

1970 ^{II} WERKGROEP VOOR HET ONDERZOEK
NAAR HET GEDRAG VAN MARIENE EN
ESTUARIENE SEDIMENTEN OP
CHEMISCHE POLLUENTEN

DETECTIE EN BEPALING VAN ZWAVEL

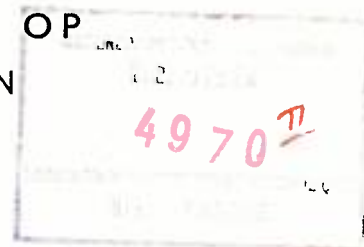
RAPPORT Nr 2

November 1972

02179

28 474

WERKGROEP VOOR HET ONDERZOEK
NAAR HET GEDRAG VAN MARIENE EN
ESTUARIENE SEDIMENTEN OP
CHEMISCHE POLLUENTEN



DETECTIE EN BEPALING VAN ZWAVEL

RAPPORT Nr 2

November 1972

WERKGROEP VOOR HET ONDERZOEK NAAR HET GEDRAG VAN MARIENE
EN ESTUARIENE SEDIMENTEN OP CHEMISCHE POLLUENTEN

De rapporten, die in het kader van deze werkgroep zullen gepubliceerd worden, staan onder de verantwoordelijkheid van die leden, wier onderzoeksspecialiteit rechtstreeks verband houdt met het beschreven onderwerp.

Deze leden met hun onderzoeksspecialiteit zijn voor,

- de Geologische Groep

A. BASTIN - Mariene Geologie en Toegepaste Geologie

S. WARTEL - Fysische Sedimentologie

- de Chemische Groep

P. DAENENS - Toxicologie

C. DE RANTER - Analytische Chemie

X G. WILLEMS - Analytische Chemie

King pharmacien

Correspondentieadres

- Voor de Geologische Groep

Koninklijk Belgisch Instituut voor Natuurwetenschappen
Vautierstraat 31 - 1040 Brussel

- Voor de Chemische Groep

Farmaceutisch Instituut
Ed. Van Evenstraat 4 - 3000 Leuven

RAPPORT N° 2

STUDIE NAAR HET GEDRAG VAN SCHELDESSEDIMENTEN

OP CHEMISCHE VERONTREINIGINGEN

Dit rapport handelt over de detectie en bepaling van elementaire zwavel in Scheldesedimenten alsook over de bepaling van organische koolstof. Dit werk werd uitgevoerd, in het kader van de werkgroep, door H. VANDERSTAPPEN, T.I., H.I.D., Mechelen, onder de leiding van G. WILLEMS, P. DAENENS en C. DE RANTER.

De Scheldemonsters werden genomen met de logistieke steun van de Antwerpse Zeediensten (Ministerie van Openbare Werken).

SAMENVATTING

Alle genomen monsters in het Schelde-estuarium bevatten, na chromatograferen, een zelfde component, elementaire zwavel. Dit werd door massaspectrometrie bevestigd. De kwantitatieve bepaling ervan werd zowel volumetrisch als polarografisch uitgevoerd, en schommelt rond de 10 tot de 1000 ppm.

RESUME

Tous les échantillons, prélevés dans l'estuaire de l'Escaut, contiennent un composant commun, le soufre élémentaire. Ceci a été démontré par spectrometrie de masse. Le dosage en a été fait et par volumétrie et par polarographie. C'est ainsi qu'on a constaté que tous les échantillons contiennent environ de 10 à 1000 ppm de soufre.

SUMMARY

All the samples taken from the Scheldt estuarium contain elementary sulfur. This was proved by mass spectrometry. The quantitative analysis was carried out by a volumetric and polarographic method. All the samples contain sulfur as S⁰ from 10 to 1000 ppm or more.

STUDIE NAAR HET GEDRAG VAN SCHELDESEDIMENTEN

OP CHEMISCHE VERONTREINIGINGEN

--oOo--

DETECTIE EN BEPALING VAN ZWAVELInleiding

In tegenstelling tot het voorgaand rapport, waarin onze belangstelling uitging naar het ionenwisselend vermogen van Scheldeslib, werd in deze studie eerder aandacht geschonken aan de bepaling van de chemische samenstelling ervan. Het lag vooral in onze bedoeling de aanwezigheid van industriële polluenten van organische natuur, die door een of ander sorptiemechanisme op slib gebonden zouden worden, aan te tonen. Om deze verbindingen, die in zeer kleine concentraties voorkomen, van hun substraat los te maken, werd er gebruik gemaakt van organische extractiemiddelen. De geëxtraheerde componenten werden vervolgens, voor verdere scheiding en identificatie, aan chromatografische technieken onderworpen.

In alle onderzochte monsters, kwam één component regelmatig voor, die aan een massaspectrometrische analyse onderworpen werd. Het bleek elementaire zwavel te zijn, waarvoor een kwantitatieve methode op punt gezet werd.

Gezocht werd naar een snelle methode met voldoende selectiviteit, die de zwavel zou bepalen in zijn elementaire vorm, in aanwezigheid van zwavel onder andere oxidatietrappen dan nul, in het Scheldeslib aanwezig.

Er werd achtereenvolgens een titrimetrische (1) en een polarografische methode (2) uitgetest; het was deze laatste die best aan voornoemde eisen voldeed.

Om tenslotte de totale verontreinigingsgraad van de Scheldesedimenten na te gaan, werd er eveneens een T.O.C.-bepaling uitgevoerd. Dit geschiedde volgens de methode van BUSH (3). Het is een methode, die in landbouw en mineralogie wordt toegepast, maar die in de gegeven omstandigheden geen voldoende meetnauwkeurigheid bleek op te leveren.

