

Isolatie- en scheidingstechnieken

Inleiding gehouden tijdens het op 28 november 1978 door KIWA en VWN georganiseerde colloquium over Methodenontwikkeling ten behoeve van waterkwaliteitsmeting.

voorfiltraat is vermoedelijk een gevolg van een foutieve bepaling.

Samenvatting en conclusies

Samenvattend kan worden gesteld dat nu een methode beschikbaar is om het AOC-gehalte van water te meten. Het is mogelijk om met deze methode te bepalen welk effect een waterbehandelingsproces op het AOC-gehalte heeft. Van verschillende processen is dit effect reeds duidelijk aangetoond.

Gebruikmaking van de nu beschikbare kennis en de ontwikkelde methode dient te leiden tot een optimalisering van het zuiveringsproces, zodanig dat het optreden van nagroei in de toekomst kan worden voorkómen.

Er moet echter op worden gewezen dat op dit moment nog niet voldoende kennis aanwezig is om aan te geven beneden welk AOC-gehalte van drinkwater nagenoeg geen nagroei meer kan optreden. Ook is nog onduidelijk op welke wijze het AOC-verwijderend vermogen van het zuiveringsstelsel kan worden geoptimaliseerd. Op deze beide punten richt zich momenteel een deel van het door de KIWA-projectgroep Microbiologie uitgevoerde speurwerk.

Dankbetuiging

De auteur is dank verschuldigd aan de heer A. Visser, thans werkzaam bij de Duinwaterleiding van 's-Gravenhage, voor de voortreffelijke wijze waarop deze aan het onderzoek heeft meegewerkt.

Literatuur

- Burman, N. P. and Jennifer, S. Colbourne 1977. *Techniques for the assessment of growth of micro-organisms on plumbing materials used in contact with potable water supplies*. J. Appl. Bact. 43: 137-144.
- Buydens, R. 1972. *La reviviscence microbienne dans les eaux et, particulièrement, dans les eaux ozonées*. Tribune du Cebedeau, 338: 3-9.
- Kooij, D. van der, and Zoeteman, B. C. J. 1978. *Waterquality in distribution systems*. Special Subject 5. Congress-papers of the 12th International Water Supply Association, October, 1978, Kyoto, Japan.
- Kruithof, J. C. 1978. *Zuivering van Rijnwater met behulp van coagulatie en ozonisatie*. Dissertatie, Meppel.
- Snoek, O. I. 1970. *Enige chemische en bacteriologische aspecten van de toepassing van ozon bij de waterzuivering*. H₂O, 3: 108-110.
- Stanier, R. Y., Palleroni, N. J. and Douderoff, M. 1966. *The aerobic pseudomonads: a taxonomic study*. J. Gen. Microbiol. 43: 159-271.
- Stalder, K. und Klosterkötter, W. 1976. *Untersuchungen zur Wiederverkeimung von Trinkwasser nach Ozonbehandlung*. Zbl. Bakt. Hyg., I Abt. Orig. B161, 474-481.

Inleiding

Gedurende een aantal jaren is bij diverse instituten en laboratoria onderzoek gedaan naar organische microverontreinigingen in water.

Veel verbindingen werden aangetoond en bleken uit hygiënische en esthetische overwegingen van groot belang.

De verscheidenheid en het aantal van de organische stoffen in water zijn echter zodanig groot dat de behoefte ontstaat begrenzings aan te geven. Het is niet uitvoerbaar door analyse van individuele



A. NOORDSIJ
KIWA NV

componenten een totaalbeeld te vormen van het organisch pakket omdat:

- het aantal stoffen niet bij benadering is vast te stellen;
- de samenstelling van het pakket voortdurend verandert.

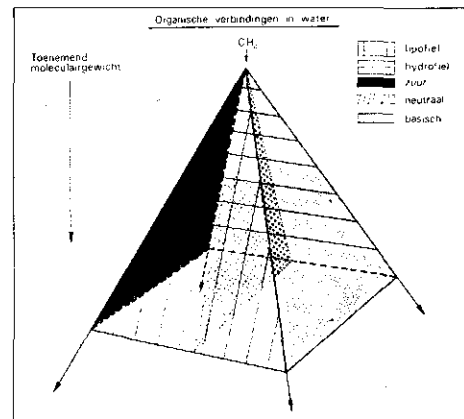
Bovendien, de kosten van een dergelijk 'oeverloos' analyseprogramma zouden de perken te buiten gaan.

