

## SUMMARY

**Standardization of chemical water analyses in the Netherlands**

The state of the standardization of the chemical and physical analyses of water in the USA, Western Germany and the Netherlands is compared. A critical survey of the Dutch standardization learns that several methods are old-fashioned. Particular attention is paid to the principles of colorimetry and spectrophotometry, to gravimetric determinations, to the checking of correctness of analyses of the ions present in the water, to the misuse of values found in determinations of permanganate number, BOD, turbidity and colour, to the subjective tests on turbidity, colour and odour of waste water and to the determination of pH value, carbon dioxide and hydrogen carbonate.

## De stand van de normalisatie van het chemisch en fysisch onderzoek van water in Nederland

### 1. Normalisatie in andere landen

Hoewel de economische éénwording van Europa op het ogenblik weinig vorderingen maakt, beseft iedereen, dat de unificatie op den duur zal doorzetten en elk land bereidt zich voor op de komende situatie. Ook op het gebied van de normalisatie werpen deze gebeurtenissen hun schaduw vooruit. Er zullen steeds meer Euronormen komen en deze normen zullen een compromis zijn, waarbij vooral rekening gehouden zal worden met de normen van de drie belangrijkste landen: West-Duitsland, Engeland en Frankrijk. Van deze drie bezit West-Duitsland het grootste aantal normen en waarschijnlijk op veel gebieden de best aangepaste. De DIN-normen worden ook in andere talen uitgegeven en verschaffen West-Duitsland een economisch voordeel bij de handel met die landen, waar deze normen als standaard worden gehanteerd. Zowel Engeland als Frankrijk zijn bezig in een snel tempo de normalisatie uit te breiden en te moderniseren, waarbij in Engeland bovendien een overgang op het metrische stelsel wordt bewerkstelligd. Kleine landen zullen in het algemeen weinig invloed op de totstandkoming van Euronormen kunnen uitoefenen, tenzij hun normen op een bepaald gebied superieur zijn.

Elke normalisatie betekent echter ook een vastlegging en draagt het gevaar van verstarring in zich. Dit is in het bijzonder het geval bij een internationale normalisatie; immers zakelijke besprekingen tussen vertegenwoordigers van verschillende naties plegen uiterlijk zeer hoffelijk, maar in de kern zeer stroef te verlopen.

Hoe is nu de situatie bij de normalisatie op het gebied van de chemie van water? Hier zijn naast commerciële ook andere belangen in het spel. Stroomgebieden strekken zich uit over meer landen, zeeën liggen tussen de landen van Europa en deze natuurlijke gesteldheid maakt samenwerking bij eenheid in de normalisatie noodzakelijk. Vooral voor Nederland, gelegen aan de monding van belangrijke rivieren en grenzend aan een zee, waarin ontzaglijke hoeveelheden afval worden geloosd, is het zaak een zo actief mogelijke rol te spelen bij stroomlijning van de normalisatie op dit gebied.

Bij een nadere beschouwing zal een vergelijking met de stand van de normalisatie in de Verenigde Staten niet mogen ontbreken, daar dit land ontegenzeggelijk op dit terrein vooraanstaat. De „Standard Methods” [1] hebben hun twaalfde druk al gehaald. De nieuwe en geheel herziene druk verschijnt telkens na vijf jaar, terwijl eventuele aanvullingen gedurende die periode in het tijdschrift van de American Water Works Association worden opgenomen. De laatste druk telt ongeveer 750 bladzijden en omvat zowel voorschriften voor drinkwater als voor afvalwater, terwijl een harmonisatie met de normen voor industrieel water van

de American Society for Testing Materials [2] is verwezenlijkt. Het is dan ook geen wonder, dat deze normen ook in verschillende staten van Zuid-Amerika geldig zijn verklaard en dat zij algemeen in wetenschappelijke publicaties, ook van Europeanen, gehanteerd worden, tenzij de auteur een in eigen laboratorium of land uitgewerkte methode voor de analyse van een bepaald bestanddeel preferereert.

In Europa zijn de Duitse normen het meest toonaangevend. De derde druk van de „Deutsche Einheitsverfahren” [3] verschijnt in losbladige vorm en tot nu toe zijn vier „Lieferungen” verschenen, 1 en 2 in 1961, 3 in 1963 en 4 in 1966. Het gevaar van een losbladige uitgave komt hier aan het licht, want er zijn weliswaar 73 analyses opgenomen, maar de uitgave is nog steeds niet volledig, zoals uit het ontbreken van getallen in de systematische nummering blijkt. Naast deze verzameling voor drinkwater en afvalwater bestaan voorschriften voor de analyse van ketelwater, „Analysenverfahren für den Kraftwerkbetrieb” [4], die in 1962 voor de eerste maal afzonderlijk verscheen, maar daarvoor al in vijf drukken van de „Richtlinien für die Aufbereitung von Kesselspeisewasser und Kühlwasser” als onderdeel waren opgenomen. Er is een nauwe samenwerking geweest bij het ontstaan van „Einheitsverfahren” en „Analyseverfahren”, daar de hoofdsamensteller voor de verzameling ketelwateranalyses tevens voorzitter was van de commissie ketelvoedingswater bij de „Einheitsverfahren”.

Het heeft weinig zin de stand van de normalisatie in nog meer landen na te gaan, daar een vergelijking van Nederland met de Verenigde Staten en Duitsland maatgevend moet zijn. Wel moeten nog genoemd worden de voorschriften van de World Health Organization in de International Standards for Drinking Water [5]. De 32 analyses, die hierin zijn vermeld, zijn echter vrijwel identiek met de overeenkomstige voorschriften uit de 11de druk van de „Standard Methods”.