Hoofdstuk 1 : Kwalitatief onderzoek der Scheldemonsters

Bij het toekomen op het laboratorium, werden de monsters zo vlug mogelijk gestabiliseerd door drogen in een vacuüm-rotator bij 40°, gedurende 2 tot 3 uur. Na homogenisatie werden ze in glazen potten bewaard. Vervolgens werden ze aan extractie met organische solventen onderworpen.

In een voorafgaand onderzoek, en om een zo volledig mogelijke extractie te bekomen, werden de slibmonsters viermaal met 100 ml vers solvent gerefluxeerd gedurende 20 minuten. Het slibextract werd telkens gefiltreerd en ingedampt. Na indampen bekwam men een extract met variërende kleur en geur al naargelang het onderzochte monster en het gebruikte extractiemiddel.

Er werd vervolgens overgeschakeld naar een stapsgewijze extractie, waarbij gebruik gemaakt werd van een reeks extraherende mengsels met stijgende polariteit. De kleur ging telkens van geel naar kleurloos over, na gebruik van ongeveer 200 ml extractiemiddel. Om zich een idee te vormen van de hoeveelheid materiaal dat geëluëerd werd, werd er van elke fractie een droogrest bepaald.

In onderstaande tabel wordt het resultaat weergegeven uitgaande van 24,8 gram monster M 38

ether	petroleïne	gewicht droogrest
-	100	0,0747
10	90	0,0091
20	80	0,0045
40	60	0,0054
60	40	0,0025
80	20	0,0036
100	-	0,0137
methanol		0,2426
		0,3461 gram

De petroleïnefractie bevatte een produkt, dat na omkristalliseren in CH_2Cl_2 fijne naaldvormige kristallen gaf met een smeltpunt van 126-127°.

Daar er door voornoemde stapsgewijze extractie geen selektieve scheiding werd bekomen, hetgeen door dunnelaagchromatografie aangetoond werd, werd een scheiding uitgevoerd op het totaal extract.

Als sorbens werd gebruik gemaakt van Silicagel G + 13% gips, waarmee preparatieve platen werden vervaardigd met een laagdikte van 0,75 mm. Deze platen werden geactiveerd op 110° gedurende 1 uur, gewassen met een mengsel 1/1 methanol en chloroform. Als loopvloeistof werd een mengsel petroleïne-ether-benzeen gebruikt in verhouding 40-10-10. Als detectiemiddel, een oplossing 0,85 % AgNO_3 opgelost in fenoxxyethanol en UV-licht van 366 μ .

Voor vier monsters, afkomstig van drie ver van elkaar gelegen plaatsen in het Schelde-estuarium, werd telkens een ingewikkeld chromatogram bekomen, die nochtans in grote lijnen onderling vergelijkbaar waren. Er scheen namelijk een analogie te bestaan inzake kleurintensiteit en Rf-waarde van de zones. (fig. 1, 2, 3, 4. Voor de localisatie van de bodemonsters, zie Hfd 4). Onder UV-licht van 254 μ op een fluorescerende plaat kwam duidelijk één voorname absorptieband naar voor, met een Rf-waarde van 0,7-0,8 (fig. 5). Na besproeing met een AgNO_3 -fenoxxyethanol-oplossing werd deze zone geel, nadien zwart, onder invloed van licht. Deze zone werd geëluëerd en na tweemaal zuiveren door middel van preparatieve dunnelaagchromatografie, massaspectrometrisch geïdentificeerd.

De kristallen werden bij 50° in de massaspectrometer gebracht en volgend massaspectrum werd hierbij opgenomen (fig. 6)

Op dit spectrum kunnen alle mogelijke fragmentionen van S_8 geïdentificeerd worden, nl. S_2 , S_3, evenals verschillende van hun isotoopfragmenten, ontstaan uit combinaties tussen ^{32}S en ^{34}S in allerlei verhoudingen.

De waarschijnlijkheid van de verschillende combinatie-mogelijkheden gedraagt zich als een binomiumontwikkeling :

$$(a + b)^n = a^n + \frac{n}{1} a^{n-1} b + \frac{n(n-1)}{1 \cdot 2} a^{n-2} b^2 +$$

$$\frac{n(n-1)(n-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3} \cdot a^{n-3} b^3 \dots b^n$$

De natuurlijke abundantie van ^{34}S is gelijk aan 4,22% (Handbook of Chemistry and Physics 51 ed.) De relatieve abundanties voor de verschillende fragmentionen kunnen dus berekend worden door middel van reeksontwikkeling en kunnen gemeten worden op het massaspectrogram. Deze piekverhoudingen of relatieve abundanties komen voldoende overeen zoals uit onderstaande tabel blijkt.

<u>Fragmention</u>	<u>Berekende relatieve abund.</u>		<u>gemeten rel. abund.</u>
S_2	^{66}S	8,08%	8%
S_3	^{98}S	11,6%	11%
S_4	^{130}S	14,8%	14%
S_5	^{162}S	17,7%	18%
S_6	^{194}S	20,4%	21%
S_7	^{226}S	22,8%	23%
S_8	^{258}S	24,9%	25%

Voor S_8 bemerkt men in het massaspectrum drie pieken, nl. $^{256}(\text{S}_8)$, $^{258}(\text{S}_8)$ en $^{260}(\text{S}_8)$, met een respectievelijke gemeten abundantie van 71,0% - 24,6% - 4,3% tegen een berekende waarde van 70,8% - 24,9% en 3,9%.

Zelfs de twee kleine pieken van ^{257}S en ^{259}S of $^{32}\text{S}_7$ ^{33}S en $^{32}\text{S}_6$ ^{34}S ^{33}S zijn waarneembaar.