Een poging tot rubricering van het organisch pakket is gedaan door de introductie van de somparameteranalyse. Het TOCl (totaal organisch gebonden chloor)-getal is een goed bruikbare parameter, vooral wanneer deze gehanteerd wordt als monitor voor een routinematige waterkwaliteitscontrole. Aangezien echter deze parameter geen éénduidige informatie verschaft over giftigheid of smaakbeïnvloeding, is identificatie van de aan de TOCl-waarde bijdragende componenten een vereiste. Dit geldt in meerdere mate voor parameters zoals TON, TOP of TOS, aangezien de groepen van verbindingen die hiermede worden geanalyseerd zowel van natuurlijke als van industriële herkomst kunnen zijn. Behalve deze rubricering op basis van een specifiek element kan ook op grond van fysisch-chemische eigenschappen een indeling van het organisch pakket gemaakt worden.

Het fysisch-chemisch gedrag in relatie tot het medium water is daarbij het uitgangspunt, en wordt vooral bepaald door:

1. het moleculair gewicht;
2. het lipofiel-hydrofiel karakter;
3. het zuur-basisch karakter.

Met behulp van deze drie gegevens kan een ruimtelijke afbeelding geconstrueerd worden in de vorm van een pyramide, waarbinnen



Afb. 1 - Organische verbindingen in water.

het volledige organische stoffenpakket in water bevat is (afb. 1). De top van de pyramide wordt gevormd door methaan, de zijvlakken door verbindingen die volledig lipofiel, hydrofiel, zuur of basisch zijn, terwijl daarbinnen alle overgangsvormen aanwezig zijn.

Met het toenemen van het moleculair gewicht, neemt ook het aantal mogelijke verbindingen toe. Het grondvlak van de pyramide is moeilijk te definiëren. De watertemperatuur zal bijv. van grote invloed zijn op de oplosbaarheid van organische stoffen.

Ieder organisch molecuul kan gedacht worden te bestaan uit een lipofiel en een hydrofiel deel, waarbij de grootte van beide delen kan variëren van nul tot maximaal. Het lipofiele (L) deel voelt zich aangetrokken via van de Waalskrachten tot niet-water, zoals organische stoffen, maar ook glaswerk. Het hydrofiel (H) deel van een molecuul wordt bepaald door wateraan-trekkende functionele groepen die O, N of S bevatten en die ageren via waterstofbrugvorming en ionenwisseling. Bij een volledig hydrofiel verbinding omvat de H-sfeer het gehele molecuul waardoor het L-deel niet meer lipofiel kan ageren.

Een aantal verbindingen vertoont een duidelijke dubbelfunctie: detergents, zoals alkylbenzeensulfonaat, hebben zowel een actief lipofiel als een actief hydrofiel deel.

Aminozuren zijn in de vorm van Zwitterionen in water aanwezig. Alleen bij hoge of lage pH kan een aminozuur respectievelijk als base of als zuur beschouwd worden. Lipofiele verbindingen zullen in het dierlijk organisme accumulerende eigenschappen hebben. Evenwel moet niet vergeten worden dat sommige hydrofiel verbindingen door het dierlijk organisme omgezet kunnen worden tot lipofiele.

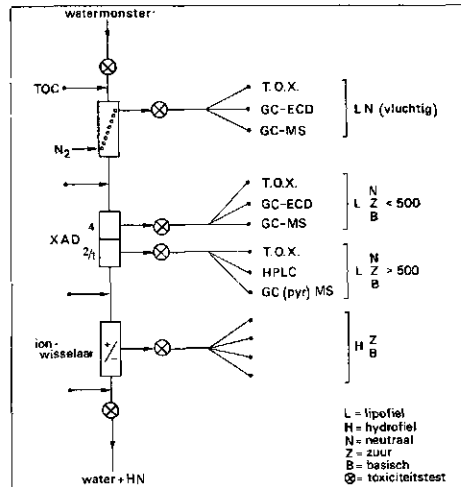
Een voorbeeld hiervan zijn de in hydrochloride-vorm aanwezige amine's, die weliswaar de maag als hydrofiel passeren, maar vervolgens in het alkalische darm-

kanaal basisch en dientengevolge lipofiel gemaakt worden. De medicus maakt van dit verschijnsel dankbaar gebruik voor het toedienen van bepaalde geneesmiddelen. Aan de hand van deze rubricering kan nagegaan worden welke analysetechnieken er zijn of wellicht bedacht moeten worden om iedere rubriek te kunnen meten. Door optellen van alle resultaten van de diverse rubrieken, kan een totaalbeeld gevormd worden.