### 2. Normalisatie in Nederland

In Nederland is de normalisatie van analysevoorschriften voor drinkwater begonnen in 1943. Achtereenvolgens zijn twee boekjes (1948, 1950) en een derde bundel (1958) als voorlopige normen verschenen met totaal 34 bepalingen. Het Waterleidingbesluit van 1960, behorende bij de Waterleidingwet van 1957, bevat in bijlage A en B bacteriologische resp. fysische en chemische voorschriften, de laatste 37 in getal [6]. Sinds 1965 verschijnen definitieve normen in een losbladige bundel, eventueel na daaraan voorafgaande ontwerpen [7]. Op het ogenblik zijn 46 bepalingwijzen opgenomen. De meeste van deze normen zijn een uitwerking van de voorschriften uit het besluit en er wordt gestreefd naar een zo groot mogelijke overeenstemming daarmede. Hierdoor is echter tegelijkertijd een verstarring niet denkbeeldig.

Op het gebied van afvalwater is in 1963 een commissie voor het kiezen van onderzoeksmethoden samengesteld, die in 1965 begon met het publiceren van ontwerpnormen. Op het ogenblik bevat een losbladige band 9 definitieve normen [8]. Daar een lid in beide commissies, die van drinken die van afvalwater, zitting heeft, kan een onderlinge overeenstemming worden nagestreefd.

Een boekje met 6 voorschriften voor de analyse van ketelwater verscheen in 1959. Dit werd in de jaren 1963 tot 1967 vervangen en aangevuld door de uitgave van een losbladige verzameling [9] die nu 22 voorschriften bevat. Hoewel een lid van de commissie voor ketelwateronderzoek tevens deel uitmaakt van de commissie voor drinkwateronderzoek is van een harmonisatie van voorschriften weinig te merken. Het geheel van de Nederlandse normen op het gebied van water overziende moet men een in vergelijking met andere landen laat begonnen ontwikkeling constateren. In een langzaam tempo van enkele voorschriften per jaar werken de commissies aan het volledig maken van het voorschriftenpakket. Men zou dan verwachten, dat de voorschriften een verbetering t.o.v. de buitenlandse zouden bevatten. Dit blijkt echter niet het geval te zijn. Het meest sprekende komt dit tot uiting als men de literatuuropgaven bij de normen voor drinkwater onder de loupe neemt. Van de 51 literatuuropgaven zijn er 35 afkomstig uit de jaren 1909 (!) tot en met 1949, waarvan 22 uit de twintiger en dertiger jaren. Van de totaal veertig bepalingmethoden vermelden er 13 geen literatuur, 18 oude literatuur en slechts 9 nieuwe of oude tezamen met nieuwe literatuur. Het betekent dat in 31 van de 40 bepalingen aan de vrijwel altijd uitgebreide moderne literatuur geen aandacht wordt geschonken, zodat vele methoden die inmiddels onjuist zijn gebleken of door betere zijn vervangen, nog zijn gehandhaafd. Traditie en een zeker chauvinisme schijnen hier een rol te spelen. Een aantal van deze tekortkomingen zullen hieronder worden besproken.

Ook ten aanzien van het tempo, waarin de verzamelingen worden gecompleteerd, blijft veel te wensen. Zo gaf de commissie Ketelwater in een technische toelichting in 1960 te kennen de reeks te willen uitbreiden met 20 met name genoemde bepalingmethoden. In 1968 waren 4 van deze analyses in NEN 3130 opgenomen.

### 3. Colorimetrie of spectrofotometrie?

De colorimetrie met vergelijkingsoplossingen is zeer tijdrovend als twee of meer series van standaarden moeten worden bereid. De uitgiethmethode verkort de procedure, maar is principieel fout. De wet van Lambert-Beer

$$A = a b c,$$

waarin  $A$  de extinctie,  $a$  de extinctiecoëfficiënt,  $b$  de lichtweg en  $c$  de concentratie is, geldt nl. alleen voor monochromatisch licht. Dan krijgt men voor beide colorimeterglazen

$$b_1 c_1 = b_2 c_2,$$

waarin beide hoogten  $b_1$  en  $b_2$  en één van de concentraties bekend zijn. Bij wit licht wordt de totale extinctie

$$A = -\log \int_{400}^{800} 10^{-ab_1 c_1} d\lambda = -\log \int_{400}^{800} 10^{-ab_2 c_2} d\lambda$$

Dit gaat alleen over in

$$A = k a b_1 c_1 = k a b_2 c_2$$

als  $a$  voor alle golflengten constant is of als  $a$  constant is binnen een bepaald golflengtetraject en daarbuiten nul.

Dit is nu allerminst het geval. Voor de rode kleur van ijzer (III) met thiocynaat is  $a$  bij een golflengte van 480 nm  $6,3 \times 10^3$  (gramatoom<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), bij 400 en 560 nm  $2,9 \times 10^3$

en eerst bij 640 nm wordt  $a$  klein nl.  $0,26 \times 10^3$  [10]. Dit betekent, dat de fout groter wordt naarmate beide hoogten  $b_1$  en  $b_2$  meer verschillen. Daar in NEN 1056, I,1 verder geen aanwijzingen worden gegeven, zal de fout, afhankelijk van de ligging van de onbekende t.o.v. de standaardconcentraties, groot of klein zijn.

