

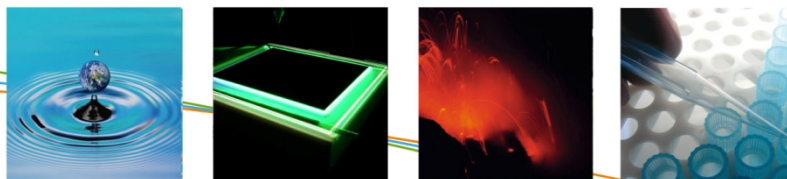
Eindrapport

# Onderbouwing van normwaarde NPOC voor zwembadwater

K. Tirez, C. Vanhoof, E. Poelmans

Studie uitgevoerd in opdracht van Departement Leefmilieu, Natuur en Energie - Vlaamse overheid  
2012/MANT/R/106

December 2012



**VITO NV**

Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE  
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99  
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)  
Bank 375-1117354-90 ING  
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB



## SAMENVATTING

De oxideerbaarheid is een maat voor de hoeveelheid organische stoffen (afkomstig van urine, huidvet, resten van cosmetica, vervuiling, zweet, ....) in zwembadwater. Deze organische verbindingen kunnen reageren met het vrij beschikbare chloor en daardoor de desinfectiecapaciteit in het water verlagen. Het chloor dient niet enkel als desinfectie maar tevens als oxidatiemiddel en moet daarom continu worden gemeten en bijgedoseerd om aan de vereiste concentratie voor desinfectie te blijven voldoen. Om die reden maakt monitoring van organische verbindingen in het zwembadwater standaard onderdeel uit van het zwembadwaterbeheer. In Vlaanderen is het kaliumpermanganaatverbruik gedefinieerd als indicator voor het gehalte aan oxideerbare organische verbindingen in het water. De oxideerbaarheid wordt gezien als een procesparameter die een maat is voor de werking van de filtratie door na te gaan hoe goed het in het water achtergebleven organisch materiaal wordt afgebroken in relatie tot de badbelasting.

In VLAREM II Afdeling 5.32.9. Zwembaden wordt een grenswaarde voor oxideerbaarheid ( $\text{KMnO}_4$ -verbruik in verwarmde oplossing en in zuur milieu) van  $\text{mg O}_2/\text{l} < 5$  vooropgesteld. Ter vervanging van (of naast) de huidige in VLAREM gedefinieerde grenswaarde voor oxideerbaarheid van  $\text{mg O}_2/\text{l}$  door een grenswaarde uitgedrukt in  $\text{mg C/l}$  werden een 100-tal zwembadwaters geanalyseerd. Voor zwembadwater zou het namelijk wenselijk zijn om een NPOC-analyse uit te voeren vanwege de eenvoud van de analyse en de eenduidigheid van het resultaat. De verhouding NPOC/oxideerbaarheid is afhankelijk van de oxidatietrap van koolstof in de organische verbindingen aanwezig in het zwembadwater. Bovendien werd ook vastgesteld dat de oxidatiestap bij het uitvoeren van de oxideerbaarheid (temperatuur van 96 - 98 °C en een verblijftijd van 10 min  $\pm$  15 sec) zeer kritisch is met mogelijke grote schommelingen aan oxidatie rendementen tot gevolg.

Om de correlatie tussen NPOC en oxideerbaarheid in kaart te brengen werden in eerste instantie een 80-tal vergelijkende analyses uitgevoerd op zwembadwater bemonsterd in in Belgische en Nederlandse openbare zweminrichtingen. Op basis van deze analyses werd een factor 2.5 afgeleid (correlatiecoëfficiënt 0.89) tussen het NPOC-gehalte (katalytische verbranding) en de oxideerbaarheid (automatische doorstroomanalyse).

Om de invloed van de uitvoering van de analyse (zowel NPOC als oxideerbaarheid) op deze factor te bestuderen werden een 20-tal zwembadwaters vervolgens in een ringtest aangeboden aan 5 laboratoria. Op deze monsters werd het NPOC gehalte (katalytische verbranding en persulfaat methode) alsook de oxideerbaarheid met verschillende werkwijzen (manuele methode, automatische titratie en doorstroomanalyse) bepaald. Bij gebruik van een vaste factor = 2.5 werden er geen systematische verschillen vastgesteld tussen NPOC (persulfaat) en de oxideerbaarheid gehalten voor zwembadwater van openbare inrichtingen. Bij gebruik van de NPOC katalytische verbrandingsmethode werd bevestigd dat isocyanuraat wel mee wordt bepaald (in tegenstelling tot de oxideerbaarheid en NPOC persulfaat digestiemethode). Op 1 van de 20 geanalyseerde zwembadwaters van openbare inrichtingen werd een afwijkende waarde tussen NPOC katalytische verbrandingsmethode en de oxideerbaarheid vastgesteld. Verder werd vastgesteld dat de spreidingen van de duplo analyses gebruik makend van de NPOC methode significant lager zijn dan de spreidingen van de duplo's bij de oxideerbaarheid. De bepaling van de oxideerbaarheid vergt een strikt uniforme uitvoering om tot juiste waarden te komen. Tussen (erkende) laboratoria die de oxideerbaarheid veelvuldig in routine uitvoeren worden vergelijkbare gehalten verkregen.

Op basis van deze studie wordt een even goede correlatie gevonden tussen NPOC- oxideerbaarheid uitgevoerd door 2 verschillende laboratoria als tussen oxideerbaarheid-oxideerbaarheid uitgevoerd

door 2 verschillende laboratoria en zou een NPOC-grenswaarde van 12.5 mg C/l kunnen worden vooropgesteld ter vervanging van (of naast) de grenswaarde voor oxideerbaarheid van 5 mg O<sub>2</sub>/l. De aanwezigheid van isocyanuraat geeft een verhoogd NPOC-gehalte (indien gemeten met katalytische verbranding) in vergelijking met oxideerbaarheid. Het gebruik van chloorstabilisatoren is echter niet toegelaten in VLAREM.

---

**INHOUD**

<b>Samenvatting</b>	<b>I</b>
<b>Inhoud</b>	<b>III</b>
<b>Lijst van tabellen</b>	<b>IV</b>
<b>Lijst van figuren</b>	<b>V</b>
<b>Lijst van afkortingen</b>	<b>VI</b>
<b>HOOFDSTUK 1. Inleiding</b>	<b>1</b>
<b>HOOFDSTUK 2. Bepaling van de oxideerbaarheid en het NPOC-gehalte</b>	<b>5</b>
2.1. <i>Inleiding</i>	5
2.2. <i>Bepaling van de oxideerbaarheid</i>	5
2.2.1. Werkwijze bij manuele uitvoering :	6
2.2.2. Werkwijze bij automatische uitvoering	6
2.3. <i>Bepaling van het TOC-gehalte</i>	7
2.3.1. Verbranding (HTC)	8
2.3.2. Persulfaatdigestie (peroxidizwavelzuur)	9
<b>HOOFDSTUK 3. Vergelijkende analyses</b>	<b>10</b>
3.1. <i>Inleiding</i>	10
3.2. <i>Resultaten vergelijkende analyse</i>	11
<b>HOOFDSTUK 4. Ringtest</b>	<b>13</b>
4.1. <i>Inleiding</i>	13
4.2. <i>Resultaten</i>	13
<b>HOOFDSTUK 5. Besluit</b>	<b>19</b>
<b>Literatuurlijst</b>	<b>20</b>

## LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 : Uitvoering van oxidatiestap volgens ISO 8467 door erkende laboratoria (de kolom Ring omvat de gemeten gehalten in ringtest met theoretische waarde van 6,1 mg O<sub>2</sub>/l; R = recovery) \_\_\_\_\_ 2

---

**LIJST VAN FIGUREN**

Figuur 1 : geautomatiseerde titratie opstelling Metrohm _____	6
Figuur 2 : flow schema geautomatiseerde doorstroomanalyse opstelling Skalar _____	7
Figuur 3 : correlatie tussen TOC en oxideerbaarheid in zwembadwater (V. de Matos Beleza) ____	10
Figuur 4 : correlatie tussen NPOC en oxideerbaarheid in 81 openbare zwembadwaters bemonsterd in Vlaanderen (foutenvlaggen zijn standaard deviatie op 2 metingen) _____	11
Figuur 5 : correlatie tussen NPOC/katalytische verbranding (x-as) en overige methodes (verwerking van alle data ringtest) _____	14
Figuur 6 : correlatie tussen NPOC/katalytische verbranding (x-as) gecorrigeerd met vaste factor = 2.5 met oxideerbaarheid/ automatisch doorstroom en NPOC/persulfaat digestie in openbare zweminrichtingen _____	15
Figuur 7 : correlatie tussen oxideerbaarheid/ automatisch doorstroom (x-as) met NPOC/persulfaat digestie (gecorrigeerd met vaste factor = 2.5) en oxideerbaarheid/ manueel in openbare zweminrichtingen _____	16
Figuur 8 : Bland Altman plot vergelijking gemiddeld verschil (NPOC/katalytische verbranding)/2.5 en oxideerbaarheid/automatisch titratie (X-as is de gemiddelde waarde bekomen met beide methodes; Y-As is het absoluut verschil tussen beide waardes) _____	17
Figuur 9 : Bland Altman plot vergelijking gemiddeld verschil oxideerbaarheid/manueel en oxideerbaarheid/automatisch titratie _____	17

## LIJST VAN AFKORTINGEN

TC	totaal koolstof
TIC	totaal anorganisch koolstof
TOC	Totaal organische koolstof
DOC	opgelost organisch koolstof
NPOC	niet purgeerbaar organisch koolstof
POC	Purgeerbaar organisch koolstof
HTC	High Temperature Combustion



---

## HOOFDSTUK 1. INLEIDING

---

Zwemmers introduceren organische verbindingen in het zwembadwater bijvoorbeeld via urine, zweet, mond- en neusslijm, huid en haren. Deze organische verbindingen kunnen reageren met het vrij beschikbare chloor en daardoor de desinfectiecapaciteit in het water verlagen. Het chloor dient niet enkel als desinfectie maar tevens als oxidatiemiddel en moet daarom continu worden gemeten en bijgedoseerd om aan de vereiste concentratie voor desinfectie te blijven voldoen. Om die reden maakt monitoring van organische verbindingen in het zwembadwater standaard onderdeel uit van het zwembadwaterbeheer. In Vlaanderen is het kaliumpermanganaatverbruik gedefinieerd als indicator voor het gehalte aan oxideerbare organische verbindingen in het water. De oxideerbaarheid wordt gezien als een procesparameter die een maat is voor de werking van de filtratie door na te gaan hoe goed het in het water achtergebleven organisch materiaal wordt afgebroken in relatie tot de badbelasting. In VLAREM II Afdeling 5.32.9. Zwembaden wordt een grenswaarde voor oxideerbaarheid ( $\text{KMnO}_4$ -verbruik in verwarmde oplossing en in zuur milieu) van  $\text{mg O}_2/\text{l} < 5$  vooropgesteld.