Zo eenvoudig als het gezegd wordt zal echter deze theorie in de praktijk niet te realiseren zijn. Dit plan kan evenwel als uitgangspunt zeer nuttig zijn om bijsturen en inventariseren van het onderzoekprogramma mogelijk te maken. Is het analyseren van individuele componenten een steeds verder voortgaan zonder dichter bij het einddoel te komen, analyse volgens bovengeschetst plan maakt invulling van het model mogelijk waardoor een steeds groter deel binnen het bereik komt, en een steeds kleiner deel op exploratie wacht.

Isolatie van organische verbindingen (afb. 2)

De vluchtige lipofiele verbindingen zullen door uitblazen met stikstofgas uit het water verwijderd, en vervolgens aan een geschikt adsorbent gebonden kunnen worden. De overige lipofiele verbindingen kunnen door vloeistofextractie of adsorptie aan neutrale macroporeuze harsen geïsoleerd worden. Adsorptie aan kool is geen ideale isolatiemethode omdat deze minder selectief is voor lipofiele verbindingen, en desorptie moeilijker is te realiseren. Isolatiereagenten kunnen door pH-verlaging of verhoging gunstig beïnvloed worden respectievelijk voor zuren en basen. Organische verbindingen in gedissocieerde



Afb. 3 - Schema voor isolatie en analyse.

toestand hebben geen affiniteit tot een neutraal hars of organisch oplosmiddel. Zure en basische hydrofiële verbindingen zullen via het ionenwisselingsmechanisme geïsoleerd moeten worden. De hydrofiel neutralen zullen in het watereffluent van een ionenwisselaar achterblijven. Afb. 3 geeft weer hoe een watermonster achtereenvolgens ontdaan kan worden van lipofiele vluchtige en niet vluchtige verbindingen en hydrofiële zuren en basen. In iedere fractie kan door middel van een zgn. somparameterbepaling gemeten worden hoeveel van een bepaald element aanwezig is. Van iedere fractie kunnen de toxische eigenschappen bepaald worden en indien daar aanleiding toe is de samenstelling aan individuele componenten vastgesteld worden. Het uitvoeren van diverse chemisch-fysische en toxicologische onderzoeken in dezelfde fracties stelt bijzondere eisen aan de isolatietechniek, namelijk aan het medium

waarin het uiteindelijk isolaat zich bevindt. Dat betekent bijv. dat een oplosmiddel als Dichloormethaan of Zwavelkoolstof bij voorbaat vermeden moet worden omdat een totaalchlor- of zwavelmeting onmogelijk worden, terwijl deze oplosmiddelen en bijv. ook benzeen een toxicologische test eveneens ernstig verstoren.

Chromatografische analyse (afb. 2)

Identificatie van individuele stoffen of groepen van verbindingen met behulp van chromatografie is mogelijk voor wat betreft de vluchtigen en matig vluchtigen met GC-MS. Thermisch instabiele hoogmoleculaire verbindingen zijn beter met vloeistofchromatografie, eventueel in combinatie met (pyrolyse)GC-MS te analyseren.

Onderzoek bij het KIWA

Behalve aan de isolatie van vluchtige verbindingen door middel van uitblazen met stikstofgas, is ook veel aandacht besteed aan de isolatie van organische stoffen met behulp van de macroporeuze harsen XAD. De vele publicaties en positieve beoordelingen over XAD als isolatiemedium waren aanleiding om een uitgebreid onderzoek uit te voeren naar de toepassingsmogelijkheden van deze harsen voor de selectieve isolatie van organische stoffen. Daartoe zijn experimenten uitgevoerd met een aantal modelstoffen, die representatief geacht worden voor een breder scala van verbindingen, daarbij met een gaschromatograaf meetbaar zijn, en op redelijke manier aan het water doseerbaar zijn. De concentraties van de gedoseerde stoffen waren 20 tot 50 x 10⁻⁶ gram per liter water. De resultaten van dit onderzoek zijn aanleiding voor de volgende concluderende opmerkingen.