Colorimetrische methoden zijn dan ook algemeen vervangen door spectrofotometrische, waarbij met zoveel mogelijk monochromatisch licht gewerkt wordt, wat weer gepaard gaat met fotometrische detectie. Zo zijn in de vierde druk van het boek Kortüm, „Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie“, de visuele methoden van 50 tot 20 bladzijden teruggebracht op een totaal van 464 [11]. Grotere nauwkeurigheid, onafhankelijkheid van de individuele kleurwaarneming door een analist en van de verlichting in het laboratorium, mogelijkheid tot correctie bij storende kleur en troebeling van het water zijn voordelen, die ruimschoots opwegen tegen het nadeel van een kortere lichtweg. Dit nadeel kan bovendien door concentratie van het monster met behulp van extractie of door het gebruik van speciale apparatuur met grotere cuvetten worden opgeheven. Voor moeilijke bepalingen zoals fluoride blijkt de visuele methode zelfs geheel te falen [12].

### 4. Gravimetrische bepalingen

Een jaar of twintig geleden beschouwde men de gravimetrische bepaling nog wel als het fundament, dat altijd als toetssteen voor de instrumentele methoden moest dienen. Waarschijnlijk was dat al in die tijd minder juist en in de laatste jaren is deze opvatting wel volledig verlaten. De meest nauwkeurige chemische methoden voor de bepaling van atoomgewichten kunnen bij lange na niet de nauwkeurigheid bereiken van de metingen van isotoopgewichten met de massaspectrograaf. De overgang van het atoomgewichtstelsel met zuurstof = 16 als basis, dat voor fysici al jarenlang onbruikbaar was, op het stelsel met het koolstofisotoop met massa 12 als grondslag kwam een jaar of zes geleden tot stand na langdurige besprekingen tussen fysici en chemici.

De coulometrie, die het verbruik bij een titratie uitdrukt in een hoeveelheid elektrische lading, is nauwkeuriger dan de gewone titrimetrie en gravimetrie en bovendien onafhankelijk van de zuiverheid van een oertiterstof. Natuurlijk zijn er ook veel fysisch-chemische methoden, waarbij van ijking op standaardstoffen gebruik moet worden gemaakt, maar deze methoden geven goede resultaten met hoeveelheden of concentraties, waarbij de klassieke methoden uiterst onnauwkeurig worden door de invloed van allerlei storingen. Zo'n fysisch-chemische methode kan getoetst worden door bereiding en analyse van standaardmengsels met een overeenkomstige samenstelling als het watermonster, maar met bekende concentraties van de te bepalen stof. Ook kan men door toevoeging van een kleine, maar bekende hoeveelheid van de te bepalen stof aan het watermonster en analyse van deze mengsels de methode op juistheid en nauwkeurigheid controleren.

Bij onderzoek van metalen op kleine hoeveelheden verontreiniging maakt men dan ook altijd gebruik van fysisch-chemische methoden. Bij water, waarin men nog kleinere concentraties kan meten, ligt het voor de hand bijna uitsluitend van deze methoden gebruik te maken. Het doet dan ook vreemd aan in de norm voor drinkwater gravimetrische bepalingen voor natrium, kalium, de som van natrium en kalium en siliciumdioxide aan te treffen. De afzonderlijke natrium- en kaliumbepaling treft men niet aan in de voorschriften van het waterleidingbesluit en zijn overgenomen uit de oude ontwerpnormen. De natriumbepaling is een uiterst bewerkelijke en moeilijke, die in de praktijk door niemand meer wordt uitgevoerd. De hexanitritocobaltiaat methode voor kalium is een bepaling, die in hoge mate onbetrouwbaar is, daar de verhouding van natrium en kalium in het neerslag afhankelijk is van de verhouding van de beide ionconcentraties in het monster. Dit is vooral van

invloed wanneer de natriumconcentratie groot is t.o.v. de kaliumconcentratie, wat bij de meeste watersoorten het geval is. Wanneer men kalium gravimetrisch zou willen bepalen is neerslaan als kaliumtetrafenylboraat te verkiezen, maar zowel bij natrium als bij kalium zal men aan de snelle methode met de vlamfotometer de voorkeur geven. Een uiterst bewerkelijke bepaling van de som van beide ionen, die men nergens in moderne voorschriften zal aantreffen, is evenmin aanbevelenswaardig.

Siliciumdioxide is een bestanddeel van water, dat in minder reactieve vormen kan voorkomen, vormen, die zonder voorafgaande ontsluiting niet met de spectrofotometrische methoden worden aangetoond. De gravimetrische methode kan in dit geval als een controle op de volledige ontsluiting dienen. Het is dan noodzakelijk de samenstelling van het uiteindelijk verkregen neerslag na te gaan door een behandeling met waterstoffluoride toe te passen, waarbij het siliciumdioxide vervluchtigt. Het verschil in gewicht vóór en na de behandeling geeft dan het gehalte aan siliciumdioxide. De behandeling met waterstoffluoride wordt in de Nederlandse norm voor drinkwater niet, in die voor ketelwater daarentegen wel voorgeschreven.