In Richtlijn 98/83/EG van de Europese Raad van 3 november 1998 betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water wordt eveneens de oxideerbaarheid als indicatorparameter gevraagd (normwaarde van  $< 5 \text{ mg O}_2/\text{l}$ ). Bijkomend werd hierbij opgenomen dat deze parameter niet hoeft te worden gemeten indien de TOC-parameter wordt geanalyseerd. In het geval van drinkwater geeft deze parameter een indicatie voor de mogelijke vorming van ongewenste organochloorverbindingen door reactie van vrij chloor met de in het drinkwater aanwezige oxideerbare organische verbindingen (humusverbindingen). De oxideerbaarheid wordt in het geval van zwembadwater minder gezien als indicator voor het vormingspatroon van ongewenste organochloorverbindingen. Dit hangt eerder af van het suppletiewater en de manier van doorstromen met name de verblijftijd van het water in het bad (turnover).

De bepaling van de oxideerbaarheid blijkt sterk operationeel gedefinieerd te zijn. Dit wil zeggen dat kleine wijzigingen in uitvoering binnen een laboratorium een sterke invloed hebben op het uiteindelijk gemeten gehalte. In het kader van de wetgeving is er nood aan het bekomen van eenduidige resultaten en om deze reden zou het wenselijk zijn om ook een TOC-analyse uit te kunnen voeren als indicator parameter voor het gehalte aan organische verbindingen vanwege de eenvoud van de analyse en de vergelijkbaarheid van het resultaat. De oxidatiestap met  $\text{KMnO}_4$  zoals beschreven in ISO 8467 voor de bepaling van de oxideerbaarheid is kritisch voor wat betreft de temperatuur (kokend waterbad) en tijd (opwarmen  $10 \pm 2$  minuten en oxidatie gedurende  $10 \text{ min} \pm 15 \text{ sec}$ ). De verschillen in gerapporteerde gehalten aan oxideerbaarheid die tussen laboratoria worden vastgesteld bij de ringtest erkenningen zijn voornamelijk te wijten aan verschillen in uitvoering van deze oxidatiestap. Binnen de werkgroep water (vergadering dd. 19/10/2010 en 08/02/2011) werden door de erkende laboratoria als kritische punten een temperatuur van  $96 - 98 \text{ }^\circ\text{C}$  en een verblijftijd van  $10 \text{ min} \pm 15 \text{ sec}$  via een warmwaterbad/oliebad expliciet aangeduid. In onderstaande tabel zijn de werkwijzen voor het uitvoeren van de oxidatiestap van een aantal erkende laboratoria samengevat.

De verhouding TOC/oxideerbaarheid is - los van onvolledige oxidatie rendementen - afhankelijk van de oxidatiestap van koolstof in de organische verbinding. In de stoffen aanwezig in water kan het

element koolstof verschillende oxidatietrappen aannemen, variërend van  $-IV$  (methaan) tot  $+IV$  (koolstofdioxide). Hoe kleiner het aandeel van zuurstofatomen in het molecuul is, hoe kleiner ook de oxidatietrap van koolstof zal zijn. Het aandeel van zuurstofatomen in de verbinding speelt een belangrijke rol in de grootte van de oxideerbaarheid. Hoe meer zuurstof reeds in de verbinding aanwezig is, hoe kleiner de oxideerbaarheid zal zijn dat voor de volledige oxidatie van de verbinding nodig is. Bij de TOC bepaling wordt echter selectief koolstof bepaald. De (theoretische) verhouding TOC/oxideerbaarheid zal dus variëren afhankelijk van de hoeveelheid zuurstof die een organische verbinding bevat.

Eenzelfde discussie geldt ook voor de verhouding TOC/CZV, waarbij kaliumdichromaat wordt gebruikt voor de oxidatie van de oxideerbare organische verbindingen. Echter in het geval van oxideerbaarheid speelt ook het oxidatie rendement een belangrijke rol als gevolg van de gedefinieerde werkwijze (temperatuur van  $96 - 98\text{ }^{\circ}\text{C}$  en een verblijftijd van  $10\text{ min} \pm 15\text{ sec}$ ). Op basis van eigen data werd vastgesteld dat een glucose standaard slechts voor  $70\%$  werd teruggevonden, terwijl een resorcinol standaard voor  $100\%$  werd teruggevonden. Voor standaarden waar onvolledige rendementen worden bekomen kunnen minimale afwijkingen in manier van opwarmen, temperatuur en digestietijd voor grote schommelingen zorgen in de terugvinding van de standaard.

Tabel 1 : Uitvoering van oxidatiestap volgens ISO 8467 door erkende laboratoria (de kolom Ring omvat de gemeten gehalten in ringtest met theoretische waarde van  $6,1\text{ mg O}_2/\text{l}$ ; R = recovery)

Lab	Toestel	Temp. oxidatie	Uitvoering	Controle	Ring mg/l	R (%)
1	verwarmingsblok	kookpunt	100ml staal + 5 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 8M verwarmingsblok voorverwarmen + 10 ml KMnO <sub>4</sub> 0,01N na 10 min. + 10 ml oxaalzuur 0,01N titratie met KMnO <sub>4</sub> 0,01N	1 blanco	5,6	92
2	destructieblok (Digiprep)	98°C	25ml staal + 5 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2mM verwarm 10 min bij 98°C + 5 ml KMnO <sub>4</sub> 2mM na 10 min. + 5 ml oxaalzuur 5 mM titratie met KMnO <sub>4</sub> 2 mM	duplo en blanco bepaling	5,41	89
3	verwarmingsplaat	100°C	100ml staal + 10 ml verdund H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:4) + 10 ml KMnO <sub>4</sub> 0,01N binnen 3 min koken na 10 min. koken+ 10 ml oxaalzuur 0,01N titratie met KMnO <sub>4</sub> (eindtemp. Titratie $\pm 80^{\circ}\text{C}$ )	blanco	6	98

Lab	Toestel	Temp. oxidatie	Uitvoering	Controle	Ring mg/l	R (%)
4	warmwaterbad	96-98°C	10ml staal + 1 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M verwarm 10 min bij 98°C + 1 ml KMnO <sub>4</sub> 0,01N na 10 min.15sec + 1 ml oxaalzuur 0,01N titratie met KMnO <sub>4</sub> 0,01N (eindtemp. Titratie > 80°C)	in duplo (max verschil 10%) en blanco (< 0,04 ml)	5,93	97
5	warmwaterbad met beschermkap	94°C		dinatriumoxalaat 5 mg O <sub>2</sub> /l 97,4% rendement, 3,7% stdev	5,9	97
6	verwarmplaat	Koken	100ml staal 10 ml KMnO <sub>4</sub> 0,0125N 10 ml oxaalzuur 0,0125N oxidatie: 10 min koken Titratie bij temp > 80°C	blanco Resorcinol 1 mg/l Resorcinol 6 mg/l (PI volgens ISO)	5,9	97
7	doorstroomoliebad	96°C	Skalar met colorimetrische detectie verhouding monster:H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :KMnO <sub>4</sub> cfr ISO 8467	Resorcinol 1 mg/l (rend. 95%, stde 7,8%)	3,84	63
8	verwarmplaat	Koken	Monster+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> verwarmen tot Kookt°(103°C) +KMnO <sub>4</sub> binnen 30 sec tot kooktemp., dan 10 min koken +oxaalzuur en terugtitratie	Oxaalzuur 8 mg/l (Rend. > 95%)	6,07	100
9	warmwaterbad	98°C	25ml staal + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in WWB en 10 min opwarmen + KMnO <sub>4</sub> na 10 min. + oxaalzuur warme oplossing titreren	natriumoxalaat 4 mg/l (Rend. 103%, stdev 0,1)	2,4	39
10	warmwaterbad bij 96±2°C		25ml staal + 5 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2mM + 5 ml KMnO <sub>4</sub> 2mM 10 min. in WWB bij 96±2 °C + 5 ml Naoxalaat 5 mM titratie met KMnO <sub>4</sub> 2 mM	Resorcinol 1 mg/l (Controlekaart: gemid. 1,75 mg O <sub>2</sub> /l, stand. afw 0,07 mg O <sub>2</sub> /l)	2,08	34
11	warmwaterbad met watercirculatie en beschermkap	97°C	25ml staal + 5 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M 10 min bij 97°C + 5 ml KMnO <sub>4</sub> 2mM 10 min. in WWB bij 97 °C + 5 ml Naoxalaat 0,01N titratie met KMnO <sub>4</sub> 2 mM	Resorcinol 1 en 6 mg/l (Rendement > 95%) Glucose (rendement 70%)	3,89	64

Om over te gaan tot een TOC-analyse is het noodzakelijk om de kaliumpermanganaat-norm om te zetten naar een TOC-norm. Bij navraag in het Eurachem netwerk (Isabelle Vercruyse, Belab) en het Vlaams Agentschap Zorg en Gezondheid (afdeling Toezicht Volksgezondheid team Milieugezondheidszorg (Liesbet Van Rooy)) bleek eveneens dat binnen een aantal Europese lidstaten eenzelfde tendens of interesse aanwezig is om over te schakelen naar TOC.

Bij afleiden van een TOC-normwaarde dient wel rekening te worden gehouden met volgende aspecten. De oxidatie met kaliumpermanganaat is gebaseerd op de hoge oxidatiekracht van  $Mn^{7+}$  in zuur milieu. Via de redoxreactie kunnen in principe ook anorganische verbindingen worden geoxideerd, zodat het kaliumpermanganaatgetal niet als directe maat geldt voor het gehalte aan organische stof in het zwembadwater. Bovendien kunnen organische verbindingen, afhankelijk van de structuur, slechts gedeeltelijk worden geoxideerd.

De TOC-meting is gebaseerd op de volledige oxidatie van in water opgeloste organische verbindingen met zuurstof tot kooldioxide. Daarom zal elke organische verbinding in water in principe bijdragen aan het TOC-getal van water. De methode is selectief voor organische verbindingen en daardoor wordt een eenduidig resultaat verkregen voor het gehalte aan organische verbindingen in het zwembadwater.

In Duitsland zijn beide bepalingen (kaliumpermanganaatgetal en DOC) wel met elkaar vergeleken op grotere aantallen monsters, waarbij bovendien is onderzocht of de resultaten van beide methoden vergelijkbaar zijn [Erdinger, 2007]. Dit onderzoek toont aan dat de methoden niet onderling uitwisselbaar zijn. Het dagverloop van de beide parameters vertoont weliswaar overeenkomsten, maar statistisch kan dat niet worden bevestigd. De resultaten van de TOC-meting lijken echter meer plausibel, te meer omdat de waarde van deze parameter in het zwembadwater hoger is dan in het suppletiewater van het zwembad. Bij het kaliumpermanganaatgetal is dat net omgekeerd, wat in Duitsland kan worden verklaard door de aanwezigheid van ijzer en ammonium in het vulwater, die ook worden geoxideerd met de methode. In Nederland is dit niet relevant aangezien het drinkwater waarmee wordt gesuppleerd nauwelijks ammonium en ijzer bevat.