Contacttijd - loopsnelheid

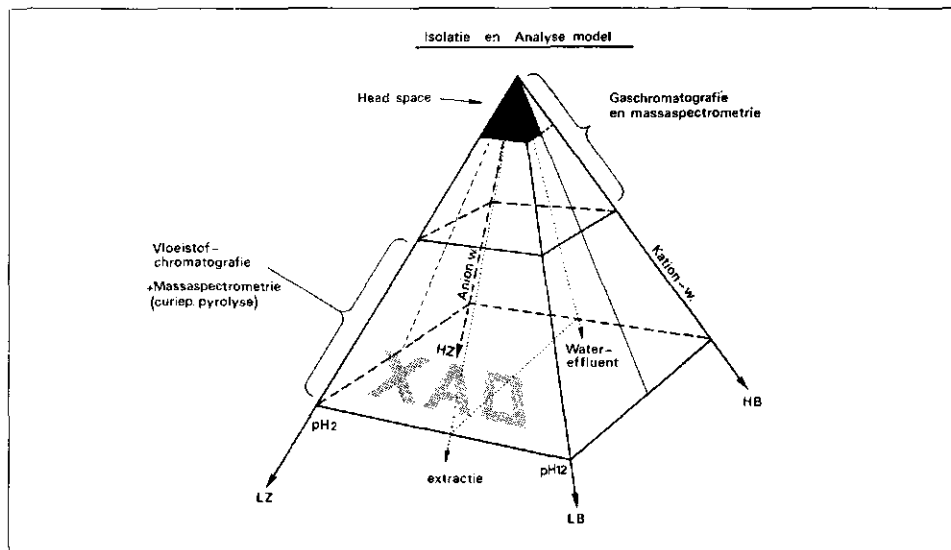
De meningen over de gewenste loopsnelheid bij isolatie met XAD lopen sterk uiteen. Terwijl Junk spreekt over een snelheid van 30 bedvolumina per minuut, wordt in een publikatie van Rohm en Haas, de producent van XAD-harsen, een snelheid genoemd van 0,27 bedvolumen per minuut [1]. Het onderzoek wees uit dat een doorstroomsnelheid van 1 bedvolumen per minuut goede resultaten oplevert. Verhoging van de snelheid levert duidelijk lagere opbrengsten.

Adsorptie aan glaswerk

Het gebruikte glaswerk moet bij het elueren van de hars mede gespoeld worden met de elutievloeistof. De adsorptie aan het glas is voor sommige componenten niet onbeduidend.

Afb. 2 - Isolatie- en analysemodel.

L = Lipofiel, H = Hydrofiel, Z = Zuur, B = Basisch.



Alkanen

Een bijzonder probleem wordt gevormd door de alkanen. n-Hexadecaan blijkt bij het uitgevoerde modelonderzoek onverwacht slechte uitkomsten te leveren.

Eenzijds treedt het verschijnsel op van zeer hardnekkige adsorptie aan het glaswerk. Anderzijds blijkt dat bij gebruik van grotere hoeveelheden elutiemiddel de opbrengst van n-C16 toeneemt.

De slechte oplosbaarheid van hexadecaan in het eluens diethylether speelt hierbij een rol. Bovendien blijkt het in de poriën van de hars achterblijvende water een barrière te vormen voor het eluens waardoor desorptie gehinderd wordt.

Toevoegen van methanol aan het eluens verhoogt het rendement aanmerkelijk. Ook is bekend dat een groot deel van de hogere alkanen de XAD-kolom passeert zonder dat adsorptie optreedt. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat de oliemoleculen als samengebalde klompjes in het water aanwezig zijn, die door hun grootte niet in de poriën van de hars kunnen binnendringen. Iets dergelijks treedt op bij fulvinemoleculen.

Poriëngrootte

Er zijn aanwijzingen dat het verschil in poriëngrootte van de verschillende hars-types niet alleen tot uitdrukking komt in een verschil in adsorptiecapaciteit vanwege de verschillen in actieve oppervlakte, maar dat daardoor ook een vorm van 'steric exclusion' optreedt.