### 5. Controles op de analyses van ionen

De controle op de bepalingen van ionen in een watermonster kan drievoudig zijn, wanneer alle ionen bij de analyse worden bepaald. In de norm voor drinkwater wordt alleen de ionenbalans toegepast, terwijl hierbij een nogal vage vuistregel betreffende het specifieke geleidingsvermogen wordt genoemd. Juister is het hier de Amerikaanse Standard Methods te volgen, waar het berekende en het gemeten specifiek geleidingsvermogen worden vergeleken. Het water wordt voor de meting zodanig verdund, dat de ionensterkte binnen bepaalde grenzen ligt, zodat de afwijkingen uit dien hoofde gering zijn.

In de derde plaats kan men de analyses door toepassing van een sterke ionenwisselaar controleren zoals beschreven in Standard Methods. Sommige van de uitkomst van een titratie van het sterke zuur, dat gevormd wordt bij het passeren van een kolom met kationenwisselaar in de waterstofvorm en het waterstofcarbonaatgehalte geeft het totale electrolytgehalte in equivalenten.

Zo'n drievoudige controle is de beste manier om een fout zo vlug mogelijk te localiseren en te corrigeren en geeft de beste mogelijkheid om juistheid en nauwkeurigheid van de ionbepalingen vast te stellen.

### 6. Vier misbruikte bepalingen

De meeste analyse-uitkomsten geven de concentratie van een bepaald bestanddeel van het water en door de bepaling van dit bestanddeel vóór en na een zuiveringsproces kan men de graad van zuivering met betrekking tot deze component te weten komen. Daarnaast zijn er een aantal analyses, waarbij geen evenredigheid en dikwijls geen kwantitatieve relatie bestaat tussen de getallen, die de uitkomst van de analyses aangeven en de hoeveelheden van een zeker bestanddeel van het water. De voornaamste van deze categorie analyses zijn het kaliumpermanganaatgetal, de biochemische zuurstofbehoefte (BOD) en de metingen van zwevende stof en kleur. De beide eerste zijn een momentopname van een oxidatieproces, dat verre van voltooid is na een kooktijd van 10 min. of een verblijftijd van 5 dagen. Elke verlenging of verkorting van deze termijnen verhoogt of verlaagt het resultaat en de curven, die in beide gevallen het verband geven tussen oxidatiegraad (als percentage van de volledige omzetting volgens de theorie) en tijd, zijn verre van gelijkvormig.

Zelfs bij verwante stoffen kan de uitkomst van de *permanganaatproef* voor stof A lager zijn dan voor stof B, terwijl het theoretisch zuurstofverbruik van stof A hoger is dan dat van stof B. Dit werd bijv. door Packham gevonden voor twee fracties uit water geïsoleerde humuszuren [14]. Hierbij werden de beide Engelse voorschriften voor de bepaling van het

permanganaatverbruik toegepast nl. een inwerkingstijd van vier uur bij kamertemperatuur en een kooktijd van een half uur. Voor huminezuur was het theoretisch verbruik (bepaald uit de elementanalyse van de droge stof) 1,35 mg zuurstof per mg stof en de beide permanganaatwaarden resp. 0,46 en 0,72 mg zuurstof per mg stof, terwijl de cijfers voor fulvinezuur waren 1,59 theoretisch en 0,25 resp. 0,39 voor de beide permanganaatmethoden. Het permanganaatverbruik blijft zelfs bij deze reactietijden ver onder het theoretische en er is geen verband met het theoretisch zuurstofverbruik. Packham bepaalde tevens het chemisch zuurstofverbruik van geconcentreerde oplossingen van humuszuren met de dichromaatmethode. In het bovenstaande geval vond hij voor huminezuur 1,33 mg zuurstof per mg stof, een waarde, die bijna gelijk is aan de theoretische en bij fulvinezuur 1,38 mg zuurstof per mg stof, dus 21 % onder de theoretische waarde. In andere gevallen lag de waarde ook bij huminezuur ongeveer 15 % onder de theoretische waarde.

Nu zijn humuszuren verreweg de belangrijkste fractie van de organische stoffen in oppervlaktewater, tenzij dit kort tevoren zeer sterk verontreinigd is met afvalwater. Zo bevat het water van de Theems ongeveer 8 mg/l humuszuren. Bovendien kan het gehalte aan humusachtige stoffen sterk variëren in de loop der seizoenen.

Het permanganaatgetal geeft niet alleen een geheel onjuist beeld van de hoeveelheid van de humuszuren, maar bovendien is de analyse op theoretische gronden geheel foutief. Een oplossing van permanganaat in water is thermodynamisch niet stabiel, maar reageert met het water, waarbij bruinsteen en zuurstof worden gevormd. Daarom werkt men bij de permanganometrische titraties haast nooit met een overmaat permanganaat en verhit men een oplossing, die permanganaat bevat, nimmer. Een neutrale oplossing van permanganaat in gedistilleerd water is weliswaar in het donker en nadat in de eerste week de titer van de oplossing is teruggelopen, vrij stabiel, maar dit geldt niet voor een zuur of basisch milieu, met verontreinigingen, die eventueel als katalysator voor de ontledingsreactie kunnen fungeren.

Deze argumenten hebben er toe geleid, dat in de Verenigde Staten de permanganaatproef sinds 1956 geheel is afgeschaft en dat in Europa de dichromaatmethode voor afvalwater meer en meer verkozen wordt. Voor oppervlaktewater, dat weinig organische stof bevat, geeft deze laatste methode een zeer hoge blanco door verontreinigingen in de gebruikte chemicaliën en ook door de ontledingsreactie met water.

