

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 acetofenol, 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 gechlorreerde 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 éenvoudige 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.

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	interessegebied
organochloor	chloorpesticiden, PCB's, chloorfenolen
organofosfor	fosforpesticiden
organostikstof	nitrosaminen, aromatische aminen
organozwavel	mercaptanen (vooral esthetisch 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

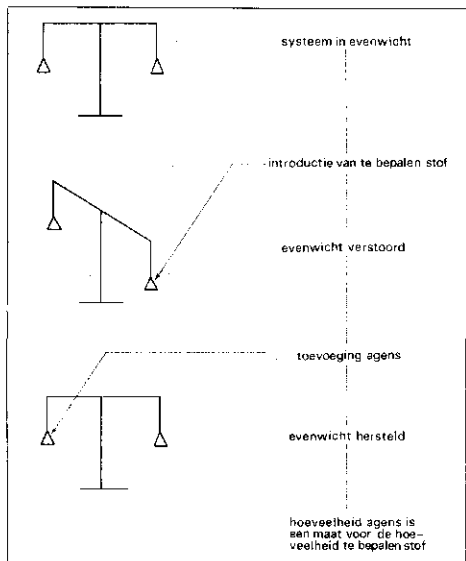
De coulometrische titratie wordt toegepast voor de bepaling van zoutzuur (organochloor), ammoniak (organostikstof) en zwaveldioxide (organozwavel).

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

Literatuur

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



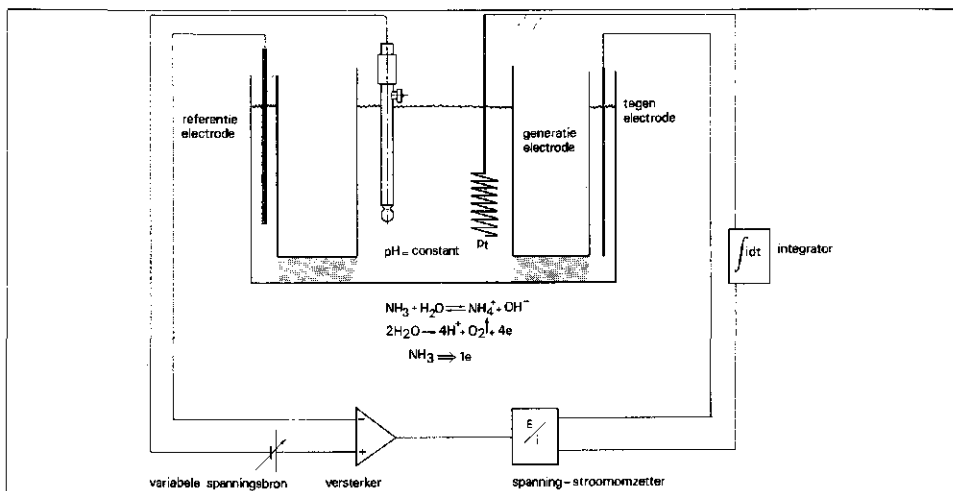
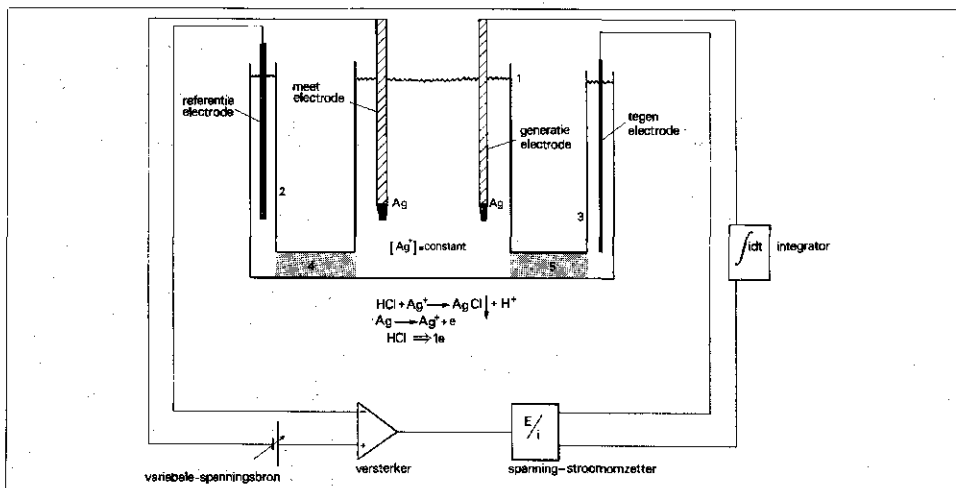
Afb. 1 - Principe van de coulometrische titratie.