Over de identiteit van elementaire zwavel blijft dus geen twijfel meer over.

Hoofdstuk 2 : Bepaling van het zwavelgehalte

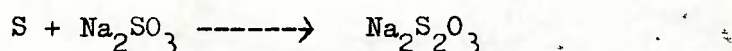
Er moest nu gezocht worden naar een snelle en juiste methode die toeliet in een groot aantal slibmonsters de elementaire zwavel te doseren in aanwezigheid van zwavelverbindingen onder andere oxidatietrappen.

Het scheen ons immers interessant de spreiding en de concentratie van die elementaire zwavel in het Scheldeslib na te gaan, om zodoende de herkomst ervan te kunnen achterhalen.

Twee methodes, een volumetrische (1) en een polarografische (2) werden uitgetest.

De Volumetrische Methode

Het principe steunt op de reactie



Het gevormde $Na_2S_2O_3$ kan vervolgens iodometrisch worden getitreerd en is de maatstaf van het zwavelgehalte.

Werkwijze

Ongeveer 3 gram slibmonster worden nauwkeurig afgewogen en in een erlenmeyer van 250 ml overgebracht, waarin zich reeds 20 ml Na_2SO_3 15% bevinden.

Het mengsel wordt gedurende 2 uur gekookt, en na afkoeling tot kamertemperatuur, wordt het slib afgecentrifugeerd en overvloedig nagespoeld met water. Ter neutralisering van de overmaat Na_2SO_3 worden 5 ml. formaldehyde 37% toegevoegd en vervolgens krachtig geschud. De oplossing wordt aangezuurd met 3 ml HCl 6 N. Vervolgens worden 10 ml KI 10% en 5 ml KIO_3 0,1 N toegevoegd. Een kleuromslag van bruin-geel naar bruin doet zich voor. De overmaat vrijgestelde jodium wordt met $Na_2S_2O_3$ 0,1 N teruggetitreerd in aanwezigheid van zetmeel als indikator.

Resultaten

	afgewogen gewicht	teruggevonden gewicht	% S	stand. deviatie
M 41	3081,6 mg	7,26 mg S	0,235	0,055
	2985,6	5,50	0,184	
	3093,8	8,99	0,290	
	2925,5	8,13	0,277	
	3030,6	4,42	0,145	
M 43	2997,4	4,42	0,146	0,007
	3015,3	4,8	0,159	
	2991,6	4,19	0,140	
	3098,5	4,67	0,150	
M 45	3403,3	2,31	0,068	0,016
	2913,4	1,51	0,052	
	2999,3	2,80	0,093	
	3109,3	2,73	0,088	
M 46	3002,7	2,18	0,072	0,007
	3457,5	1,90	0,055	
	3024,0	1,98	0,065	
	3010,9	1,54	0,051	
M 47	2945,3	3,2	0,109	0,029
	3037,2	4,48	0,147	
	2970,0	4,22	0,142	
	2998,9	6,02	0,20	
	2981,8	4,67	0,16	
M 48	2839,1	2,88	0,10	0,026
	3086,4	3,26	0,105	
	2956,7	3,84	0,13	
	3414,4	3,75	0,11	
	3427,3	1,66	0,05	

	afgewogen gewicht	teruggevonden gewicht	% S	stand. deviatie
M 49	3018,9	4,16 mg S	0,14	0,013
	3039,5	3,84	0,12	
	2965,3	4,48	0,15	
M 50 ₃	3074,7	4,42	0,14	0,013
	2987,5	3,65	0,12	
	3217,1	5,09	0,15	
M 50 ₄	3280,8	3,33	0,101	0,008
	3453,2	3,65	0,105	
	3236,6	3,97	0,12	

De volumetrische methode is niet nauwkeurig genoeg, omdat de kleur-omslag niet duidelijk is. De eigen bruine kleur van het slib, waarschijnlijk te wijten aan humusderivaten, stoort de kleuromslag bij het equivalentiepunt.

Om de nadelen van deze methode uit te schakelen, werd overgeschakeld naar een polarografische methode.

De Polarografische Methode

Deze methode is gebaseerd op het meten van de diffusiestroom die ontstaat bij de reductie van de zwavel tot sulfide aan de druppelende Hg-elektrode.

De metingen werden uitgevoerd met een POLARECORD METROHM E 261 bij een druppelfrequentie van 1 dr./sec. en met een Ag/AgCl als referentie-elektrode. De metingen werden uitgevoerd met een gevoeligheid van 10^{-6} A/mm met een meetbereik van 0 tot -1 volt. De desoxigenatie werd uitgevoerd door N₂-gas doorheen de oplossing te

laten stromen gedurende 5 minuten. Als basiselektrolyt werd pyridinium-chloride gebruikt.

De droge slibmonsters werden met benzeen geëxtraheerd en deze benzeenextracten werden aangelengd met basiselektrolyt vooraleer aan polarografie onderworpen te worden.

De bepalingen werden uitgevoerd volgens twee methodes. Bij een eerste methode werd een ijkingskromme opgesteld. Daartoe werden achtereenvolgens 20 zwaveloplossingen gemaakt met een concentratie gaande van 10, 20, 30, 200 ppm. Van ieder van die oplossingen werden 40 ml genomen en na desoxigenatie, gepolarografeerd. Aan de hand van de gemeten diffusiestromen werd een ijkcurve opgesteld voorgesteld in fig 6.

In een tweede methode werd gebruik gemaakt van de standaardadditiemethode. Hierbij werd bij een monsterextract 1 ml zwaveloplossing toegevoegd met een concentratie van 2 g/l basiselektolyt, wat overeenkomt met 48,78 ppm.