Het is geen wonder, dat dergelijke in principe zeer eenvoudige oxidaties in vele gevallen falen, als men bedenkt hoe groot de verscheidenheid van organische stoffen is, die men wil bepalen: gemakkelijk en zeer moeilijk te oxideren, vluchtig en weinig vluchtig, goed en slecht oplosbaar en in dat laatste geval aanwezig in de vorm van een colloïdale oplossing of een suspensie. Hier kan alleen een organische koolstofbepaling eventueel gecombineerd met een analyse van de andere elementen uitkomst bieden. Deze analyses zijn de laatste tijd zo geperfectioneerd, dat uitvoering door weinig geoefend personeel mogelijk is en de tijdsduur bij het uitvoeren van een aantal bepalingen in serie varieert afhankelijk van de gebruikte apparatuur van enkele minuten tot een half uur.

Tegen de bepaling van het *biochemisch zuurstofverbruik* kunnen eveneens vele bezwaren worden aangevoerd. Busch [15] heeft er in een serie van publicaties op gewezen, dat het plateau, dat dikwijls in de curve optreedt en het totale biochemische zuurstofverbruik gemeten onder de omstandigheden, waarin bij de afvalwaterzuiveringsinrichting wordt gewerkt, van meer betekenis zijn dan de gewone BOD-proef. Een dergelijke simulering van het proces in de zuiveringsinrichting vindt ook plaats bij de meting van de biodegradibiliteit bijv. van detergenten. Ook maakt men meer en meer gebruik van de bepaling van de totale hoeveelheid organische koolstof.

Verder is het tegenwoordig niet meer mogelijk het zuurstofverbruik nodig voor de oxidatie van de stikstof, hetzij tot

nitraat, hetzij tot stikstofgas, buiten beschouwing te laten. Bij huishoudelijk afvalwater begint de stikstofomzetting bij de BOD-proef pas na de periode van vijf dagen, maar in het ontvangende water moet men wel degelijk met de stikstof-oxidatie van het begin af rekening houden.

Een moeilijkheid bij de bepaling van het biochemisch zuurstofverbruik is verder het tijdstip van aanvang van de proef. Bij rioolwater wordt de meting meestal begonnen als het omzettingsproces al in volle gang is, terwijl bij industrieel afvalwater juist de aanpassing van de micro-organismen de omzetting in het begin vertraagt.

Het doel van de BOD-proef is zeer uiteenlopend; soms wil men de werking van een zuiveringsinstallatie controleren, een andere maal dient de proef om afvalwater van verschillende samenstelling te vergelijken, een derde keer wil men de verontreiniging van een rivier of een stilstaand water er mee karakteriseren. Zelfs wordt de proef gebruikt om de giftige werking van industrieel afvalwater in een getal uit te drukken. Zoveel inlichtingen kan deze eenvoudige proef onmogelijk geven. Hij zal gecompleteerd en grotendeels vervangen moeten worden door een reeks van analyses: automatisch bepaalde curven van het zuurstofverbruik, metingen en bepalingen van de biomassa, van de fotosynthese en de ademhaling, van de totale organische koolstof, van de elementsamenstelling van de organische stof, van de hoeveelheden organische stikstof, ammoniak, nitriet en nitraat. Het is in dit verband aardig op te merken, dat op een limnologisch congres, waar voorschriften voor nieuwe bepalingwijzen werden besproken (Amsterdam, 1966) de opneming van de bepaling van het biochemisch zuurstofverbruik een punt van discussie uitmaakte, al werd dan uiteindelijk wel besloten tot handhaving.

De *troebelingsgraad* of turbiditeit van water kan veroorzaakt worden door organische stof, débris van organismen, micro-organismen zelf, maar ook door anorganische bestanddelen zoals klei. De deeltjes zullen verschillende afmetingen bezitten, bij kleisuspensies is de diameter van de deeltjes in de grootte-orde van  $\mu\text{m}$ , daar grotere deeltjes vrij snel bezinken. Deeltjes uit organische bestanddelen opgebouwd en ook vlokken van anorganische stof, die veel water bevatten, zullen minder snel bezinken en dan kunnen deeltjes met grotere diameter in het water voorkomen.

De troebelingsgraad wordt gemeten door na te gaan hoeveel van het invallend licht geabsorbeerd en verstrooid wordt, hetzij door met het oog of met een toestel de hoeveelheid doorvallend licht te meten, hetzij door de afstand te bepalen, waarbij een gestandaardiseerde lichtbron juist niet meer t.o.v. de achtergrond is te onderscheiden. De uitkomsten zijn sterk afhankelijk van de gebruikte methode [16, 17, 18]. Meestal vergelijkt men de troebeling met standaard-suspensies van kaolien, kiezelgoer, montmorilloniet e.d. Packham [19] heeft er op gewezen, dat de turbiditeit van de standaard afhankelijk is van de deeltjesgrootte, de zwellingstijd van de klei en de pH. Verder is de klei hygroscopisch, zodat het kleigehalte van de verkregen suspensie door indamping, droging en weging moet worden bepaald. Maar zelfs dan levert de turbiditeit weinig gegevens, want de lichtverstrooiing is sterk afhankelijk van de grootte van de deeltjes en om iets te kunnen zeggen over het aantal deeltjes of de totale massa per volume-eenheid moet aan vele voorwaarden worden voldaan. De suspensie moet verdund zijn, zodat de intensiteit van het tweemaal verstrooide licht te verwaarlozen is, het licht moet monochromatisch zijn en de deeltjes moeten afmetingen in de zelfde grootte-orde bezitten en van gelijke samenstelling zijn [20].