Tijdens de vierde internationale Swimming Pool & Spa Conference in Porto in maart 2011 is door Portugese onderzoekers TOC geïntroduceerd als norm voor zwembadwaterkwaliteit [De Matos Beleza et al, 2011]. De onderzoekers stellen vast dat bij het vaststellen van een norm voor TOC de uitdaging is (i) om rekening te houden met eventuele toevoeging van cyaanuurzuur aan het water door daarvoor te corrigeren en (ii) een unieke waarde te vinden die voor alle typen zwembaden van toepassing is. Voor wat betreft de eerste uitdaging, kan worden aangegeven dat in Vlare II Artikel 5.32.9.2.2. §5 wordt vermeld dat tenzij anders vermeld in de milieuvergunning, chloor het enig toegelaten ontsmettings- en oxidatiemiddel is. Het gebruik van chloorstabilisatoren is niet toegelaten en bijgevolg is verschil tussen oxideerbaarheid en TOC als gevolg van aanwezigheid van chloro-isocyanuraat in principe in Vlaamse openbare zweminrichtingen uit te sluiten. Om de haalbaarheid van een unieke waarde te vinden die voor alle typen zwembaden van toepassing is werd een vergelijking tussen de parameter oxideerbaarheid en het TOC-gehalte op een 100-tal zwembadwaters uitgevoerd.

---

## HOOFDSTUK 2. BEPALING VAN DE OXIDEERBAARHEID EN HET NPOC-GEHALTE

---

### 2.1. INLEIDING

Zwemmers introduceren organische verbindingen in het zwembadwater bijvoorbeeld via urine, zweet, mond- en neusslijm, huid en haren. De oxideerbaarheid is een maat voor de hoeveelheid van deze organische stoffen (huidvet, resten van cosmetica, vervuiling, zweet, ...) in zwembadwater. Voor de bepaling van de hoeveelheid van deze organische stoffen zou eveneens een TOC bepaling kunnen worden uitgevoerd. In onderstaande paragrafen worden de verschillende methodes voor de bepaling van organische verbindingen in zwembadwater verder besproken.

### 2.2. BEPALING VAN DE OXIDEERBAARHEID

Deze methode staat beschreven in :

- WAC/III/D/022 Bepaling van de oxideerbaarheid bij warmte en is gebaseerd op :
- ISO 8467 :1993 Water quality – Determination of permanganate index.

Het bepalen van de oxideerbaarheid (permanganaat index) is een snelle, conventionele methode voor de raming van het gehalte aan organische en oxideerbare anorganische stoffen in water.

Het watermonster wordt met een kaliumpermanganaat oplossing (gekende concentratie) en zwavelzuur verhit onder nauwkeurig gedefinieerde omstandigheden. Hierbij wordt een deel van het toegevoegde kaliumpermanganaat gereduceerd door aanwezige oxideerbare bestanddelen.

Door toevoegen van een gekende overmaat oxaalzuur wordt het niet verbruikte kaliumpermanganaat geneutraliseerd. Door titratie met kaliumpermanganaat wordt de werkelijke overmaat oxaalzuur terug getitreerd. Aan de hand van de verbruikte hoeveelheden kaliumpermanganaat voor monster en blanco, kan men de oxideerbaarheid, uitgedrukt in milligram verbruikte zuurstof per liter (mg/l), berekenen.

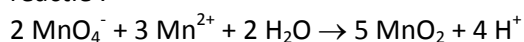
Onmiddellijk na de monsternamen dienen de stalen aangezuurd te worden met 5 ml geconcentreerd zwavelzuur per liter monster. Dit moet ook gebeuren als het staal onmiddellijk geanalyseerd wordt.

De analyse wordt ten laatste 2 dagen na staalname uitgevoerd. Het staal wordt ondertussen bewaard bij 4 °C.

Vele organische verbindingen worden onvolledig geoxideerd. Vluchtige verbindingen, die vóór toevoeging van kaliumpermanganaat ontsnappen, worden niet meebepaald. Daarnaast zijn er anorganische reductantia (Fe(II), sulfiden, sulfieten, nitrieten, ...) die eveneens kaliumpermanganaat verbruiken. De beschreven methode kan daarom niet gebruikt worden om het totale zuurstofverbruik te bepalen.

De kaliumpermanganaat oplossing dient regelmatig gesteld te worden. Bij de titratie reactie is het zeer belangrijk de oplossing regelmatig om te schudden, vermits het kaliumpermanganaat nog sneller ontbindt (tot K<sub>2</sub>O, MnO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) bij hogere temperaturen

Het eindpunt van titraties met KMnO<sub>4</sub> verschuift zeer traag tengevolge van de onderstaande reactie :



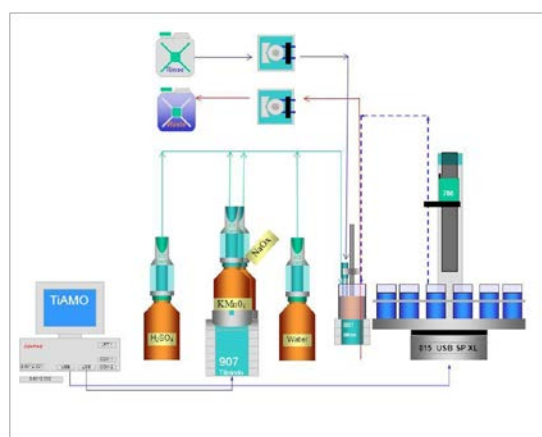
Daarom wordt de titratie pas gestopt wanneer er in de oplossing een paarse kleur ontstaat die zeker 30 seconden blijft bestaan.

### 2.2.1. WERKWIJZE BIJ MANUELE UITVOERING :

- zet het waterbad op voorhand aan zodat dit kan opwarmen
- neem 10 ml staal, voeg 1 ml  $H_2SO_4$  (4 mol/l) toe
- kijk na of het water in het waterbad kookt, indien dit het geval is, zet stalen en standaarden in het bad gedurende 10 minuten
- meet de temperatuur IN een monstertube (deze moet tussen 96-98°C zijn).
- na 10 minuten voeg 1 ml  $KMnO_4$  0,01 N toe (met een tussenpauze van 10 sec per staal)
- laat de  $KMnO_4$  oplossing 10 minuten  $\pm$  15 sec. reageren in het waterbad.
- op dezelfde wijze voeg 1 ml oxaalzuur 0,01 N toe (telkens na 10 sec. per monster)
- laat alle monsters in het waterbad staan en titreren met  $KMnO_4$  0,01 N
- in het laatst getitreerde monsters meet de temperatuur nogmaals. Deze moet  $>80^\circ C$ .

### 2.2.2. WERKWIJZE BIJ AUTOMATISCHE UITVOERING

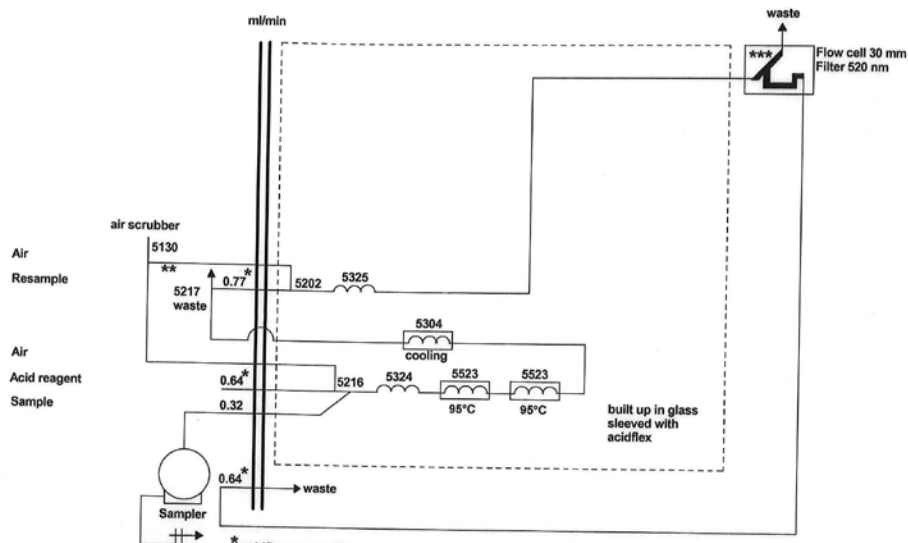
Naast de manuele uitvoering, bieden o.a. Metrohm en Skalar een geautomatiseerde bepaling van de oxideerbaarheid commercieel aan. Bij Metrohm wordt het volledig proces automatisch uitgevoerd en bestuurd via de software. De stalen worden op de sample processor geplaatst. Met de dosing unit van 50 ml wordt 50ml staal overgebracht in de titratiebeker en vervolgens wordt 10 ml  $H_2SO_4$  toegevoegd. Deze titratiebeker bestaat uit een dubbelwandig vat. In de verwarmde buitenrand stroomt olie die op temperatuur wordt gehouden met een thermostatisch bad. In de titratie beker zit een thermometersensor die gekoppeld is aan de software. De temperatuur in het bad staat op  $105^\circ C$  ingesteld, zodanig dat temperatuur in de oplossing in de beker  $95^\circ C$  bedraagt.



Figuur 1 : geautomatiseerde titratie opstelling Metrohm

Wanneer de Sensor de temperatuur van  $95^\circ C$  bereikt (typisch na 11 à 12 minuten) geeft software commando om  $KMnO_4$  toe te voegen (duurt een 15 tal sec). Na de toevoeging is er de start van 10 minuten alvorens natriumoxalaat toe te voegen. Deze handelingen duren bij elk staal precies even lang.

De bepaling van oxideerbaarheid met een doorstroomanalyse methode kan worden uitgevoerd met een geconfigureerde San++ van Skalar. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een doorstroomoliebad en wordt een colorimetrische detectie van het residuele permanganaat uitgevoerd. De monsters verblijven ongeveer 14 minuten in de verwarmingscoil waarvan de temperatuur  $95 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$  bedraagt.



Figuur 2 : flow schema geautomatiseerde doorstroomanalyse opstelling Skalar

### 2.3. BEPALING VAN HET TOC-GEHALTE

Deze methode staat beschreven in :

- WAC/III/D/050 Bepaling van totale organische koolstof (TOC) en/of de opgeloste organische koolstof (DOC)

en is gebaseerd op :

- NBN EN 1484:1997 Wateranalyse – Richtlijn voor het bepalen van de totale organische koolstof (TOC) en van de opgeloste organische koolstof (DOC)
- ISO 8245:1999 Water quality - Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC).

Voor de bepaling van het TOC gehalte kunnen verschillende methodes worden toegepast. Afhankelijk van de werkwijze wordt onderscheid gemaakt tussen volgende operationeel gedefinieerde koolstoffracties.

TC	<i>Total Carbon, totaal koolstof (TC)</i> De som van organisch en anorganisch gebonden koolstof aanwezig in water, met inbegrip van elementair koolstof.
TIC	<i>Total inorganic carbon, totaal anorganisch koolstof (TIC)</i> de som van anorganisch koolstof aanwezig in water in de vorm van elementair koolstof, totaal koolstof dioxide, koolstof monoxide, cyanide, cyanaat en thiocynaat. Opmerking : TOC instrumenten meten doorgaans TIC als enkel CO <sub>2</sub> afkomstig van H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> en HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .
TOC	<i>Total organic carbon, totaal organisch koolstof (TOC)</i> de som van organisch gebonden koolstof aanwezig in water, gebonden aan opgelost of zwevend stof, met inbegrip van cyanaat, elementair koolstof en thiocynaat.