Van deze oplossing wordt alweer een polarogram opgenomen, en de nieuwe diffusiestroom gemeten.

De zwavelconcentratie van het monster (C_x) wordt bepaald volgens de formule :

$$C_x = \frac{(i_d)_x \cdot v \cdot C_{st.}}{i_d(V + v) + (i_d)_x v}$$

$(i_d)_x$ = diffusiestroom van de onbekende

v = toegevoegd volume zwavel

$C_{st.}$ = zwavelconcentratie van het toegevoegd volume zwavel in mmol/l

V = volume van de onbekende monsteroplossing

Voorbeeld : M 41

1) ijkingskromme

8,0013 g monster

golfhoogte van het polarogram = 34,8 mm

$$34,8 \text{ mm} \times 1 \times 10^{-6} \text{ A/mm} = 34,8 \times 10^{-6} \text{ A} = 34,8 \mu\text{A}$$

uit de ijkingskromme wordt afgeleid dat :

34,8 μA overeenkomen met een zwavelconcentratie van
114,5 ppm

$$\begin{aligned} 114,5 \text{ ppm} &= 114,5 \text{ mg/1.000 g} \\ &= 0,0113 \text{ g/100 ml solvent} \end{aligned}$$

in 8,0013 g monster is er 0,01145 g S

$$\text{in 100 g monster is er } \frac{0,01145 \times 100}{8,0013} = 0,143 \text{ g}$$

$$\text{-----} \rightarrow 0,143\% \text{ S}$$

2) inwendige ijking

$$\begin{aligned} C_x &= \frac{34,8 \mu\text{A} \times 0,001 \text{ l} \times 62,5 \text{ mmol/l}}{(48,90 - 34,8) \mu\text{A} (0,04 + 0,001) \text{ l} + 34,8 \mu\text{A} \times 0,001} \\ &= \frac{2,175}{0,615} \text{ mmol/l} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_x &= 3,536 \text{ mmol/l} \\ 1 \text{ mmol S/l} &\longrightarrow 0,032 \text{ g/l} \\ 3,536 \text{ mmol S/l} &\longrightarrow 0,032 \times 3,536 \text{ g S/l} \\ &= 0,113152 \text{ g S/l} \\ &= 113,152 \text{ ppm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 8,0013 \text{ g} &\longrightarrow 0,0113152 \text{ g} \\ 100 \text{ g} &\longrightarrow \frac{0,0113152 \times 100}{8} = 0,14144\% \end{aligned}$$

Resultaten

Monsters	% S (ijkingskurve)		% S (inwendige standaard)	
36	0,086		0,118	
37	0,021		0,020	
38	0,220		0,254	
41	0,143	0,128	0,141	0,121
43	0,097	0,099	0,085	0,086
45	0,052	0,057	0,041	0,042
46	0,029	0,034	0,027	0,029
47	0,112	0,114	0,094	0,095
48	0,104	0,108	0,087	0,093
49	0,076	0,078	0,064	0,069
50 ₃	0,051	0,052	0,044	0,028
50 ₄	0,042	0,048	0,038	0,044
55	0,024		0,034	
56	0,025		0,039	
57	0,114		0,144	
58	0,149		0,147	
59	0,275		0,294	
60	0,039		0,045	
61	0,172		0,268	
62	0,019		0,047	
63	0,127		0,149	
64	0,091		0,109	
65	0,176		0,193	
66	0,078	0,087	0,106	
	0,065			

Bespreking van de resultaten

De uitgevoerde proeven hebben duidelijk aangetoond dat de volumetrische methode de minst nauwkeurige was, wat niet te verwonderen is daar ze steunt op de visuele waarneming van het equivalentiepunt. De kleuromslag was zeer moeilijk vast te stellen wegens de eigen kleur van de monsters.

Ook bij de polarografische methode werd niet alle zwavel teruggevonden die men toegevoegd had door de methode van de standaardtoevoeging, zodat er een verschillende hoeveelheid zwavel teruggevonden werd door de methode van de ijkingskromme en door de methode van de standaardtoevoeging. Dit kan een aanduiding zijn voor de aanwezigheid van storende inwendige factoren.

Het procent zwavel dat bekomen werd door de volumetrische methode ligt meestal hoger dan het procent zwavel verkregen door de polarografische methode. Een afdoende verklaring werd niet gevonden maar gedacht wordt met R.A. BERNER (4), dat een desagregatie van de sedimentkorrels en het organisch materiaal plaatsgrijpt gedurende het langdurig koken met Na_2SO_3 , zodat de vrijgekomen zwavel beter ge-extraheerd wordt.

De hoeveelheid gedosëerde zwavel is afhankelijk van de aard van het sediment. Vooral de klei- en slibgebieden zijn rijk aan zwavel, vergeleken bij de kleine hoeveelheid die teruggevonden wordt in de zandmonsters.

Hoofdstuk 3 : Bepaling van het koolstofgehalte in de bodemonsters

1. De mineralen en de organische stoffen die in het water en in het slib terecht komen kunnen afkomstig zijn van natuurlijke oorzaken, alsook de lozing van afvalwater. Deze stoffen, niet alleen de anorganische ionen, maar eveneens de organische ionen, kunnen opgeslagen worden tussen de ionenwisselende lagen van de verschillende kleisoorten.

Kleien zijn immers silikaten met, naar hun soort, veranderlijke en ingewikkelde structuren. Men kan ze nochtans op een eenvoudige manier voorstellen als samengesteld uit een opeenvolging van silicaattetraëdrische lagen die afwisselen met lagen van Al-octaëders.