Aan de beide laatste voorwaarden voldoet een suspensie in water nooit. Syrotinski [21] heeft de troebelingsgraad bepaald en het aantal deeltjes van organische en anorganische aard afzonderlijk geteld bij een aantal watermonsters. Er bleek geen enkel verband te zijn en zelfs van enige paralleliteit in de uitkomsten was geen sprake. Men kan alleen zeggen, dat troebel water deeltjes zal bevatten.

Aan het uiterlijk van het afgeleverde product van een waterleidingbedrijf zal men een bepaalde eis willen stellen. Om zo'n eis vast te leggen kan men een of andere bepalingwijze van de troebelingsgraad gebruiken. Maar de bepaling is zeker niet geschikt om de bereikte graad van zuivering te controleren.

De *kleur* van water geeft evenmin enige aanwijzing omtrent de graad van verontreiniging. Het zijn de humuszuren, die de kleur aan oppervlaktewater geven. Het blijkt echter, dat absorptie aan het licht nauwelijks plaats vindt, maar dat verstrooiing aan de colloïdale humusdeeltjes de gele, soms wat roodachtige kleur geeft. Deze verstrooiing is sterk afhankelijk van de grootte van de deeltjes en van de golflengte van het licht. De korte golven worden sterker verstrooid dan de lange en een spectrum van het in rechte lijn doorgelaten licht vertoont een met afnemende golflengte steeds geringere intensiteit in het ultraviolette deel van het spectrum. Maar evenmin als men uit de intensiteit van het blauw van de hemel of het rood van de ondergaande zon veel kan afleiden omtrent het aantal lichtmoleculen, evenmin staat de kleur van het water in een eenvoudige relatie met de hoeveelheid humuszuren. Zo is de kleur o.a. ook sterk afhankelijk van het pH en het ijzergehalte [22, 23, 24, 25].

De uitkomsten van deze vier bepalingen kunnen niet dienen om een bepaald water te karakteriseren, evenmin als toetssteen voor de graad van zuivering en nog minder als grondslag voor het ontwerpen van een installatie. Men kan eisen stellen aan het product wat betreft troebeling en kleur. Verder hebben deze vier bepalingen slechts betekenis als een plotselinge afwijking in een reeks van waarden wordt gevonden. Men moet en kan ze tegenwoordig aanvullen met andere en betere bepalingen zoals totale organische koolstof, elementanalyse, adsorptie aan actieve kool gevolgd door extractie met chloroform, biodegradibiliteit, humuszuurgehalte en bepaling van andere groepen organische verbindingen.

#### 7. Organoleptische bepalingen bij de afvalwaterzuivering

De genormaliseerde onderzoeksmethoden voor afvalwater (NEN 3235) openen met visuele bepalingen van de troebeling (vijf categorieën helder, zwak opalescent, opalescent, zwak troebel, troebel), de kleur (aanduidingen zoals geelgroen, zwak geel) en de reuk (bijv. zwak naar fenol). Op andere terreinen zijn zulke methoden verlaten: de dokter kijkt niet meer naar kleur en helderheid van de urine, de zeepzieder ziet niet meer aan het uiterlijk van een monster of de zeepvorming voldoende is gevorderd, want het proces gaat continu en de legendarische figuur, die aan de kleur van de vlam boven een bessemerpeper kon zien, wanneer het proces van de staalvorming was beëindigd, is in de moderne oxystaalafabriek vervangen door apparatuur, die honderdduizenden gulden kost.

Ook bij de afvalwaterzuivering kan men niet meer uitgaan van de waarneming van één vertrouwde kracht. Meer vakantie, meer vrije tijd, meer verzuim en meer wisseling van positie maken deze zeer subjectieve beoordelingen onmogelijk. Een kippenlachterij, die op bepaalde ogenblikken het afvalwater rood kleurt of een pottenbakkerij, die het afvalwater van een kleine installatie plotseling troebel maakt, geven snelle wijzigingen en zouden periodieke, proportionele monsterneming vereisen. Maar wat voor invloed op de bedrijfsvoering heeft een verandering van kleur van zwak geel naar zwak groengeel, een verandering van de troebeling van zwak troebel naar opalescent, een verandering van de reuk van zwak naar fenol tot zwak naar jodoform? Is het niet zo dat de kleur, troebeling en reuk dagelijks worden ingevuld op een staat, die niemand meer bekijkt en die ten hoogste aan één mens het besef geeft, dat hij nuttig werk doet? Het influent en het effluent ook van een eenvoudige installatie moeten frequent met meer objectieve methoden gecontroleerd worden, anders loopt men de kans, dat de zuivering gedurende lange perioden verre van optimaal is.

## 8. De pH en het stelsel kooldioxide — waterstofcarbonaat — carbonaat

In het drinkwaterbesluit wordt gesproken over een ionometer en in de norm voor drinkwater over een elektronische potentiaalmeter als toestel om de pH te meten. Het eerste is een volkomen onbegrijpelijke aanduiding, het tweede is taalkundig juist, maar de algemeen geaccepteerde term pH-meter is exakter voor een instrument, waar in de eerste plaats een schaalverdeling in pH-eenheden op is aangebracht. Volgens het drinkwaterbesluit moet het toestel nauwkeurig zijn op ten minste 0,05, volgens de drinkwaternorm tot op 0,01, maar er wordt afgerond tot op 0,05. De ontwerpnorm voor ketelwater eist een verschil tussen twee opeenvolgende waarnemingen van minder dan 0,02 eenheden en verlangt dat de pH opgegeven wordt afgerond op 0,1. Het is de vraag, wat met al deze waarden wordt bedoeld. Voor een gewone pH-meter voor het laboratorium geven de fabrikanten op een gevoeligheid van 0,01, een herhaalbaarheid van 0,02 en een juistheid van 0,04 tot 0,1.