Dit verschijnsel wordt nuttig toegepast bij de vloeistofchromatografie waarbij met behulp van nauwkeurig gedefinieerde kolomvullingen een scheiding van organische stoffen volgens molecuulgrootte bereikt wordt. Bij een aantal experimenten werd geconstateerd dat met XAD-4 hoofdzakelijk verbindingen worden geïsoleerd met een moleculair gewicht dat lager is dan 400 à 500.

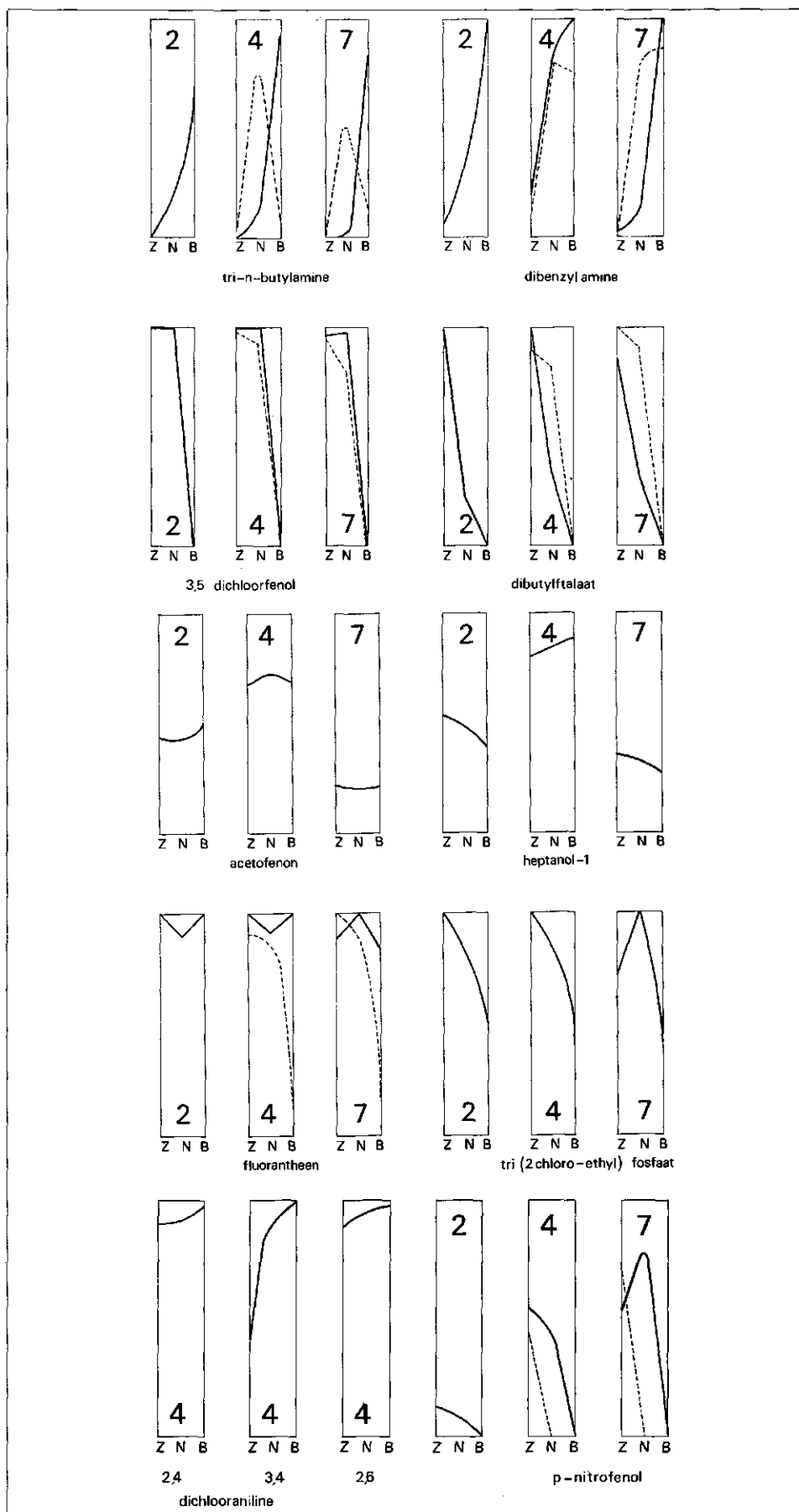
De grotere moleculen worden beter door XAD-2 geïsoleerd. De vaak toegepaste combinatie van XAD-4 met XAD-8 bezit dit steric exclusion-effect niet, vanwege de grote poriediameter van XAD-8.