De silicaat-tetraëders zijn door middel van zuurstofbruggen met mekaar verbonden (3 van de 4 atomen). Het vierde zuurstofatoom maakt deel uit van de Al-octaëdrische laag, waarin het aluminium met coördinatiegetal 6, omringd is van 6 zuurstofatomen, als OH of als O-brug.

Op deze ionenwisselende laag kan organisch materiaal geadsorbeerd worden. Andere onoplosbare stoffen, die zich sedimentologisch als slibdeeltjes gedragen, kunnen zich eveneens in de slibbanken afzetten.

We hebben daarom gemeend dat het interessant zou kunnen zijn een methode te testen om het totaal gehalte van organisch materiaal in het slib aanwezig, te bepalen.

2. Principe

Voor het bepalen van anorganische koolstof berust deze methode op de ontbinding van carbonaten onder invloed van sterke zuren. Om de hoeveelheid organische koolstof te bepalen is de methode gebaseerd op een oxidatie van koolstof.

In beide gevallen wordt koolstof omgezet in een hoeveelheid koolstofdioxidegas, dat geabsorbeerd wordt in een gekende hoeveelheid bariumhydroxide. De overmaat $\text{Ba}(\text{OH})_2$ wordt teruggeti-

treerd met een standaardoplossing van HCl 0,1 N en thymolphthaleïne 0,1% als indikator.

Er wordt steeds gewerkt t.o.v. een blanco-titratie.

De terugtitratie afgetrokken van de blanco-titratie van het standaardzuur met hetzelfde volume $\text{Ba}(\text{OH})_2$ geeft de hoeveelheid omgezette koolstof in carbonaat weer.

3. Experimenteel gedeelte

a) Apparaat en reagentia

De opstelling wordt weergegeven in volgende schets (Fig. 7)

Het apparaat bestaat uit : - een driehalzenkolf

- een buisje gevuld met CrO_3 15% in fosforzuur
- een buisje gevuld met CO_2 -vrij water
- een U-vormig buisje gevuld met CuSO_4 5 aq.
- een kolf van 250 ml met 50 ml $\text{Ba}(\text{OH})_2$ + 50 ml CO_2 -vrij H_2O
- een Woulfse fles met 20 ml $\text{Ba}(\text{OH})_2$ + 100 ml CO_2 -vrij water
- een Woulfse fles met 10 ml $\text{Ba}(\text{OH})_2$ + 100 ml CO_2 -vrij water.
- een wasfles gevuld met CO_2 -vrij water
- een scheitrechter met CrO_3 150%
- een scheitrechter met fosforzuur 80%
- en vooraan bevinden zich nog twee wasflessen respectievelijk gevuld met NaOH en $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Alle gebruikte reagentia zijn pro analyse en werden vervaardigd door Merck.

b) Bepaling anorganische koolstof

1. Standaardisatie van het apparaat

Nadat het apparaat getest is op eventuele lekken wordt een gekend gewicht anorganisch zout in de driehalzenkolf gebracht. Bij de standaardisatie werd gebruik gemaakt van 50 mg CaCO_3 .

Het toestel wordt CO_2 -vrij gemaakt, waarna een hoeveelheid fosforzuur 85% via een scheitrechter bij het zout gevoegd wordt.

Door de reactie ontstaat gas dat bij lichte onderdruk van 30-40 mm geleid wordt door een buisje gevuld met CrO_3 in fosforzuur. Vervolgens gaat het gas door een tweede buisje gevuld met water en uiteindelijk langs fijnverdeeld CuSO_4 .

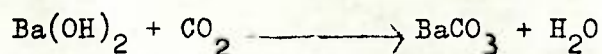
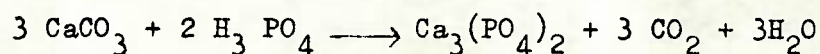
Het zuiver CO_2 -gas gaat dan reageren met een gekende hoeveelheid Ba(OH)_2 in de kolf, die voortdurend geroerd en afgekoeld wordt om een maximale absorptie van CO_2 te verzekeren. Het verlies van CO_2 wordt beperkt door nog twee Woulfse flessen gevuld met Ba(OH)_2 bij te plaatsen.

Na de reactie wordt het ganse reactiemengsel nog gedurende een vijftal minuten opgewarmd om zeker te zijn dat alle CO_3^{--} omgezet is.

Nadien wordt een drietal liter lucht door het apparaat geleid om alle achtergebleven CO_2 te verdrijven en te doen reageren met het Ba(OH)_2 .

De drie oplossingen worden getitreerd met een standaardoplossing van HCl 0,1 N en afgetrokken van een blanco-titratie met standaard HCl 0,1 N.

Aan de basis van de berekeningen liggen volgende reactievergelijkingen :



$$1 \text{ ml Ba}(\text{OH})_2 \text{ 0,1 N is equivalent met } \frac{\text{gf van CaCO}_3}{2000} = \frac{100,09}{20,000}$$

$$5,004 \text{ mg CaCO}_3$$

$$\text{Aantal mg CaCO}_3 = (\text{blancotitratie} - \text{terugtitratie}) \times \text{aantal mg die equivalent zijn met 1 ml Ba}(\text{OH})_2 \text{ 0,1 N x f HCl}$$

2. Onderzoek van de bodemonsters

Werkwijze

Een gekende hoeveelheid monster wordt in het apparaat gebracht. De werkwijze is analoog met die van de standaardisatie.