stof, dan wordt er automatisch agens toegevoegd, tot dit evenwicht hersteld is. De hoeveelheid agens (bij coulometrie: de integraal van de stroom over de tijd) is een maat voor de hoeveelheid van de geïntroduceerde stof.

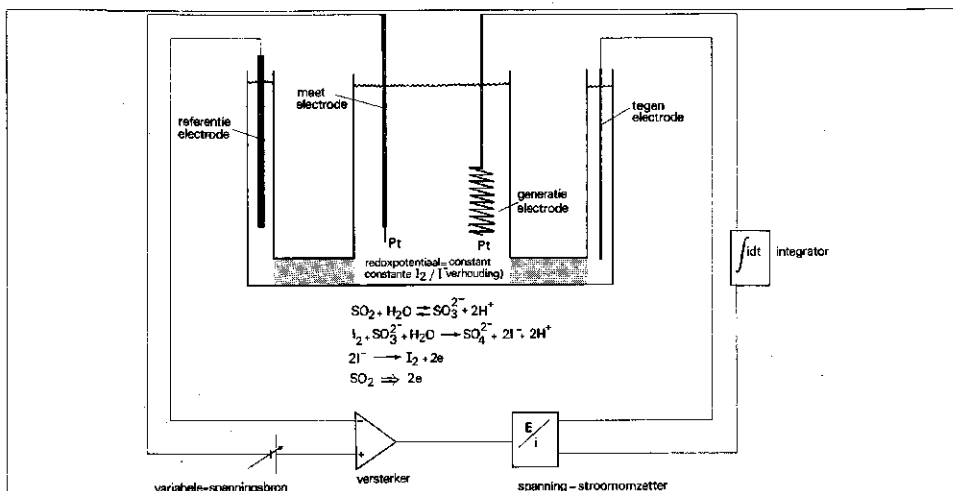
De praktische realisatie van deze titratie is voor organochloor schematisch weergegeven in afb. 2..

Het vaatje (1) stelt de titratiecel voor met twee zijpootjes (2 en 3) die van het vaatje gescheiden zijn door middel van zoutbruggen (4 en 5). In de cel bevindt zich electrolyt waarin de zilverionenconcentratie constant gehouden wordt op de hieronder omschreven wijze. In de cel is als meetelectrode een zilverstaafje geplaatst, die een potentiaal aanneemt t.o.v. de oplossing die evenredig is met de zilverionenconcentratie in deze oplossing. Deze potentiaal wordt gemeten t.o.v. een referentie-electrode, die in een zijpootje ondergebracht is. Van het signaal van de meetelectrode wordt met een variabele spanningsbron een

Afb. 2 - Schematisch overzicht van de chloridetitratie.



Afb. 3 - Schematisch overzicht van de ammoniakitratie.