---

DOC	<i>Dissolved organic carbon, opgelost organische koolstof (DOC)</i> de som van organisch gebonden koolstof aanwezig in water afkomstig van verbindingen die doorheen een membraanfilter met poriëngrootte van 0.45 µm passeren, met inbegrip van cyanaat en thiocynaat.
NVOC/NPOC	<i>Non Volatile organic carbon/Non Purgeable organic carbon, Niet purgeerbare organische koolstof (NVOC/NPOC)</i> organische koolstof aanwezig in water dat onder de condities van deze methode niet-purgeerbaar is.
VOC/POC	<i>Volatile organic carbon/Purgeable organic carbon, Purgeerbare organische koolstof (VOC/POC)</i> organische koolstof aanwezig in water dat onder de condities van deze methode purgeerbaar is.

---

De EN 1484/ISO 8245 procedure omvat een directe en indirecte bepaling van het TOC gehalte :

- indirecte TOC bepaling :  $TOC = TC - TIC$
- directe TOC bepaling :  $TOC = NPOC (+ POC)$

In WAC/III/D/050 wordt vermeld dat voor de bepaling van de parameter TOC - gedefinieerd in het besluit van de Vlaamse Regering van 13 december 2002 houdende reglementering inzake de kwaliteit en levering van water bestemd voor menselijke consumptie - de NPOC methode mag toegepast worden.

In de praktijk wordt op drinkwater (of algemeen zuiver water) het niet purgeerbare organische koolstof (NPOC) bepaald en wordt deze gelijk gesteld aan het TOC-gehalte. Bij de NPOC bepaling wordt eerst de anorganische koolstof verwijderd uit de oplossing door toevoeging van een zuur ( $H_3PO_4$ , HCl of  $H_2SO_3$ ) en vervolgens te purgeren om het aldus gevormde  $CO_2$  te verwijderen. Door het purgeren van de TIC worden ook – indien aanwezig - de POC (gedeeltelijk) uit de oplossing geblazen. Daarna wordt de TOC bepaald door verbranding of persulfaatdigestie waarbij de organische koolstofverbindingen op hun beurt ook worden omgezet naar  $CO_2$ . Deze vrijgekomen  $CO_2$  wordt dan naar de detector (meestal een NDIR-detector) geleid voor bepaling van de TOC-concentratie in het monster. In onderstaande paragrafen worden deze methodes verder besproken.

### 2.3.1. VERBRANDING (HTC)

Bij deze methode wordt het monster pyrolytisch verbrand waardoor de organische componenten omgezet worden naar  $CO_2$ .

Voor zoetwater wordt een diversiteit van analysetoestellen gebruikt. Bij deze toestellen wordt het waterstaal geïnjecteerd in een verbrandingsbuis die gevuld is met een katalysator die de reactie met zuurstof bevordert. De verbranding gebeurt bij een temperatuur die gelegen is tussen 600 en 1000 °C. (Bij andere toestellen wordt het waterstaal gepipetteerd in een glazen of keramisch schuitje dat op zijn beurt in de verbrandingsbuis geschoven wordt.) Indien transitie metalen (bijv. Pt, Co, Cu, Ir, hun oxides en legeringen) gebruikt worden kan de verbranding bij lagere temperaturen plaatsvinden (600 à 700 °C). Eén van de problemen bij verbrandingsbuizen is het dode volume/koude zone nabij het injectiepunt. Deze kan een bron zijn van geheugen effecten. De verbrandingstoestellen hebben een constante zuurstofstroom nodig met een hoge zuiverheidsgraad.

Humuszuren worden bij een pH < 2 onoplosbaar. Bij de directe TOC-bepaling waar eerst de TIC (totaal anorganische koolstof) wordt verwijderd door aanzuren gaan de aanwezige humuszuren bijgevolg de oorzaak zijn van een grotere spreiding in de resultaten en een onderschatting van de TOC waarde.



Andere nadelen van deze techniek zijn het feit dat er een hoog achtergrondsignaal is en dat de maximale hoeveelheid monster die kan geïnjecteerd worden maar 2 ml is, bij grotere volumes zullen de katalysator en de oven te veel afkoelen. HTC-analyzers hebben ook een bijkomend achtergrondsignaal dat toeneemt in de tijd, afkomstig van de katalysator en van monsterresidu dat zich opstapelt in de oven. Hierdoor liggen de detectielimieten voor deze technieken hoger dan bij de persulfaattechniek.

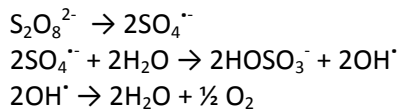
### 2.3.2. PERSULFAATDIGESTIE (PEROXIDIZWAVELZUUR)

Bij deze techniek wordt het monster in een reactievaatje gebracht waaraan dan vervolgens de reagentia worden toegevoegd. Al dan niet in combinatie met UV-licht worden de organische koolstofverbindingen door chemische oxidatie omgezet in CO<sub>2</sub>. Deze techniek heeft als voordeel dat een groter monstervolume, van 0,5 tot 20 ml, kan geanalyseerd worden waardoor de detectielimiet gevoelig kan verlaagd worden. De grootste bijdrage aan achtergrondsignaal is afkomstig van onzuiverheden in het persulfaatreagens waardoor bij lage TOC (< 5 mg/l C) best een zo klein mogelijke hoeveelheid of helemaal geen (enkel UV wordt dan gebruikt om de TOC te oxideren) reagens wordt gebruikt. Op deze manier kunnen voor deze lage metingen de detectielimiet en de precisie nog verbeterd worden.

De gassen die vrijkomen tijdens de digestie worden afgevoerd door een zuurstofstroom of een inert gas naar de detector zodat de koolstofdioxide kan bepaald worden.

Peroxidisulfaat anionen (O<sub>3</sub>SOOSO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) bevatten een peroxiverbinding die thermisch of fotolytisch (ultraviolet licht) kan gesplitst worden. Peroxidisulfaat fungeert dus als bron van radicalen. Deze radicalen reageren onmiddellijk met het organisch materiaal of met water ter vorming van hydroxylradicalen. Deze hydroxylradicalen reageren heftig met het organisch materiaal. Ongeacht welke methode gebruikt wordt om de reactie te starten, alle op peroxidizwavelzuur gebaseerde technieken steunen op de vorming van radicale sulfaationen om de reactie te starten.

Peroxidizwavelzuur ontbindt als hieronder beschreven.

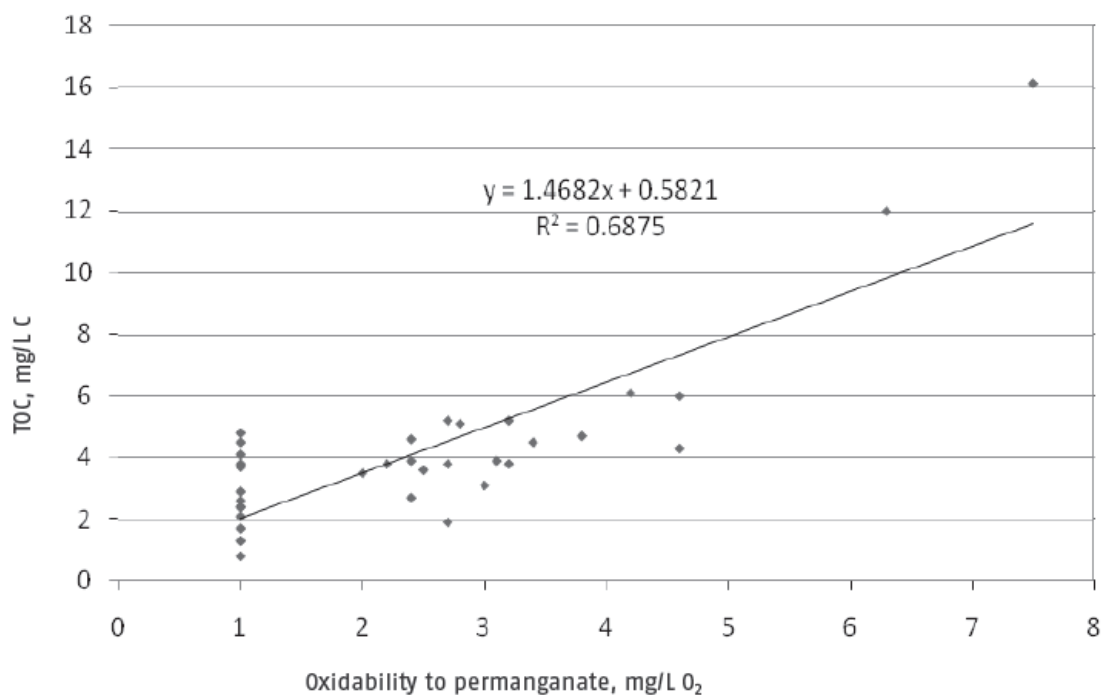


Hoge chloride concentraties (>0,02M) storen de persulfaatdigestie, te wijten aan de vorming van HOCl en andere chlooroxizuren. Dit kan leiden tot de vorming van gechlorideerde waterstofcarbonaten in plaats van volledige omzetting naar koolstofdioxide. Zolang het reagens niet gelimiteerd is kan de verlenging van de reactietijd dit probleem oplossen. Hoe dan ook, trihalomethanen (vb. chloroform, CHCl<sub>3</sub>, en bromoform, CHBr<sub>3</sub>) zijn moeilijk afbreekbaar. Tetrahalomethanen (vb. CCl<sub>4</sub>) bevatten reeds koolstof die volledig geoxideerd is (+IV), daaruit volgt dat er een nucleofiele substitutie (hydrolyse) vereist is voor de omzetting naar CO<sub>2</sub>. Deze omzettingsreactie is traag bij de lage temperaturen die gebruikt worden voor de persulfaatdigestie en is thermodynamisch ongunstig bij de hoge H<sup>+</sup> concentraties. Er bestaat dus een risico dat gehalogeneerde koolwaterstofverbindingen die koolstof(III) of koolstof(IV) bevatten onvolledig terug gevonden worden.

## HOOFDSTUK 3. VERGELIJKENDE ANALYSES

## 3.1. INLEIDING

Er zijn slechts weinig vergelijkende data tussen oxideerbaarheid en TOC in zwembadwater teruggevonden in de literatuur. Zowel door Erdinger, 2007 (Duitsland) als door V. de Matos Beleza, 2011 (Portugal) wordt gewezen op een slechte correlatie tussen beide methodes. In onderstaande figuur zijn enkele vergelijkende data weergegeven voor zwembadwater (V. de Matos Beleza).