Voorbeeld : 145,5 mg monster 38 A

Blankotitratie : 52,85 ml

Terugtitratie : 50,75 ml

$$\begin{aligned} \text{aantal mg CO}_2 &= (\text{blanko-terugtitratie}) \times f \text{ HCl} \times \frac{\text{gf CO}_2}{2} \\ &= 2,10 \times 1,06 \times 22 \\ &= 4,90 \text{ mg CO}_2 \end{aligned}$$

Dit komt overeen met 3,36% CO₂ of met 0,91% C

c) Bepaling van de organische koolstof

1. Standaardisatie van de proeven

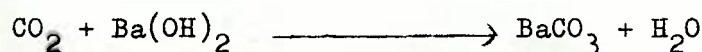
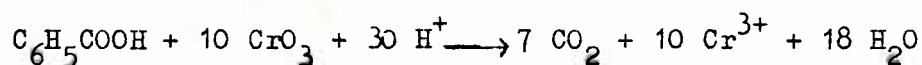
Werkwijze
.....

In het CO_2 -vrije apparaat brengt men een nauwkeurig gekende hoeveelheid organisch produkt, waarna een aantal ml fosforzuur toegevoegd worden om eventueel aanwezig carbo-naat te verwijderen. Nadien wordt een aantal ml van een 150% CrO_3 -oplossing toegevoegd om de organische koolstof te oxideren. Het ganse mengsel wordt nog gedurende 15 minuten gekookt om volledige oxidatie te verkrijgen.

Het verdere verloop van de proef is analoog met de bepaling van de anorganische C.

Voor de standaardisatie werd gebruik gemaakt van drie verschillende organische verbindingen die in pro analyse vorm en met strikt gewicht verkrijgbaar waren : benzoëzuur, citroenzuur en thioaceetamide.

Voorbeeld : 15,6 mg benzoëzuur



1 ml $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,1 N is equivalent met $\frac{\text{gf. van } \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}{20.000 \times 7}$

0,879 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

Blankotitratie : 53,95 ml

Terugtitratie : 37,05 ml

aantal mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ = (blanko - terugtitr.) $\times$ f HCl $\times$ aantal
mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ die equivalent zijn met 1 ml $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,1 N
= 16,90 $\times$ 0,879 $\times$ 1,06
= 15,7 mg

2. Onderzoek op de bodemonsters

Het ganse verloop is analoog aan de standaardisatie

Standaardproeven Anorganische Koolstof

gewicht	teruggevonden	standaarddeviatie
50 mg CaCO_3	52,2 mg	2,75
50 mg CaCO_3	49,9 mg	
50 mg CaCO_3	51,6 mg	
50 mg CaCO_3	49,1 mg	
50 mg CaCO_3	48,7 mg	

* *

Standaardproeven Organische Koolstof

Gewicht	teruggevonden	standaarddeviatie
15,2 mg citroenzuur	15,4 mg	2,60
15,6 mg "	15,9 mg	
16,2 mg "	15,5 mg	
15,1 mg benzoëzuur	15,4 mg	1,30
15,6 mg "	15,7 mg	
15,0 mg "	15,2 mg	
14,2 mg "	14,0 mg	
14,4 mg thioacetam.	14,1 mg	51,4
15,0 mg "	14,2 mg	
14,6 mg "	10,1 mg	
15,0 mg "	18,3 mg	
15,0 mg "	14,2 mg	
27,1 mg "	18,8 mg	
21,9 mg "	15,2 mg	
33,3 mg "	21,5 mg	
29,2 mg "	19,2 mg	

Anorganische koolstofbepaling van de slibmonsters

	gewicht	CO_2	standaarddeviatie	$(\text{CO}_2)_{\text{gem.}}$
M 37	0,1310 g	1,41	0,33	1,53
	0,1500 g	1,80		
	0,1534 g	0,94		
	0,1702 g	1,93		
	0,2003 g	1,84		
	0,2290 g	1,35		
M 38	0,1930 g	3,36	0,43	2,58
	0,2037 g	2,14		
	0,2987 g	1,98		
	0,3001 g	1,62		
	0,3203 g	3,90		
	0,3852 g	2,51		
M 38 A	0,1455 g	3,34	0,547	3,43
	0,1402 g	3,50		
	0,1491 g	2,50		
	0,1524 g	4,37		
	0,2309 g	3,48		
M 38 B	0,1488 g	5,09	0,49	5,41
	0,1502 g	5,36		
	0,1526 g	5,80		

Organische C -bepaling van de slibmonsters

	Gewicht	CO ₂	% CO ₂	σ	(CO ₂) _{gem.}
M 38 A	0,1455	4,51	3,10	1,28	5,04%
	0,1524	8,36	5,48		
	0,1491	9,31	6,25		
	0,2309	9,30	4,02		
	0,1402	8,89	6,35		
M 38 B	0,1502	12,15	8,10	0,54	8,14%
	0,1526	12,80	8,35		
	0,1501	13,18	8,80		
	0,1488	10,80	7,30		
M 38	0,3852	16,03	4,20	1,26	5,3%
	0,2037	14,00	6,85		
	0,2987	15,82	5,55		
	0,1930	11,07	6,05		
	0,3203	10,20	3,20		
	0,3001	17,61	5,85		
M 37	0,1470	12,5	8,5	1,44	8,25%
	0,1508	13,6	9,0		
	0,1500	14,5	9,65		
	0,1534	9,18	5,95		
	0,1702	16,3	9,60		
	0,2290	15,6	6,80		

Bespreking der resultaten

De resultaten der voorproeven bij enkelvoudige koolstofverbindingen leken bevredigend te zijn, uitgezonderd bij het thioaceetamide. Daar dit wellicht te wijten was aan de storende zwavel werd getracht door middel van perhydrit het ontstane SO_2 te fixeren (5). De resultaten werden er niet beter om zodat mag getwijfeld worden of de voorgestelde methode wel voldoet om van complexe mengsels het juiste koolstofgehalte te bepalen. Een mogelijke oorzaak is wellicht het feit dat de proeven uitgevoerd zijn in een vloeibaar milieu, zodat we gebonden zijn aan de kooktemperatuur van de vloeistof met het gevolg dat de oxidatie niet volledig doorgaat, en naast CO_2 ook CO gevormd wordt.