Deze mogelijkheid tot selectie volgens moleculair gewicht heeft als bijkomend voordeel dat een specifiek gaschromatografeerbaar deel geïsoleerd kan worden.

Zuurgraad

De zuurgraad van het water is van grote invloed op het isolatierendement van sommige verbindingen, terwijl weer andere componenten weinig verschillen in adsorptie vertonen bij verschillende pH.

In afb. 4 wordt voor een aantal stoffen het isolatierendement weergegeven (volle schaal = 100 %) in zuur, neutraal en



Afb. 4 - XAD-isolatierendementen bij verschillende condities (volle schaal = 100 %).
Z = Zuur, N = Neutraal, B = Basisch.

Somparameters

Inleiding gehouden tijdens het op 28 november 1978 door KIWA en VWN georganiseerde colloquium over Methodenontwikkeling ten behoeve van waterkwaliteitsmeting.

basisch milieu voor gedestilleerd water. De gestippelde lijnen gelden voor niet-onthard leidingwater. De XAD-harsen 2, 4 en 7 zijn met elkaar vergeleken. Stoffen als tri-n-butylamine en dibenzylamine laten zich in zuur milieu slecht isoleren, terwijl het omgekeerde geldt voor 3,5-dichloorfenol, dibutylftalaat en nitrofenol. Een ander beeld tonen acetofenon, heptanol en fluorantheen. De pH heeft nauwelijks invloed, wel is duidelijk te zien dat het hars met de grootste oppervlakte (XAD-4) het hoogste rendement oplevert. Bij trichloorethylfosfaat wordt het verschil merkbaar tussen XAD-2 en -4 en XAD-7. Nitrofenol toont eenzelfde beeld. XAD-7 heeft affiniteit voor zowel het lipofiele als het hydrofiele deel van het molecuul wat wellicht het rendementsoptimum verklaart in neutraal milieu voor deze toch behoorlijk hydrofiele verbindingen.

Een opmerkelijk verschil is waarneembaar tussen de verschillende dichlooranilines. Een chlooratoom versterkt het zure karakter van nabije substituenten, ofwel het verzwakt het basisch karakter van nabije basische substituenten. Bij alle dichlooranilines waar de aminogroep één of twee orthogebonden chlooratomen bezit, is het basisch karakter van die aminogroep zo verzwakt dat de verbindingen zich gemakkelijk laten isoleren in zuur milieu. 3,4-dichlooraniline bezit geen orthochlooratoom en het isolatierendement in zuur milieu is dan ook gehalveerd. Deze gechloreerde analines vormen slechts een voorbeeld van de relaties die bestaan tussen de moleculaire structuren en de te verwachten resultaten van een bepaalde isolatietechniek. Gezien het gecompliceerde karakter van het organisch pakket, is het niet waarschijnlijk dat er een techniek bestaat die bij machte is in één actie alle organische stoffen uit het water te isoleren en voor verder onderzoek beschikbaar te stellen. Het toepassen van een éénvoudige isolatietrap met een XAD-hars of een combinatie van XAD-harsen heeft een aantal beperkingen die niet uit het oog verloren mogen worden. Veel onderzoek zal dan ook nog uitgevoerd moeten worden om een duidelijk inzicht te verkrijgen in de mogelijkheden voor isolatie van zoveel mogelijk groepen van verbindingen. De eerste stappen zijn gezet. Nog zeer weinig is bekend over de grote groep van hydrofiele stoffen. Alleen een systematisch en consequent uitgevoerd onderzoeksprogramma zal wat dit betreft duidelijkheid kunnen verschaffen en in de toekomst een omlijnd en voor de bedrijven goed toepasbaar analyseprogramma mogelijk maken.

Literatuur

1. G. A. Junk e.a.; J. Chromatography 99 (174) 745-762, Rohm en Haas; Productinformatie.

Inleiding

Een belangrijk deel van het speurwerk dat binnen de Projectgroep Analytische Chemie van het KIWA wordt uitgevoerd, richt zich op de ontwikkeling van eenvoudige en snelle analytische methoden, die inzicht kunnen verschaffen in de hoeveelheid en aard van de organische microverontreinigingen in water.