Figuur 3 : correlatie tussen TOC en oxideerbaarheid in zwembadwater (V. de Matos Beleza)

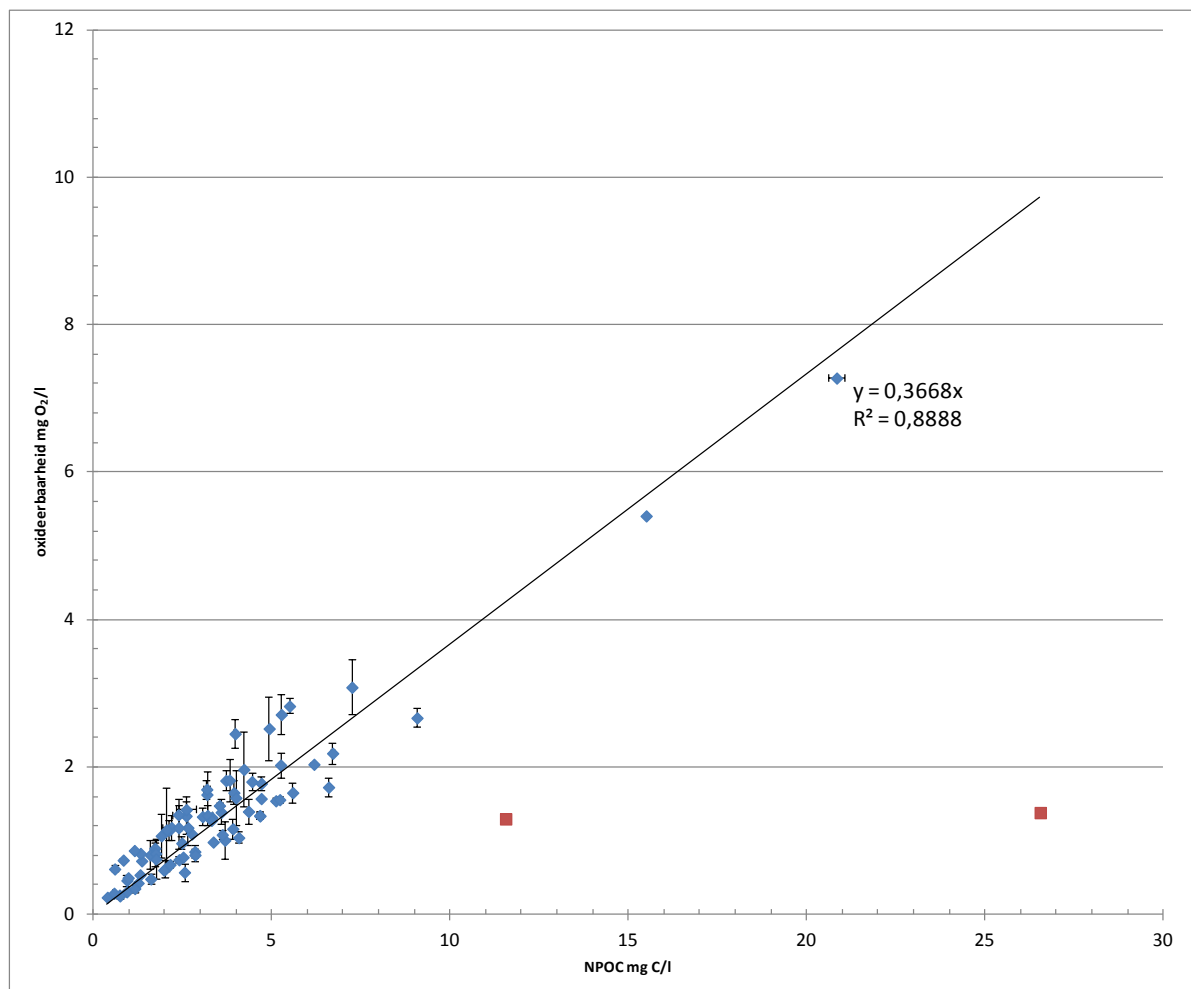
De ruwe data van beide studies werden aangevraagd maar niet bekomen. Het is belangrijk bij een vergelijking tussen 2 methodes om ook de meetonzekerheid en gevoeligheid van de methodes in rekening te brengen. Men kan zich namelijk de vraag stellen in hoeverre het uitvoeren van de oxideerbaarheid door 2 verschillende laboratoria tot een betere correlatie zou hebben geleid dan deze in Figuur 3.

Gezien het belang van het strikt uniform uitvoeren van de oxidatiestap bij de bepaling van de oxideerbaarheid werd in eerste instantie op een 80-tal zwembadwaters een vergelijkende analyse uitgevoerd tussen Laboratorium 1 en VITO. Laboratorium 1 maakt gebruik van een doorstroomanalysemethode voor het uitvoeren van de oxideerbaarheid. VITO maakt gebruik van een katalytische verbranding voor het bepalen van het NPOC gehalte. Door beide laboratoria werden de analyses op dezelfde dag uitgevoerd (om effecten van stabiliteit en conservering te vermijden) en werden ook steeds duplo analyses uitgevoerd (om de reproduceerbaarheid van de methode in kaart te brengen).

### 3.2. RESULTATEN VERGELIJKENDE ANALYSE

In de periode juni – september 2012 werden door Laboratorium 1 81 openbare zwembaden bemonsterd (afkomstig uit België en Nederland). De dag na bemonstering werden in beide laboratoria de analyses ingezet. De mediaan waarde van de ratio NPOC/oxideerbaarheid bedraagt 2.51 (n =79) en er wordt een goede correlatie vastgesteld tussen beide methodes op de verschillende types zwembadwater (slechts 2 van de 81 analyses liggen ver buiten de trendlijn, deze zijn in de figuur weergegeven als rode vierkantjes). De individuele data zijn terug te vinden in bijlage A.

De verhouding TOC/oxideerbaarheid is afhankelijk van de oxidatietrap van koolstof in de organische verbinding. In stoffen aanwezig in water kan het element koolstof verschillende oxidatietrappen aannemen, variërend van -IV (methaan) tot +IV (koolstofdioxide). Op basis van de afgeleide ratio NPOC/oxideerbaarheid van 2.5 kan men afleiden dat organische koolstof in het zwembadwater gemiddeld aanwezig is een hogere oxidatietrap. Voor bijvoorbeeld oxaalzuur (oxidatietrap + III) kan men theoretisch afleiden dat een norm van 5 mg O<sub>2</sub>/l overeen komt met 7.5 mg C/l (  $4 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{ O}_2 \Rightarrow 8 \text{ CO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$ ) of een theoretische ratio van 1.5. Echter, zoals reeds gesteld in de inleiding dient ook in het geval van oxideerbaarheid rekening gehouden te worden met een mogelijke onvolledige oxidatie alsook het feit dat via redoxreactie in principe ook anorganische verbindingen kunnen worden geoxideerd.



Figuur 4 : correlatie tussen NPOC en oxideerbaarheid in 81 openbare zwembadwaters bemonsterd in Vlaanderen (foutenvlaggen zijn standaard deviatie op 2 metingen)

Een mogelijke verklaring voor de betere correlatie tussen beide methodes die in deze studie werd gevonden in vergelijking met data van V. de Matos Beleza is het feit dat de analyses van beide monsters op hetzelfde tijdstip werden uitgevoerd en dit – bij de bepaling van de oxideerbaarheid - strikt volgens eenzelfde oxidatiestap.

---

## HOOFDSTUK 4. RINGTEST

---

### 4.1. INLEIDING

Gezien er een goede correlatie werd vastgesteld tussen oxideerbaarheid en NPOC binnen 2 laboratoria werd een (beperkte) ringtest georganiseerd om het effect van uitvoering van eenzelfde methode (oxideerbaarheid) door verschillende laboratoria eveneens na te gaan. Verder zoals reeds vermeld in § 2.3 kan het NPOC gehalte via persulfaatdigestie of katalytische verbranding worden uitgevoerd. De bedoeling van deze ringtest was eveneens na te gaan in hoeverre de NPOC-bepalingmethoden tot vergelijkbare resultaten komen.

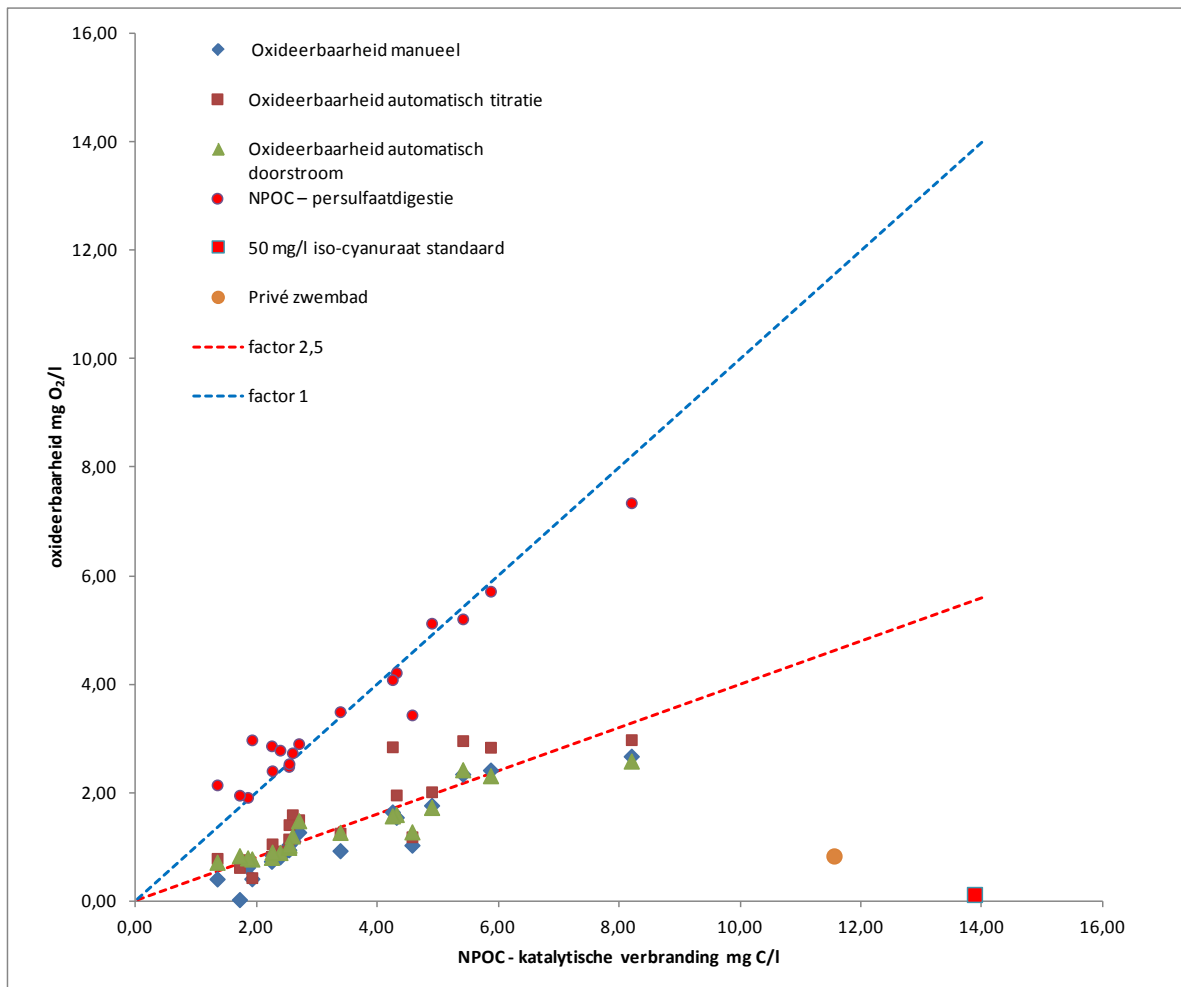
In oktober 2012 werd hiervoor een ringtest georganiseerd op 22 monsters tussen 5 laboratoria. Door laboratorium 1 werden op maandag 22/10/2012 20 Vlaamse openbare zweminrichtingen bemonsterd. Verder werd een 50 mg/l isocyanuraat standaard meegeleverd alsook een privé zwembadwater (Mol). Op 23/10 werden deze monsters binnen het VITO laboratorium verdeeld in verschillende recipiënten met de vereiste conservering: voor Laboratorium 3 100 ml in 0.1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, voor Laboratorium 4 250 ml in 0.1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, voor VITO en Laboratorium 2 in 1 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Er werd gevraagd om op woensdag 24/10/2012 de analyses uit te voeren.