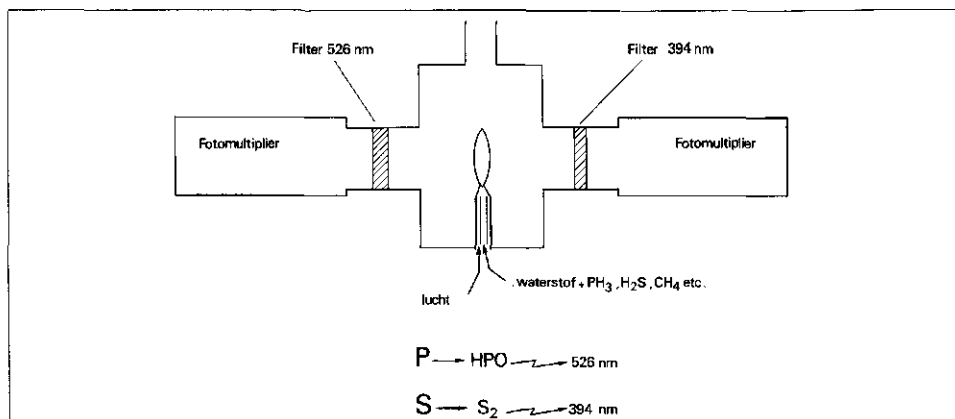


Afb. 4 - Schematisch overzicht van de zwaveloxidetitratie.

potentiaal afgetrokken, zodanig, dat in de evenwichtsituatie, d.w.z. bij de vooraf gekozen constante zilverionenconcentratie, het potentiaalverschil aan de ingang van de versterker nul is. Deze versterker versterkt het signaal, waarna dit omgezet wordt in een stroom m.b.v. de spanningstroom-

omzetter. De stroom wordt via een integrator toegevoerd aan de generatie-electrode, een zilverstaafje, en de tegenelectrode, een platinastaafje. Wanneer dit systeem in evenwicht is, is het potentiaalverschil aan de ingang van versterker nul, en er zal geen stroom lopen door het generatiecircuit.

Zodra een hoeveelheid chloride in de cel gebracht wordt, ontstaat er een neerslag van zilverchloride. De potentiaal van de meetelectrode verandert door de afname van de zilverionenconcentratie. De verschil-potentiaal aan de ingang van de versterker is niet meer gelijk aan nul en er gaat daardoor een stroom lopen waarvan de grootte evenredig is met de afname van de zilverionenconcentratie. Ten gevolge van deze stroom worden zilverionen gegenereerd bij de generatie-electrode. De zilverionenconcentratie neemt daardoor toe, tot de evenwichtsconcentratie weer bereikt is. De totale hoeveelheid gegenereerde zilverionen is te berekenen uit de integraal van de stroom over de tijd. Deze hoeveelheid zilverionen is gelijk aan de ingebrachte hoeveelheid chlorideionen. Met deze titra-



Afb. 5 - Doorsnede van een vlamfotometerdetector.

tie is het mogelijk om 0,1 nmol chloride te bepalen.

Bij coulometrische titratie voor ammoniak (organostikstof), die schematisch is weergegeven in afb. 3, wordt de waterstofionenconcentratie (pH) constant gehouden.

Deze wordt gemeten met een glaselectrode. De generatieëlectrode bestaat uit platina. Wanneer ammoniak in de cel komt, daalt de waterstofionenconcentratie; er gaat een stroom lopen door de generatieëlectrode waardoor water ontleedt in zuurstof en waterstofionen tot de evenwichtssituatie weer bereikt is.

In afb. 4 is het systeem weergegeven voor de titratie van SO_2 bij de organozwavelbepaling. In dit systeem wordt de verhouding jodium/jodide (redoxpotentiaal) constant gehouden. Zowel de meetelektrode als de generatie-electrode is van platina gemaakt. SO_2 reageert met jodium, waarbij dit omgezet wordt in jodide. Bij de generatie-electrode kan jodide weer omgezet worden in jodium.

Vlamfotometer

Het tweede detectiesysteem dat toegepast wordt is de vlamfotometerdetector. Met deze detector is het mogelijk om selectief fosfor en zwavel te meten.