Hierbij is gekozen voor een chemische karakterisering van het pakket organische microverontreinigingen door middel van organische elementanalyses (definitie:



DRS. G. VEENENDAAL
KIWA NV

Bepaling van de concentratie van een bepaald element voor zover het voorkomt in organische verbindingen). Deze bepalingen worden internationaal 'somparameters' genoemd, hoewel deze term veel meer kan omvatten dan alleen de organische elementanalyses, denk aan COD, geleidbaarheid etc.

Uitgaande van de definitie is de meest voor de hand liggende somparameter TOC, het totaal organisch koolstof. Deze parameter kan echter uitsluitend in water gemeten worden en geeft alleen informatie over het totale organische pakket, terwijl juist behoefte is aan een parameter die uitsluitend informatie geeft over de ongewenste verbindingen. Een parameter die direct hierover informatie geeft bestaat helaas niet.

Het enige mogelijke is het kiezen van die elementen waarvan bekend is dat ze veel in ongewenste verbindingen voorkomen. Behalve een zuiver chemische karakterisering van de in het water aanwezige microverontreinigingen is ook een fysisch-chemische karakterisering van deze verbindingen van groot belang, omdat hierdoor inzicht verkregen kan worden in de mogelijkheden om de betreffende verbindingen tijdens de verschillende zuiveringsprocessen te verwijderen. Om op dit gebied meer informatie te verkrijgen over de somparameter, kan een selectieve isolatie van groepen organische verbindingen uit water (m.b.v. bijv. XAD) toegepast worden, welke plaats kan vinden op basis van de fysisch-chemische eigenschappen (zoals bijv. vluchtig - niet-vluchtig, lipofiel - hydrofiel, en zuur-basisch).

Door te trachten een verband te leggen tussen de somparameters in de verschillende geïsoleerde groepen en de toxiciteit kan op deze wijze een snelle methode verkregen

worden voor de karakterisering van ongewenste verbindingen op toxicologisch, chemisch en fysisch gebied.

Elementen

Er is gekozen voor de volgende elementen:

TABEL I - Somparameters met enkele interessante verbindingen.

parameter	interessesgebied
organochloor	chloorpesticiden, PCB's, chloorfenolen
organofosfor	fosforpesticiden
organostikstof	nitrosaminen, aromatische aminen
organozwavel	mercaptanen (vooral estetisch interessant)

Zowel organochloor als organofosforverbindingen komen als groep voor op de zwarte lijst (Bijlage I van de 'Overeenkomst inzake de bescherming van de Rijn tegen chemische verontreinigingen').

Voor al deze parameters worden methoden ontwikkeld om deze te kunnen meten in organische oplosmiddelen (bij de isolatie worden de organische verbindingen overgebracht in een organisch oplosmiddel). De meetmethoden berusten allen op hetzelfde principe: Volledige destructie bij hoge temperatuur in een reactiegas, waarbij het te bepalen element omgezet wordt in één anorganische verbinding, waarna deze anorganische verbinding kwantitatief gemeten wordt met een voor deze verbinding specifiek detectiesysteem.

In tabel II is dit systeem toegelicht voor de verschillende elementen.

TABEL II - Overzicht van de bepalingmethoden voor de verschillende somparameters.

parameter	destructie	gevormde verbinding		detector
organochloor	oxidatief	HCl		coulometer
organofosfor	reductief	PH ₃		vlamfotometer
organostikstof	reductief	NH ₃		coulometer
organozwavel	reductief	H ₂ S		vlamfotometer
	oxidatief	SO ₂		coulometer

Uit deze tabel blijkt dat er twee typen detectoren toegepast worden: de coulometrische titratie en de vlamfotometerdetector.

Microcoulometer

De coulometrische titratie wordt toegepast voor de bepaling van zoutzuur (organochloor), ammoniak (organostikstof) en zwaveldioxide (organozwavel).

Het principe van de coulometrische titratie is weergegeven in afb. 1 en kan als volgt worden samengevat.

Bij de coulometrische titratie wordt een systeem kunstmatig in evenwicht gehouden. Wordt dit evenwicht verstoord door de introductie van een hoeveelheid te bepalen