De bepaling moet uitgevoerd worden volgens de aanwijzingen, die bij het toestel zijn verstrekt. Geen woord wordt geroept over voorzorgen om kooldioxideverlies te voorkomen, over het suspensie-effect, over de invloed van activiteiten. Alleen het ontwerp voor de ketelwaternorm geeft vier ijkoplossingen, maar tegen de combinatie van borax (met kristalwater) en zoutzuur voor pH 8 zijn bezwaren aan te voeren en deze ijkoplossing komt dan ook niet voor bij die van het National Bureau of Standards in de Verenigde Staten [26]. Beter is de fosfaatbuffer bereid uit waterrijke fosfaten.

Het zal altijd wenselijk zijn de bepalingen van kooldioxide, waterstofcarbonaat en de pH onderling te vergelijken. De pH-berekening zoals voorgeschreven in NEN 1056, II, 6 met de daar gegeven grafische voorstelling is niet meer bij de tijd. Bij de constante is geen temperatuur opgegeven en activiteitscoëfficiënten worden niet in aanmerking genomen, hoewel Langelier [27] dit al in 1936 bij soortgelijke berekeningen deed. Het gebruik van electrochemische milli-equivalenten per liter voor kooldioxide en waterstofcarbonaat is zeer verwarrend, in de eerste plaats, omdat de evenwichtsformules altijd worden gebruikt met mol per liter als concentratie-eenheid. Verder verschillen de electrochemische equivalenten voor kooldioxide en natriumcarbonaat weer van de acidimetrische bij de titratie en zij worden toch bij deze zuur-base titratie gebruikt. De toepassing van molariteiten als eenheid zoals in de ketelwaternorm verdient dan ook de voorkeur.

De titratie van kooldioxide is één van de moeilijkste uit de waterchemie. Het eindpunt met fenolftaleïne is moeilijk waar te nemen, vooral in enigszins gekleurd water, daarom wordt de concentratie van de indicator dikwijls nogal groot genomen. In de drinkwaternorm schrijft men voor, dat 0,4 ml van een fenolftaleïne-oplossing die 10 g/l bevat, moet worden toegevoegd. Er is dan 4 mg of 0,012 meq aanwezig, waarvan voor de eerste waarneming van het rose ongeveer 10 % of 0,0012 meq zal zijn omgezet. Kooldioxide is soms in zeer kleine hoeveelheid in het monster aanwezig en gehalten van 2 mg/l zijn geen uitzondering. Dat betekent, dat in een monster van 100 ml 0,2 mg of ongeveer 0,005 (acidimetrische) meq aanwezig is, zodat de titratiefout veroorzaakt door de grote hoeveelheid indicator 25 % bedraagt. Bovendien is de fout bij deze eenkleurige indicator zeer afhankelijk van het moment, waarop de kleuromslag wordt waargenomen. Bij ongekleurd water kan de kleuromslag waargenomen worden bij een pH, die een eenheid lager ligt, zodat de uitkomst van de titratie dan geheel onbetrouwbaar wordt.

In monsters met een laag kooldioxidegehalte kan meer waarde worden toegekend aan de pH-bepaling. Een titratie tot de theoretische pH-waarde met behulp van een pH-meter vertoont minder storing door de kleur van het water en geeft uiteraard geen indicatorfout.

Ook de bepalingen van waterstofcarbonaat en van p- en m-

getallen kunnen beter worden uitgevoerd met een pH-meter. Bij de titraties van waterstofcarbonaat en voor het m-getal is de pH van het equivalentiepunt afhankelijk van de kooldioxideconcentratie, die dan aanwezig is. Wil men in bepaalde gevallen toch indicatoren gebruiken dan verdient het aanbeveling de eenkleurige indicator fenolftaleïne te vervangen door de tweekleurige thymolblauw en de vooral bij kunstlicht moeilijk waarneembare omslag van methyloranje te verbeteren door toevoeging van een tweede indicator of een kleurstof.

## 9. Conclusie

Het bovenstaande is slechts een bloemlezing, waarin een aantal belangrijke aspecten van de normalisatie van de analysemethoden van water kritisch worden bekeken. Elk land heeft de normen, die het verdient. Ook in de Amerikaanse normen zijn wel zwakke punten aan te wijzen, maar men schroomt niet er elke vijf jaar het mes in te zetten, te schrappen, te herzien en uit te breiden.

Zo is de methyleenblauwproef voor afvalwater in de uitgave van 1965 geschrapt. In Nederland werd twee jaar later de methode genormaliseerd met als argumenten, dat de proef door een ongeschoolde kracht kan worden uitgevoerd en dat hij in een aantal gemeenteverordeningen is vermeld. Hiermee spant men dan het paard achter de wagen, want de proef in onbetrouwbaar, normalisatie kan dit niet verbeteren en het effect van de zuivering, dat op grond van deze proef wordt bepaald, zal in veel gevallen ten onrechte als goed worden beschouwd. De normalisatie heeft tot gevolg, dat de proef in nieuwe verordeningen verschijnt en in lengte van dagen niet meer afgeschafte kan worden.