Volgende analyses werden toegepast :

- Oxideerbaarheid manueel (Laboratorium 3) (zie § 2.2.1)
- Oxideerbaarheid automatisch titratie (Laboratorium 4) (zie § 2.2.2)
- Oxideerbaarheid automatisch doorstroom (Laboratorium 1) (zie § 2.2.2)
- NPOC – persulfaatdigestie (Laboratorium 2) (§ 2.3)
- NPOC – katalytische verbranding (VITO) (§ 2.3)

### 4.2. RESULTATEN

In onderstaande figuur wordt een overzicht gemaakt van alle data (de resultaten zijn terug te vinden in bijlage B, enkel afwijkend resultaat monster 20 is niet opgenomen).



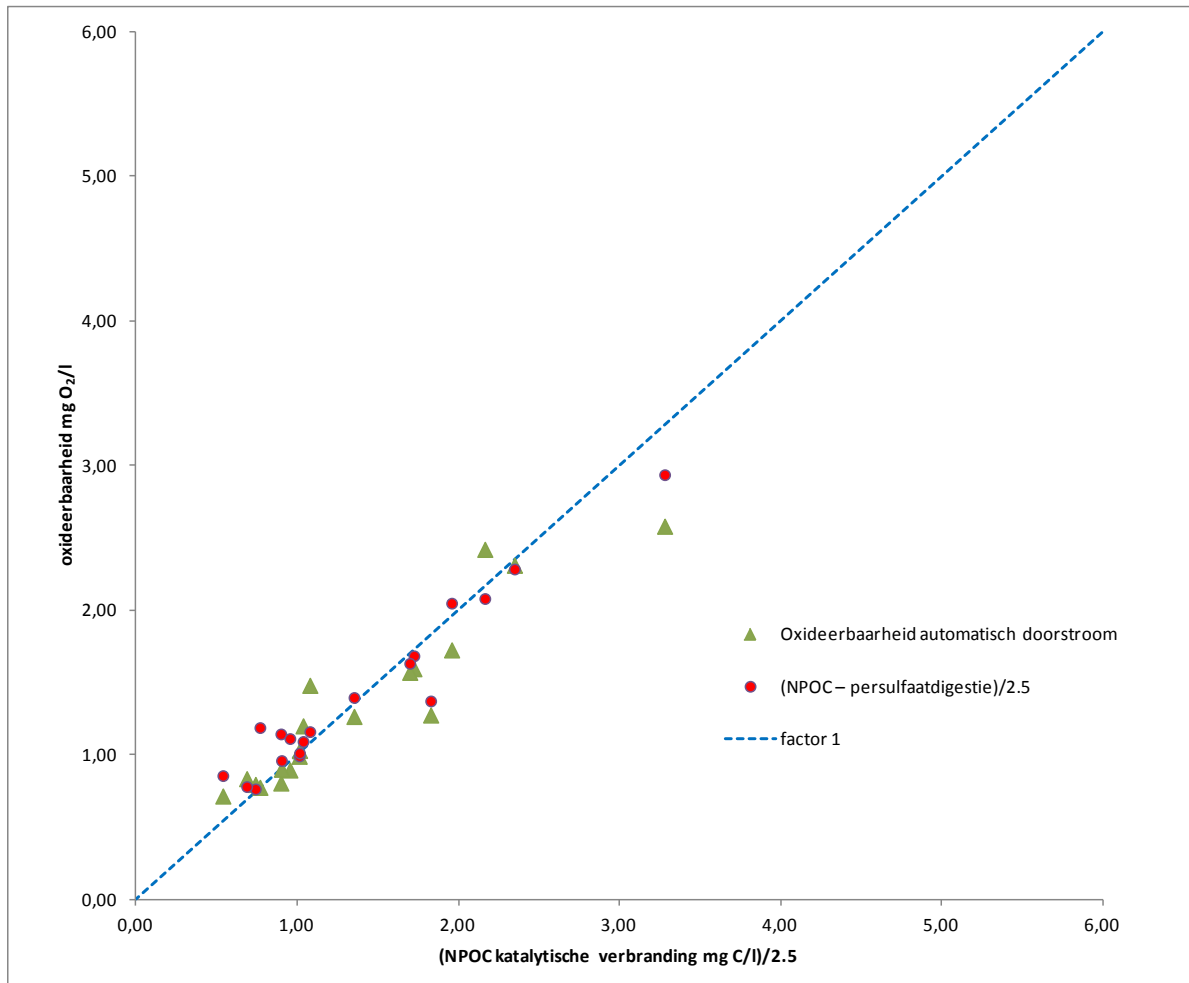
Figuur 5 : correlatie tussen NPOC/katalytische verbranding (x-as) en overige methodes (verwerking van alle data ringtest)

Voor de analyse van openbare zweminrichtingen worden volgende ratio's gevonden (enkel waarden met oxideerbaarheid > 1 mg O<sub>2</sub>/l werden weerhouden) :

- ratio NPOC– katalytische verbranding /Oxideerbaarheid manueel : 2.59 (mediaan, n=10)
- ratio NPOC– katalytische verbranding /Oxideerbaarheid automatisch titratie : 2.07 (mediaan, n=10)
- ratio NPOC– katalytische verbranding /Oxideerbaarheid automatisch doorstroom : 2.68 (mediaan, n=10)
- ratio NPOC– katalytische verbranding /NPOC – persulfaatdigestie : 1.02 (mediaan, n=10)

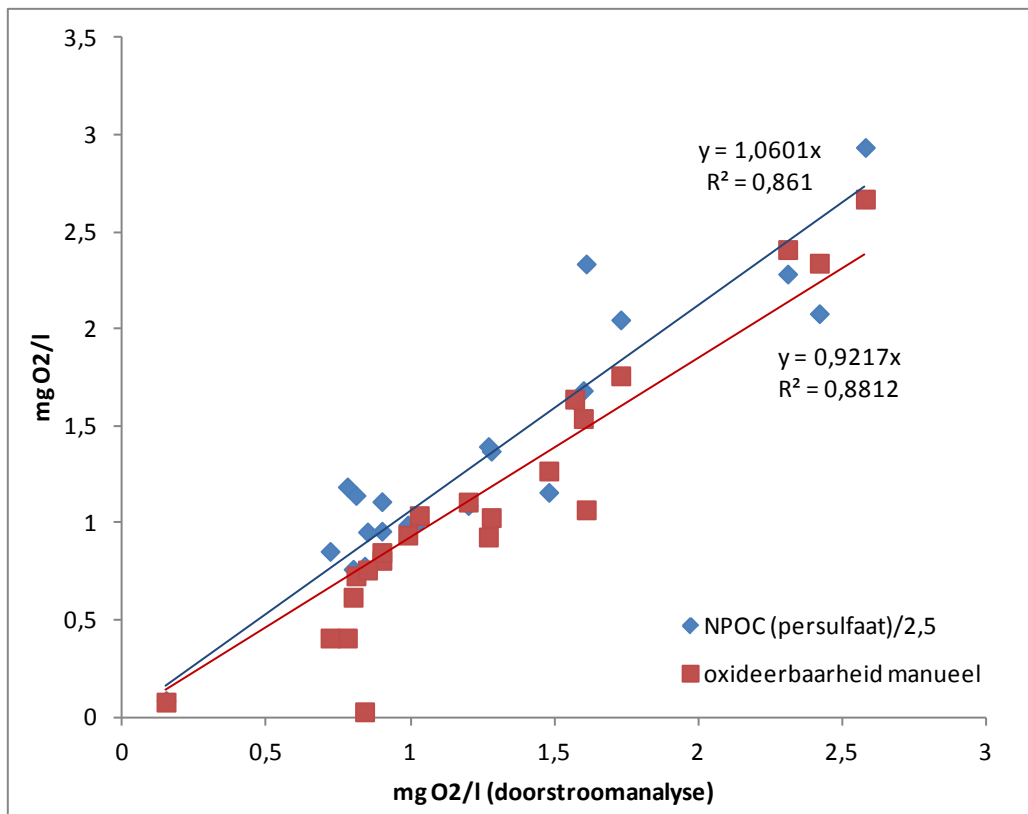
In het privé zwembadwater worden andere ratio's vastgesteld tussen de verschillende methodes. Zoals verwacht, wordt enkel met de NPOC– katalytische verbranding de theoretische waarde van de 50 mg/l isocyanuraat standaard (H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>) teruggevonden. Theoretisch bevat een 50 mg/l isocyanuraat standaard 13.95 mg C/l en met de NPOC– katalytische verbranding werd 13.89 mg C/l gemeten.

Indien de NPOC waarden worden gecorrigeerd met een vaste factor = 2.5 (afgeleid op basis van 80-tal waters van openbare zweminrichtingen, zie HOOFDSTUK 3) dan wordt een volgende correlatie vastgesteld tussen de verschillende methodes.



Figuur 6 : correlatie tussen NPOC/katalytische verbranding (x-as) gecorrigeerd met vaste factor = 2.5 met oxideerbaarheid/ automatisch doorstroom en NPOC/persulfaat digestie in openbare zweminrichtingen

In bovenstaande figuur werden 3 monsters niet mee opgenomen in de correlatie vergelijking : privé zwembadwater, isocyanuraat standaard en zwembadwater monster 20 (zie annex B). Wanneer men de NPOC persulfaatdigestie methode vergelijkt voor alle monsters met de oxideerbaarheid komt men tot volgende figuur. Hierbij valt op dat een vergelijkbare correlatie wordt gevonden tussen gecorrigeerde NPOC (persulfaatdigestie) en oxideerbaarheid (doorstroom) ( $y = 1.06 x$ ,  $R^2 = 0.86$ ) als tussen oxideerbaarheid (manueel) en oxideerbaarheid (doorstroom) ( $y = 0.92 x$ ,  $R^2 0.88$ ) en dit voor alle monsters.