Een andere mogelijkheid is het voorkomen van azijnzuur dat door inwerking van een sterk oxidans op het T.A.A. in zuur midden ontstaat. Proefondervindelijk werd vastgesteld dat dit azijnzuur zeer moeilijk geoxideerd wordt door CrO_4^{2-} zodat niet alle koolstof van het T.A.A. uiteindelijk omgezet wordt tot CO_2 .

Uit de resultaten blijkt eveneens dat het gevonden koolstofgehalte sterk afhankelijk is van de homogeniteit van het sediment en tevens van de gevolgde weg bij de voorbehandeling der monsters.

Algemeen Besluit

Uit de bekomen resultaten blijkt dat, op enkele zandmonsters na, alle stalen elementaire zwavel bevatten in de orde van 100-1000 ppm en meer.

De samenstelling en de plaatsname van de monsters schijnt, zoals bij de ionenwisselingscapaciteit, een grote invloed te hebben op de zwavelconcentraties.

Om de herkomst van die elementaire zwavel, of datgene dat als elementaire zwavel gedoseerd wordt, te achterhalen zal verder moeten gewerkt worden op een groot aantal monsters, afkomstig uit het Schelde-estuarium en uit andere gebieden waar geen industriële lozing plaatsvindt.

Het nemen van de monsters zal met meer zorg moeten geschieden, vooral indien men, naast de horizontale verspreiding, eveneens de vertikale zal willen nagaan. De monsters moeten in dit geval genomen worden met behulp van boringen.

Eens genomen zullen de monsters zeer zorgvuldig moeten gedroogd en bewaard worden. Er zal rekening moeten gehouden worden met de aanwezigheid van FeS , dat gemakkelijk aan de lucht geoxideerd wordt tot oxide onder vrijzetting van zwavel (10).

Er zal tenslotte moeten gezocht worden naar een betere bepalingmethode voor organische koolstof. Dan pas zullen gebeurlijke relaties kunnen gevonden worden tussen de bezoedelingsgraad en de koolstof- en zwavelconcentraties in de sedimenten.

Daarom wordt er aan gedacht naast de elementaire zwavel ook andere componenten van de zwavelfamilie, zoals sulfide, sulfaat, organisch gebonden S, te doseren teneinde een totaal zwavelbilan te kunnen opmaken.

Hoofdstuk 4 : Localisatie van de bodemonsters

<u>Nummer monster</u>	<u>Plaats</u>	<u>Datum</u>
M 36	Noord Ballastplaat 200 m stroomopwaarts uitlaat BASF	27/7/71
M 37	Afvoerleiding BASF wit zand	27/7/71
M 38	Plateau voor BASF slib	27/7/71
M 39	Zandvlietsluis slib	27/7/71
M 41	Buurt sluisje SIBP slib	22/7/71
M 43	BAYER slib	22/7/71
M 45	Uitlaat BASF zwart slib	22/7/71
M 46	40 m voor uitlaat BASF cfr. M 37	22/7/71
M 47	200 m opwaarts BASF cfr. M 36	22/7/71
M 48	Plateau voor BASF cfr. M 38	22/7/71
M 49	Zandvlietsluis cfr. M 39	22/7/71
M 50/3	Zandvlietsluis Bovenste slibgedeelte bij een diepteboring van 40 cm	22/7/71

<u>Nummer monster</u>	<u>Plaats</u>	<u>Datum</u>
M 50/4	Zandvlietsluis Onderste slibgedeelte bij een dieptebooring van 40 cm	22/7/71
M 55	DOEL - Kerncentrale Turfmonster	13/4/72
M 56	FREDERIK weinig slib met veel rolstenen	13/4/72
M 57	DOEL blauwe klei	13/4/72
M 58	Lichtbaken Belgische Sluis slib + klei	13/4/72
M 59	BAYER klei	13/4/72
M 60	Lichtbaken Meestoof donkerblauwe grijze klei	13/4/72
M 61	Licht de Parel blauw grijze klei	13/4/72
M 62	Boei 104, Fort Filip blauwe klei	13/4/72
M 63	Boerenschans blauw grijze klei	13/4/72
M 64	POLYSAR Neerslag, zand en schelpen	13/4/72
M 65	Plaat van Boomke - MOBIL klei	13/4/72
M 66	Oosterweel fijn zand + slib	13/4/72

Bibliografie

- (1) H.E. MORRIS, R.E. LACOMBE and W.H. LANE, Anal. Chem., 20, 11 (1948) 1037-1039
- (2) M.E. HALL, Anal. Chem., 22, 9 (1950) 1137-1139
- (3) P.R. BUSH, Chem. Geol., 6 (1970) 59-62
- (4) R.A. BERNER, Marine Geol., 1 (1964) 117-140
- (5) E. SCHLICHTING und H.P. BLUME, Bodenkundliches Praktikum, 1966, Verlag Paul Parey, Hamburg

Dunnelaagchromatogrammen

M 37

Blaauw
Zwart
Blaauw
Green
Rood
Roodlicht
Blaauwgroen
START

Fig. 1

M 38

Blaauw
Zwart
Blaauw
Hel-groen
Groenblauw
Blaauwgroen
Rood
Blaauwgroen
Blaauwachtig
START