Helaas is zo'n gang van zaken, waarbij men tracht met alle belangen rekening te houden, maar daardoor juist verbetering tegenhoudt, een kenmerk van veel werk in commissies. De vooruitgang op het gebied van de analytische chemie is de laatste 15 jaar voortdurend sneller gegaan en het wordt steeds moeilijker met de normalisatie bij de tijd te blijven. Het is voor drie grote commissies met 10 of meer leden, allen met een drukke werkkring, vrijwel ondoenlijk deze evolutie in het vereiste tempo te volgen. Nodig is een nieuwe wijze van werken, waarbij twee of drie mensen analysemethoden uit buitenlandse normen en de moderne literatuur selecteren. Dan is het mogelijk Nederland in drie maanden tijd een volledig normenpakket op het gebied van water te geven. Natuurlijk zullen er ook dan enkele minder geslaagde voorschriften tussen schuilen, maar een correctie na vijf jaar of op een ander tijdstip is juist als in Amerika te verzevenlijken.

Een dergelijk normenpakket, en dan zeker nog uitgebreid met speciale methoden, kan tevens een goede verrichtingsvorm voor de vele onderzoeken, die nog verricht moeten worden om te zorgen, dat de honderden miljoenen, nodig voor nieuwe werken op de meest efficiënte wijze worden besteed.

## Literatuur

1. *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, Am. Public Health Ass., New York, 12th edition, 1965, 769 p.
2. *Manual on Industrial Water and Industrial Waste Water*, Am. Soc. for Testing Materials, Philadelphia, 2nd edition, 1966 printing, 987 p.
3. *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung*, Verlag Chemie, Weinheim, 3e Auflage, 1961-1966.
4. *Analysenverfahren für den Kraftwerksbetrieb*, Vulkan Verlag Essen, 1962, 707 S.
5. *International Standards for Drinking-Water*, World Health Organization, Geneva, 1963, 206 p.
6. *Grondwaterwet Waterleidingbedrijven en Waterleidingwet*, Tjeenk Willink, Zwolle, 1ste Aanvulling 1960.
7. *Onderzoek van Drinkwater*, NEN 1056, Ned. Normalisatie-Instituut, Rijswijk, 1965-1967.
8. *Onderzoekingsmethoden van Afvalwater*, NEN 3235, Ned. Normalisatie-Instituut, Rijswijk, 1967.

9. *Analyse van Water in het Ketelbedrijf*, NEN 3130, Ned. Normalisatie-Instituut, Rijswijk, 1964-1967.
10. IUPAC, *Tables of Spectrophotometric Absorption Data*, Butterworths, London, 1963, p. 244.
11. Kortüm, G., *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie*, 4e Auflage, Springer, Berlin, 1962.
12. Werkgroep Fluoridering, *Bedrijfservaringen met Fluoridering*, H<sub>2</sub>O 1968, (1), nr. 6, 136-138.
13. Standard Methods (verg. 1) p. 38.
14. Packham, R. F., *Studies of Organic Colour in Natural Water*, Proc. Soc. Water Treatm. Examin. 1964, 13, 316-334.
15. Busch, A. W., *BOD Progression in Soluble Substrates*, Sew. Industr. Wastes 1958, 30, 1336-1349.  
Busch, A. W., *Energy, Total Carbon and Oxygen Demand*, Proc. 20th Industr. Waste Conf., Purdue University, Lafayette Ind., 1965, 457-469.
16. Hoather, R. C., *Different Methods for Measurement of Turbidity*, Proc. Soc. Water Treatm. Examin. 1964, 13, 89-91.
17. Baalsrud, K., en Hendriksen, A., *Measurement of Suspended Matter in Stream Water*, J. Am. Water Works Ass. 1964, 56 (9), 1194-1200.
18. Eden, G. E., *The Measurement of Turbidity in Water*, Proc. Soc. Water Treatm. Examin. 1965, 14, 227-244.
19. Packham, R. F., *The Preparation of Turbidity Standards*, Proc. Soc. Water Treatm. Examin. 1962, 11, 64-65.
20. Maron, S. H. e.a., *Determination of Latex Particle Size by Light Scattering*, J. Colloid Sc. 1963, 18, 107-118, 199-207, 391-399, 476-482, 733-743.
21. Syrotinski, S., *Experiences with Diatomite Filtration in New York State*, J. Am. Water Works Ass. 1967, 59 (7), 867-877.
22. Singley, J. E., Harris, R. H. en Maulding, J. S., *Corrections of Color Measurements to Standard Conditions*, J. Am. Water Works Ass. 1966, 58 (4), 455-457.
23. Christman R. F. en Ghasseni, M., *Chemical Nature of Organic Color*, J. Am. Water Works Ass. 1966, 58 (6), 723-741.
24. Shapiro, J., *Yellow Organic Acids of Lake Water* in H. L. Golterman en R. S. Clymo, *Chemical Environment in the Aquatic Habitat*, Proc. I.B.P. Symp. Amsterdam '66, Noord-holl. Uitg. Mij., Amsterdam, p. 202-218.
25. Research Committee on Color Problems, *Report for 1966*, J. Am. Water Works Ass. 1967, 59 (8), 1023-1035.
26. Bates, R. G., *Revised Standard Values for pH Measurements from 0 to 95° C*, J. Research Nat. Bur. Stand. 1962, 66A (2), 179-184.
27. Langelier, W. F., *The Analytical Control of Anti-Corrosion Water Treatment*, J. Am. Water Works Ass. 1936, 28, 1500-1521.