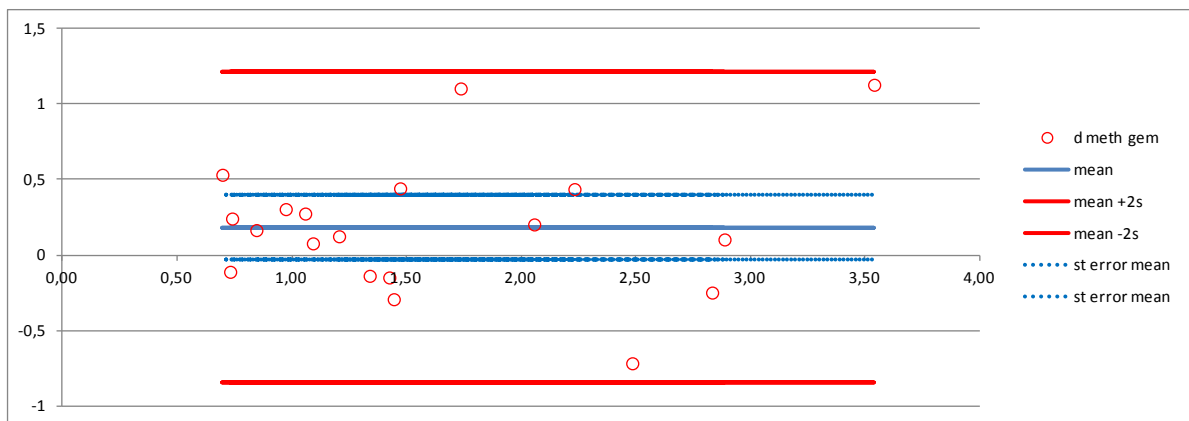


Figuur 7 : correlatie tussen oxideerbaarheid/ automatisch doorstroom (x-as) met NPOC/persulfaat digestie (gecorrigeerd met vaste factor = 2.5) en oxideerbaarheid/ manueel in openbare zweminrichtingen

Teneinde een uitspraak te doen over de overeenstemming van de verschillende methoden op de zwembadwatermonsters werd gebruik gemaakt van Bland-Altman techniek. Met deze methode worden de verschillen die met beide analysemethoden worden bekomen geëvalueerd. Hiervoor worden in de eerste plaats het gemiddeld verschil ( $\bar{d}$ ) en de standaard afwijking ( $s_d$ ) op het verschil berekend. Wanneer verondersteld wordt dat deze verschillen normaal verdeeld zijn kunnen 95% betrouwbaarheidslimieten van overeenkomst tussen beide methodes worden berekend als  $\bar{d} - 1.96 s_d$  en  $\bar{d} + 1.96 s_d$ .

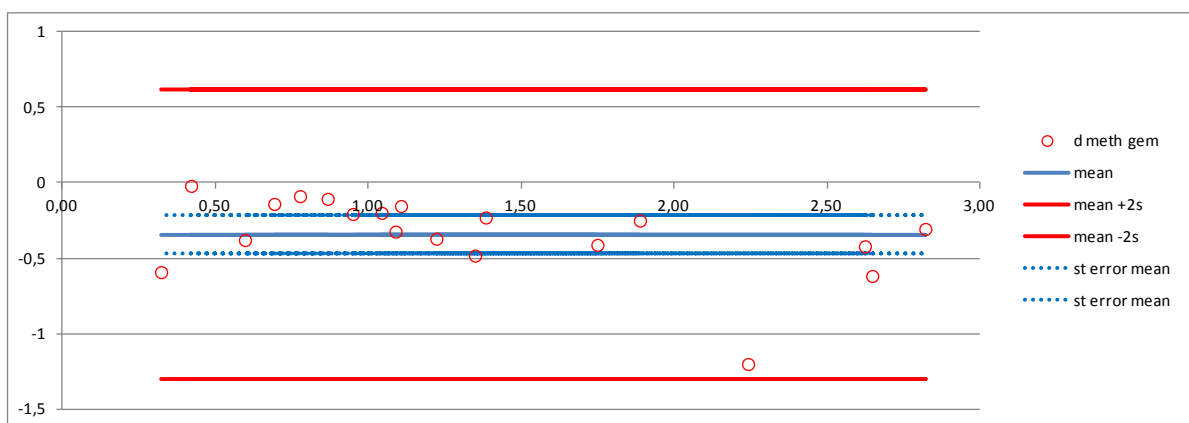
Ter illustratie wordt in een voorbeeld getoond van een typische Bland Altman plot. In eerste instantie wordt het gemiddelde bekomen met elk van de methodes berekend. Voor de vergelijking werden de data van NPOC/katalytische verbranding met een vaste factor = 2.5 gedeeld. De individuele verschillen tussen de gemiddelde datakoppels – in voorliggend geval afkomstig van NPOC/katalytische verbranding en oxideerbaarheid/automatisch titratie - worden gesymboliseerd door de rode bolletjes. De volle blauwe lijn op 0,18 mg O<sub>2</sub>/L geeft het gemiddelde verschil tussen de resultaten van de beide meettechnieken weer. De standaarddeviatie op het gemiddelde verschil bedraagt 0,21 mg O<sub>2</sub>/L en wordt geïllustreerd door de twee blauwe stippellijnen. Tot slot geven de volle rode lijnen het 95% betrouwbaarheidsinterval van overeenkomst tussen beide methodes weer. Dit betekent dat 95% van de afwijkingen tussen deze beide rode lijnen gelegen zijn, in dit geval tussen + 1.2 mg O<sub>2</sub>/L en -0.8 mg O<sub>2</sub>/L. Verder berekent men op basis van de duplo analyses die zijn uitgevoerd een relatieve standaard deviatie van 1.6 % voor de NPOC/katalytische verbranding en 13.7 % voor de oxideerbaarheid/automatisch titratie.





Figuur 8 : Bland Altman plot vergelijking gemiddeld verschil (NPOC/katalytische verbranding)/2.5 en oxideerbaarheid/automatisch titratie (X-as is de gemiddelde waarde bekomen met beide methodes; Y-As is het absoluut verschil tussen beide waardes)

In onderstaande figuur is de vergelijking tussen oxideerbaarheid/manueel en oxideerbaarheid/automatisch titratie weergegeven. Het gemiddelde verschil tussen de resultaten van de beide meettechnieken bedraagt 0,34 mg O<sub>2</sub>/L . De standaarddeviatie op het gemiddelde verschil bedraagt 0,13 mg O<sub>2</sub>/L en wordt geïllustreerd door de twee blauwe stippellijnen (oxideerbaarheid/manueel systematisch lager dan oxideerbaarheid/automatisch titratie). 95% van de afwijkingen tussen beide methoden zijn gelegen tussen + 0.6 mg O<sub>2</sub>/L en -1.3 mg O<sub>2</sub>/L. Een relatieve standaard deviatie van 13.2 % voor de oxideerbaarheid/manueel en 13.7 % voor de oxideerbaarheid/automatisch titratie wordt afgeleid.



Figuur 9 : Bland Altman plot vergelijking gemiddeld verschil oxideerbaarheid/manueel en oxideerbaarheid/automatisch titratie

Het gemiddeld verschil tussen NPOC/katalytische verbranding (met deling door vaste factor = 2.5) en oxideerbaarheid/ automatisch doorstroom bedraagt 0.39 mg O<sub>2</sub>/L. 95% van de afwijkingen tussen beide methoden zijn gelegen tussen + 1.5 mg O<sub>2</sub>/L en -0.7 mg O<sub>2</sub>/L. Een relatieve standaard deviatie van 7.3 % voor de oxideerbaarheid/ automatisch doorstroom wordt afgeleid.

Het gemiddeld verschil tussen oxideerbaarheid/manueel en oxideerbaarheid/ automatisch doorstroom bedraagt  $-0.14 \text{ mg O}_2/\text{L}$ . 95% van de afwijkingen tussen beide methoden zijn gelegen tussen  $+ 1.8 \text{ mg O}_2/\text{L}$  en  $-2.1 \text{ mg O}_2/\text{L}$ .

Op basis van de resultaten van deze ringtest kan besloten worden dat :

- bij gebruik van een vaste factor = 2.5 er geen systematische verschillen worden vastgesteld tussen NPOC (persulfaat) en oxideerbaarheid gehalten.
- Bij gebruik van de NPOC katalytische verbrandingsmethode werd bevestigd dat isocyanuraat wel mee wordt bepaald en dit in tegenstelling tot de oxideerbaarheid en NPOC persulfaat digestiemethode. Verder werd op 1 van de 20 geanalyseerde zwembadwaters van openbare inrichtingen een afwijkende waarde tussen NPOC katalytische verbrandingsmethode en oxideerbaarheid vastgesteld.
- Op basis van de duplo analyses wordt verder vastgesteld dat de relatieve standaarddeviatie van de NPOC methode beter is dan deze van oxideerbaarheid.

---

## HOOFDSTUK 5. BESLUIT

---

De oxideerbaarheid is een maat voor de hoeveelheid organische stoffen (urine, huidvet, resten van cosmetica, vervuiling, zweet, ...) in zwembadwater. Ter vervanging van (of naast) de huidige in VLAREM gedefinieerde grenswaarde voor oxideerbaarheid van  $\text{mg O}_2/\text{l} < 5$  door een grenswaarde uitgedrukt in  $\text{mg C/l}$  werden een 100-tal zwembadwaters geanalyseerd.

Voor zwembadwater zou het namelijk wenselijk zijn om een NPOC-analyse uit te voeren vanwege de eenvoud van de analyse en de eenduidigheid van het resultaat. De verhouding NPOC/oxideerbaarheid is afhankelijk van de oxidatietrap van koolstof in de organische verbindingen aanwezig in het zwembadwater. Bovendien werd ook vastgesteld dat de oxidatiestap bij het uitvoeren van de oxideerbaarheid (temperatuur van 96 - 98 °C en een verblijftijd van 10 min  $\pm$  15 sec) zeer kritisch is met mogelijke grote schommelingen aan oxidatie rendementen tot gevolg.

Om de correlatie tussen NPOC en oxideerbaarheid in kaart te brengen werden in eerste instantie een 80-tal vergelijkende analyses uitgevoerd op zwembadwater bemonsterd in Belgische en Nederlandse openbare zweminrichtingen. Op basis van deze analyses werd een factor 2.5 afgeleid (correlatiecoëfficiënt 0.89) tussen het NPOC-gehalte (katalytische verbranding) en de oxideerbaarheid (automatische doorstroomanalyse).

Om de invloed van de uitvoering van de analyse (zowel NPOC als oxideerbaarheid) op deze factor te bestuderen werden een 20-tal zwembadwaters vervolgens in een ringtest aangeboden aan 5 laboratoria. Op deze monsters werd het NPOC gehalte (katalytische verbranding en persulfaat methode) alsook de oxideerbaarheid met verschillende werkwijzen (manuele methode, automatische titratie en doorstroomanalyse) bepaald. Bij gebruik van een vaste factor = 2.5 werden er geen systematische verschillen vastgesteld tussen NPOC (persulfaat) en de oxideerbaarheid gehalten voor zwembadwater van openbare inrichtingen. Bij gebruik van de NPOC katalytische verbrandingsmethode werd bevestigd dat isocyanuraat wel mee wordt bepaald (in tegenstelling tot de oxideerbaarheid en NPOC persulfaat digestiemethode). Op 1 van de 20 geanalyseerde zwembadwaters van openbare inrichtingen werd een afwijkende waarde tussen NPOC katalytische verbrandingsmethode en de oxideerbaarheid vastgesteld. Verder werd vastgesteld dat de spreidingen van de duplo analyses gebruik makend van de NPOC methode significant lager zijn dan de spreidingen van de duplo's bij de oxideerbaarheid. De bepaling van de oxideerbaarheid vergt een strikt uniforme uitvoering om tot juiste waarden te komen. Tussen (erkende) laboratoria die de oxideerbaarheid veelvuldig in routine uitvoeren worden vergelijkbare gehalten verkregen.