In afb. 5 is een schematische doorsnede van deze detector weergegeven. Het systeem is opgebouwd rond een waterstof-luchtbrander. Wanneer fosfine (gevormd bij de reductie van organofosfor) in de vlam komt, wordt dit omgezet in HPO. Deze verbinding kan emissie geven bij 596 nm. Het licht van de frequentie wordt selectief doorgelaten door een interferentiefilter en vervolgens omgezet in een elektrisch signaal met een fotomultiplier.

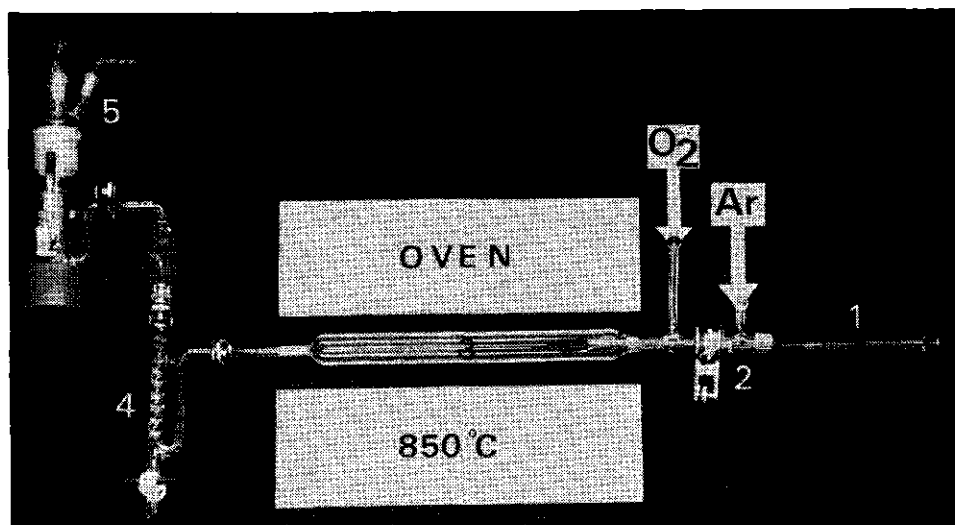
H_2S (gevormd bij de reductie van organozwavel) wordt in de vlam omgezet in S_2 , dat een emissie kan geven bij 390 nm. Het licht van deze frequentie wordt op eenzelfde wijze als hierboven omschreven gedetecteerd. In tegenstelling tot de coulo-

metrische titratie is deze detector niet absoluut, waardoor ijking noodzakelijk is.

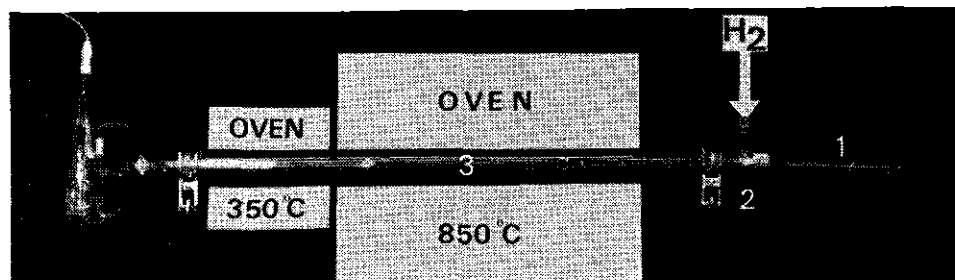
Organochloor

In afb. 6 is het complete systeem weergegeven voor de organochloorbepaling. Met een injectiespuit (1) wordt het monster ingebracht in de injectiepoort (2). Het monster wordt meegevoerd met het draaggas (argon) tot in de destructiebuis (3), een open kwartsbuis, die met een buisoven op 850°C gehouden wordt, waar het verbrandt met zuurstof. Hierbij wordt het organochloor omgezet in HCl. Het gas met daarin de reactieproducten loopt via een

Afb. 6 - Doorsnede van de apparatuur voor organochloor.



