1969) 15, 354. Meijers, A. P. *Concentreren met behulp van uitvriezen*.