Op basis van deze studie wordt een even goede correlatie gevonden tussen NPOC- oxideerbaarheid uitgevoerd door 2 verschillende laboratoria als tussen oxideerbaarheid-oxideerbaarheid uitgevoerd door 2 verschillende laboratoria en zou een NPOC-grenswaarde van 12.5  $\text{mg C/l}$  kunnen worden vooropgesteld ter vervanging van (of naast) de grenswaarde voor oxideerbaarheid van 5  $\text{mg O}_2/\text{l}$ . De aanwezigheid van isocyanuraat geeft een verhoogd NPOC-gehalte (indien gemeten met katalytische verbranding) in vergelijking met oxideerbaarheid. Het gebruik van chloorstabilisatoren is echter niet toegelaten in VLAREM.

**LITERATUURLIJST**

1. Erdinger, L. (2007). Vergleich der Parameter "Total Organic Carbon" und "Permanganat-Index". A.B. Archiv des Badewesens. Nr. 03/07. pp. 143 – 148.
2. De Mato Belez, V., R. Santos Costa, M. Pinto Baptista (2011). Introduction of the parameter 'Total Organic Carbon' as a standard for the quality control of swimming pool water. Proceedings of the Fourth International Conference Swimming Pool & Spa. Porto, 2011.

## Annex A : data vergelijking

Code Vito	NPOC	NPOC	Oxideerbaarheid (PI)	Oxideerbaarheid (PI)	RATIO
	meting 1	meting 2	meting 1	meting 2	
	mg C/l	mg C/l	mg O2/l	mg O2/l	
1	3,68	3,67	1,19	0,83	3,64
2	4,65	4,67	1,37	1,31	3,48
3	3,60	3,61	1,13	1,04	3,32
4	2,86	2,81	0,91	0,8	3,32
5	2,39	2,39	0,77	0,72	3,21
6	0,92	0,93	0,3	0,32	2,98
7	2,01	2,01	0,7	0,54	3,24
8	4,33	4,35	1,52	1,28	3,10
9	4,69	4,71	1,85	1,71	2,64
10	6,59	6,58	1,82	1,64	3,81
11	4,06	4,07	1,1	0,99	3,89
12	0,74	0,72	0,23	0,28	2,88
13	3,31	3,31	1,31	1,33	2,51
14	5,10	5,11	1,57	1,52	3,30
15	5,57	5,59	1,75	1,56	3,37
16	9,06	9,07	2,76	2,58	3,40
17	2,84	2,84	0,75	0,87	3,51
18	2,75	2,75	1,1	1,09	2,51
20	0,39	0,37	0,24	0,23	1,62
21	1,60	1,60	0,44	0,53	3,30
22	1,25	1,24	0,42	0,44	2,90
23	1,96	1,97	0,6	0,61	3,25
24	11,51	11,59	1,19	1,41	
25	1,73	1,70	0,95	0,85	1,91
26	2,54	2,55	0,66	0,49	4,43
27	2,50	2,51	0,76	0,8	3,21
28	4,66	4,65	1,38	1,31	3,46
29	26,56	26,52	1,5	1,27	
30	1,17	1,13	0,39	0,32	3,24
31	5,22	5,26	2,15	1,91	2,58
32	3,05	3,05	1,41	1,25	2,29
33	2,46	2,48	1,03	0,91	2,55
34	1,70	1,69	0,89	0,79	2,02
35	3,60	3,55	1,51	1,27	2,57
36	4,44	4,43	1,89	1,72	2,46
37	3,28	3,10	1,44	1,25	2,37
38	2,16	2,12	0,71	0,65	3,15
39	0,61	0,57	0,65	0,59	0,95
40	3,53	3,52	1,46	1,5	2,38

Code Vito	NPOC	NPOC	Oxideerbaarheid (PI)	Oxideerbaarheid (PI)	RATIO
	meting 1	meting 2	meting 1	meting 2	
	mg C/l	mg C/l	mg O2/l	mg O2/l	
41	15,50	15,48	(5,32)	5,41	2,86
42	0,83	0,83	0,75	0,73	1,12
43	4,93	4,91	2,83	2,22	1,95
44	3,93	3,87	1,26	1,07	3,35
45	3,35	3,35	0,99	0,98	3,40
46	5,22	5,21	1,59	1,53	3,34
47	0,93	0,93	0,41	0,52	2,00
48	0,72	0,73	0,26	0,27	2,72
49	4,71	4,68	1,57	1,58	2,98
50	6,19	6,16	2,05	2,03	3,03
51	3,32	3,28	1,29	1,27	2,58
52	0,55	0,58	0,29	0,29	1,96
53	0,98	0,95	0,5	0,5	1,93
54	2,12	2,11	1,24	1,05	1,85
55	1,89	1,90	1,28	0,86	1,77
56	3,99	3,94	2,59	2,32	1,62
57	1,59	1,58	0,95	0,67	1,96
58	6,67	6,73	2,29	2,09	3,06
59	2,61	2,57	1,52	1,16	1,93
60	5,47	5,51	2,9	2,76	1,94
61	1,29	1,31	0,54	< 0,5	2,41
62	3,17	3,18	1,85	1,41	1,95
63	3,10	3,24	1,79	1,61	1,86
64	3,94	3,92	1,77	1,54	2,37
65	3,72	3,69	1,92	1,72	2,04
66	1,74	1,73	0,96	0,7	2,09
67	2,64	2,64	1,35	1,01	2,24
68	4,21	4,21	2,33	1,61	2,14
69	3,99	3,98	1,85	1,32	2,51
70	3,82	3,79	2,03	1,62	2,08
71	1,35	1,34	0,73	< 0,5	1,84
72	1,32	1,30	0,83	< 0,5	1,58
73	1,74	1,74	0,95	0,56	2,30
74	1,14	1,14	0,87	< 0,5	1,31
75	2,80	2,39	1,5	1,35	1,82
76	20,98	20,68	7,28	7,28	2,86
77	2,35	2,01	1,3	1,06	1,85
78	7,26	7,22	3,35	2,82	2,35
79	2,50	2,25	1,51	1,2	1,75
80	5,26	5,26	2,91	2,52	1,94
81	2,40	2,36	1,39	0,97	2,02

---

Code Vito	NPOC	NPOC	Oxideerbaarheid (PI)	Oxideerbaarheid (PI)	RATIO
	meting 1	meting 2	meting 1	meting 2	
	mg C/l	mg C/l	mg O2/l	mg O2/l	
82	2,10	1,99	1,55	0,75	1,78
				mediaan	2,51

## Annex B : data ringtest

Staal	Omschrijving	VITO				LAB 2		LAB 1				LAB 3				LAB 4			
		NPOC 1	NPOC 2	average	rsd	NPOC 1	average	PI 1	PI 2	average	rsd	PI 1	PI 2	average	rsd	PI 1	PI 2	average	rsd
		mg C/l	mg C/l	mg C/l	%	mg C/l	mg C/l	mg O2/l	mg O2/l	mg C/l	%	mg O2/l	mg O2/l	mg C/l	%	mg O2/l	mg O2/l	mg C/l	%
1	zwembadwater	4,58	4,57	4,58	0,15	3,43	3,43	1,32	1,23	1,28	4,99	1,01	1,05	1,03	2,13	1,33	1,04	1,18	17,39
2	zwembadwater	1,93	1,92	1,93	0,37	2,97	2,97	0,72	0,83	0,78	10,04	0,41	0,41	0,41	0,00	0,46	0,40	0,43	9,36
3	zwembadwater	2,26	2,24	2,25	0,63	2,86	2,86	0,88	0,73	0,81	13,18	0,73	0,73	0,73	0,00	0,80	0,84	0,82	2,84
4	zwembadwater	2,40	2,38	2,39	0,59	2,78	2,78	0,89	0,90	0,90	0,79	0,94	0,69	0,81	21,12	0,90	0,94	0,92	2,61
5	zwembadwater	1,36	1,34	1,35	1,05	2,14	2,14	0,71	0,72	0,72	0,99	0,42	0,40	0,41	4,00	0,90	0,67	0,79	21,05
6	zwembadwater	2,67	2,73	2,70	1,57	2,90	2,90	1,56	1,40	1,48	7,64	1,29	1,25	1,27	2,17	1,61	1,39	1,50	10,33
7	zwembadwater	4,91	4,89	4,90	0,29	5,12	5,12	1,78	1,67	1,73	4,51	1,79	1,74	1,76	2,21	2,05	1,98	2,01	2,67
8	zwembadwater	2,22	2,30	2,26	2,50	2,40	2,40	0,90	0,90	0,90	0,00	0,87	0,83	0,85	3,26	1,07	1,04	1,05	1,95
9	zwembadwater	8,26	8,15	8,21	0,95	7,34	7,34	2,70	2,46	2,58	6,58	2,67	2,67	2,67	0,00	3,04	2,91	2,97	2,95
10	zwembadwater	3,41	3,36	3,39	1,04	3,49	3,49	1,26	1,27	1,27	0,56	0,93	0,93	0,93	0,00	1,31	1,19	1,25	7,07
11	zwembadwater	1,93	1,78	1,86	5,72	1,91	1,91	0,79	0,80	0,80	0,89	0,76	0,49	0,62	30,24	0,80	0,72	0,76	7,79
12	zwembadwater	5,41	5,42	5,42	0,13	5,20	5,20	2,47	2,37	2,42	2,92	2,36	2,32	2,34	1,42	3,13	2,78	2,96	8,52
13	zwembadwater	2,58	2,61	2,60	0,82	2,73	2,73	1,16	1,24	1,20	4,71	1,09	1,12	1,11	1,98	1,67	1,51	1,59	7,47
14	zwembadwater	2,54	2,53	2,54	0,28	2,48	2,48	1,09	0,89	0,99	14,28	0,97	0,92	0,94	3,52	1,17	1,12	1,14	2,72
15	zwembadwater	4,34	4,29	4,32	0,82	4,21	4,21	1,59	1,60	1,60	0,44	1,54	1,55	1,54	0,37	2,02	1,89	1,95	4,59
16	zwembadwater	2,53	2,55	2,54	0,56	2,53	2,53	1,06	1,00	1,03	4,12	1,04	1,04	1,04	0,00	1,49	1,32	1,41	8,59
17	zwembadwater	4,26	4,24	4,25	0,33	4,08	4,08	1,75	1,39	1,57	16,21	1,60	1,68	1,64	3,36	3,69	1,99	2,84	42,30
18	zwembadwater	5,86	5,89	5,88	0,36	5,71	5,71	2,35	2,27	2,31	2,45	2,43	2,40	2,41	0,70	2,81	2,86	2,83	1,40
19	zwembadwater	1,71	1,73	1,72	0,82	1,95	1,95	0,79	0,88	0,84	7,62	0,03	0,02	0,03	43,51	0,53	0,71	0,62	21,28
20	zwembadwater	23,61	23,63	23,62	0,06	5,84	5,84	1,70	1,52	1,61	7,91	1,08	1,05	1,07	1,59	1,43	2,16	1,80	28,98
21	iso-cyanuraat standaard	13,88	13,89	13,89	0,05	0,22	0,22	0,14	0,16	0,15	9,43	0,08	0,08	0,08	0,00	0,08	0,22	0,15	64,11
22	privé zwembadwater	11,57	11,55	11,56	0,12	2,39	2,39	0,80	0,90	0,85	8,32	0,76	0,76	0,76	0,75	0,87	0,93	0,90	4,71