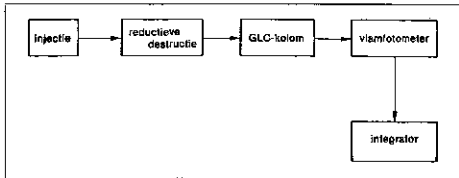
Afb. 7 - Doorsnede van de apparatuur voor organostikstof.



scrubber (4) naar de titratiecel (5), waar het chloride getitreerd wordt. In de scrubber (4), die gevuld is met geconcentreerd zwavelzuur, wordt het water (gevormd bij de verbranding) verwijderd. Dit is nodig, omdat water, wanneer het in de cel komt, een foutsignaal (door verdunning) kan geven. De bepalingsmethode voor organochloor is afgerond en wordt door verschillende laboratoria van waterleidingbedrijven in routine toegepast. Tevens zijn een aantal experimenten uitgevoerd met de combinatie van de isolatie van vluchtige verbindingen door stripping en vervolgens adsorptie aan tenax en de organochloorbepaling. Met deze methode is het mogelijk om vluchtige lipofiele verbindingen te bepalen met een ondergrens van enkele honderdsten microgrammen per liter.

Organostikstof

De organostikstofbepaling is in het stadium dat deze in de praktijk getest kan worden. Deze bepalingsmethode is schematisch weergegeven in afb. 7. Bij deze bepalingsmethode wordt als draaggas en als reactiegas waterstof gebruikt. De destructiebuis (3) is geplaatst in twee ovens. In de eerste oven, die op 850°C gehouden wordt, vindt de omzetting plaats van organostikstof in NH_3 . Voor een volledige omzetting is het gebruik van een katalysator (nikkel) nood-



Afb. 8 - Blokschema van de organofosforbepaling.

zakelijk. Bij deze reductie ontstaan allerlei zuren (HCl uit organochloor, H₂S uit organozwavel), welke een negatief signaal geven (t.o.v. NH₃) bij de zuur-base titratie. Voor de verwijdering van deze zuren is lithiumhydroxide aangebracht in het laatste stuk van de buis, die met de tweede oven op 350 °C gehouden wordt.

Organofosfor en -zwavel

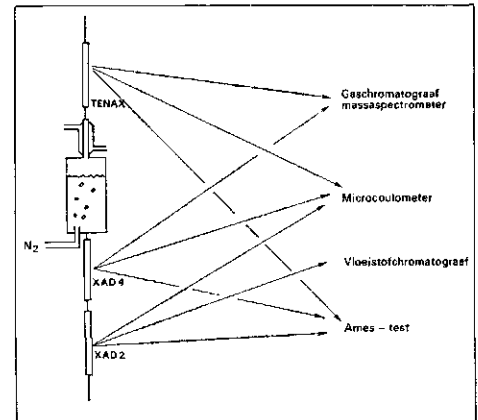
De bepalingsmethode voor organofosfor en -zwavel is nog in ontwikkeling. Een blokschema van het systeem voor organofosfor is weergegeven in afb. 8. Het onderzoek aan dit systeem vindt plaats in samenwerking met de afdeling Elementanalyse van het Analytisch Chemisch Laboratorium van de Rijksuniversiteit Utrecht. Ook bij deze methode wordt het monster ingebracht met een injectiespuit en vervolgens reductief gedestruëerd waarbij organofosfor omgezet wordt in PH₃. Bij deze reductie ontstaan verschillende nevenproducten (H₂S, CH₄ e.d.) en deze kunnen een stoorsignaal geven in de detector. Om deze stoorsignalen te vermijden tijdens de meting van fosfine is een gaschromatografiekolom aangebracht tussen de destructie en de detector waardoor de eventueel storende stoffen gescheiden worden van fosfine. Naast fosfor kan met de vlamfotometer ook zwavel bepaald worden. Het is bovendien waarschijnlijk mogelijk om ook de destructie geschikt te maken voor organozwavel, waardoor een systeem verkregen wordt waarmee simultaan organofosfor en -zwavel gemeten kan worden.

Macro-injectie

Bij alle genoemde methoden is het noodzakelijk om de injectie van de te analyseren oplossing langzaam te laten verlopen (ca. 0,2 µl/sec) teneinde een goede menging met het reactiegas te verkrijgen. Hierdoor is het moeilijk om met de hand meer dan 5 µl te injecteren. Om toch grotere volumina te kunnen analyseren en daarmee de gevoeligheid te verbeteren is een injectie-apparaat ontwikkeld waarmee hoeveelheden tot 250 µl geanalyseerd kunnen worden. Door deze injectietechniek wordt de onderste analysegrens verlaagd, waardoor het in sommige gevallen moeilijk is om EOCl (extraheerbaar organochloor) te bepalen zonder het extract in te dampen, zodat ook de vluchtige verbindingen medebepaald worden. In afb. 9 is een vergelijking gemaakt tussen de relatieve standaarddeviaties van de organochloorbepaling bij injecties van 5 en 100 µl monster.

Evaluatie

In de inleiding is al ter sprake gekomen dat met de somparametermetingen op een snelle en eenvoudige manier informatie verkregen kan worden over het pakket organische verbindingen. De enige somparameter die al gedurende enkele jaren in routine toegepast wordt is het EOCl, het met petroleumether extraheerbare organochloor. Dit EOCl wordt een zinvolle parameter geacht omdat aan deze parameter uitsluitend wordt bijgedragen door lipofiele verbindingen die in principe bioaccumulatief zijn. Door deze karakterisering (lipofiel) wordt het resultaat beter interpreteerbaar. Zoals eerder ter sprake gekomen is, zijn er naast lipofiel of hydrofiel ook andere karakterisering mogelijk als zuur, basisch, neutraal, vluchtig, matig- en niet-vluchtig. Deze karakterisering worden verkregen door verschillende technieken toe te passen bij de isolatie. Afb. 10 geeft een schematisch



Afb. 10 - Overzicht onderzoek organische stoffen in water.

overzicht van de isolatietechnieken en de methoden waarmee gemeten wordt in de verschillende isolaten. De informatie die verkregen wordt is beter interpreteerbaar wanneer door deze isolatietechnieken aan de somparameter een fysisch-chemische index meegegeven wordt.

Een belangrijke toepassing van de somparameters zal zijn het gebruik als monitorparameter. Wel moet dan vooraf vastgesteld worden uit welke individuele verbindingen deze somparameter is opgebouwd (met behulp van vloeistofchromatografie en gaschromatografie). Daarna kan in het algemeen volstaan worden met alleen een somparametermeting. Geven deze somparameters een waarde die niet overeenkomt met de verwachte waarde, dan zal vastgesteld moeten worden door welke verbinding(en) deze afwijking veroorzaakt wordt. In de komende tijd zullen vooral de toepassingsmogelijkheden in de praktijk nader onderzocht worden. Er zal hierbij onderzoek gedaan worden naar de relatie tussen de somparameters, de toxiciteit en de individuele verbindingen in de verschillende fracties die bij de isolatie verkregen worden.

Literatuur

1. Krijgsman, W., Groot, G. de, Bennekom, W. P. van, Griepink, B.: *Mikrochim. Acta* 1972, 42.
2. Krijgsman, W., Groot, G. de, Bennekom, W. P. van, Griepink, B.: *Mikrochim. Acta* 1972, 264.
3. Römer, F. G., Schimmelpenninck van der Oye, A. J. H., Griepink, B.: *Mikrochim. Acta* 1978, 185-191.

Afb. 9 - Vergelijking van de relatieve standaardafwijkingen bij de organochloorbepaling bij micro (5 µl) en macro (100 µl) injectie.