Fig. 2

M 39

Blaauw
Zwart
Hel-groen
Groenblauw
Lichtgroen
Blaauw

Fig. 3

M 48

Blaauw
Zwart
Blaauw
Helgroen
200 100
Greenblauw
Greenblauw
Rood
Blauwgroen
Blauwachtig

START

M.48

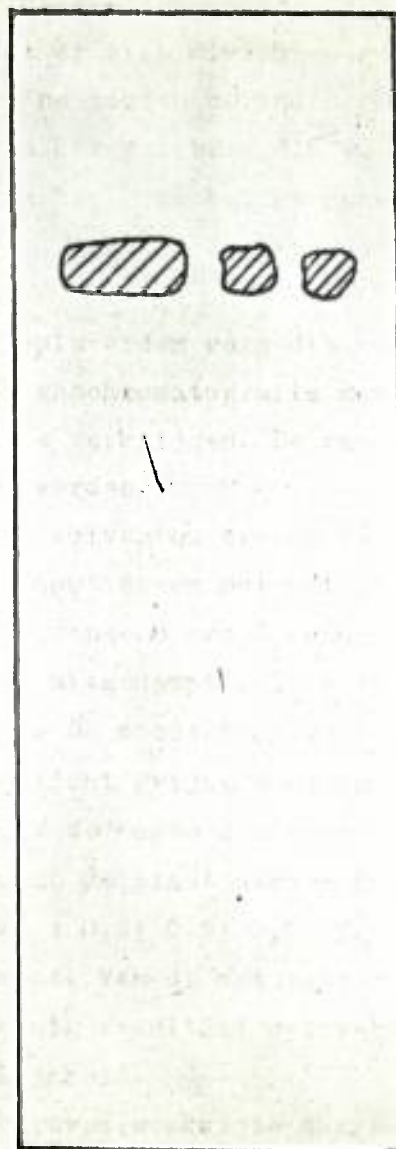


Fig. 1 2 1 4

Fig. 1 2 1 5

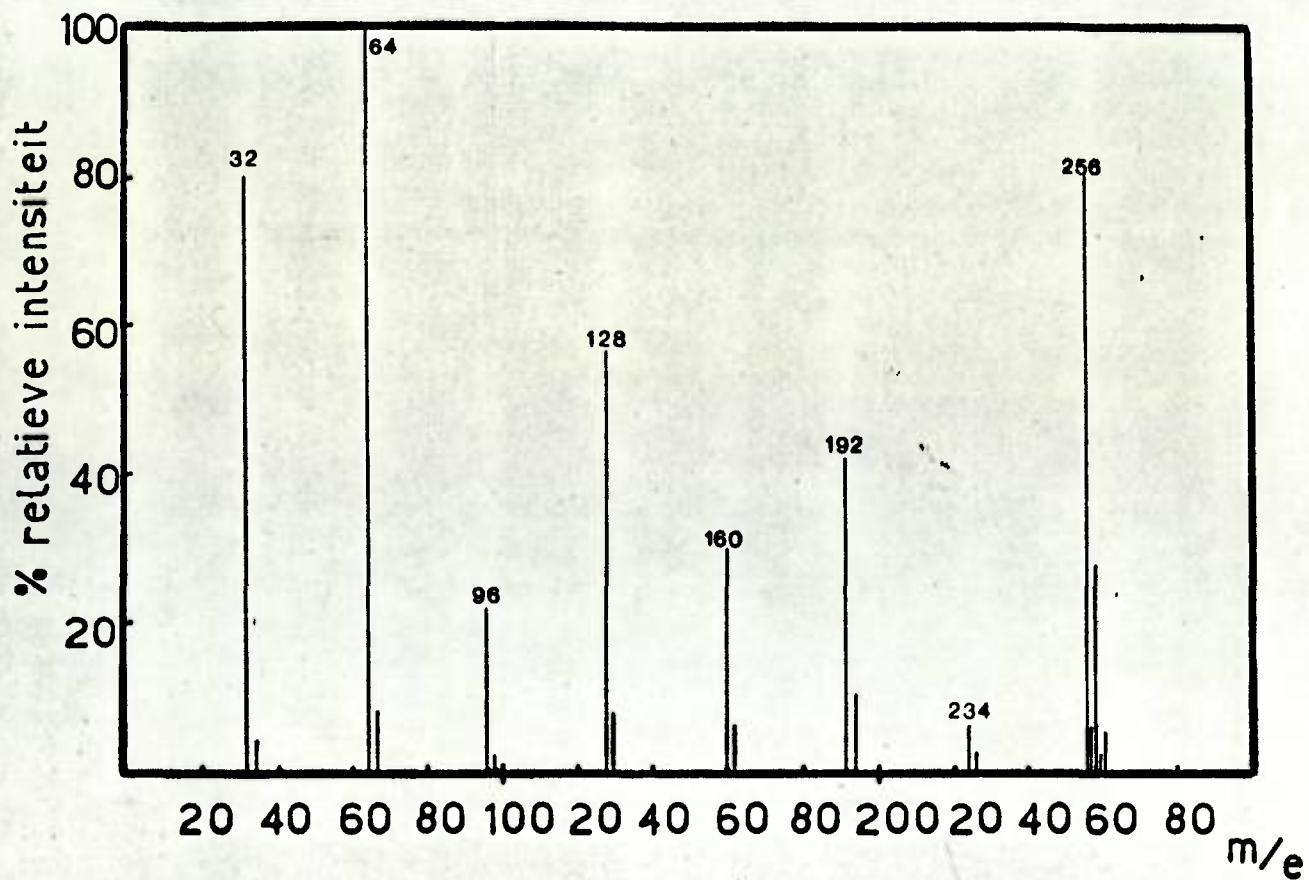


fig. 6

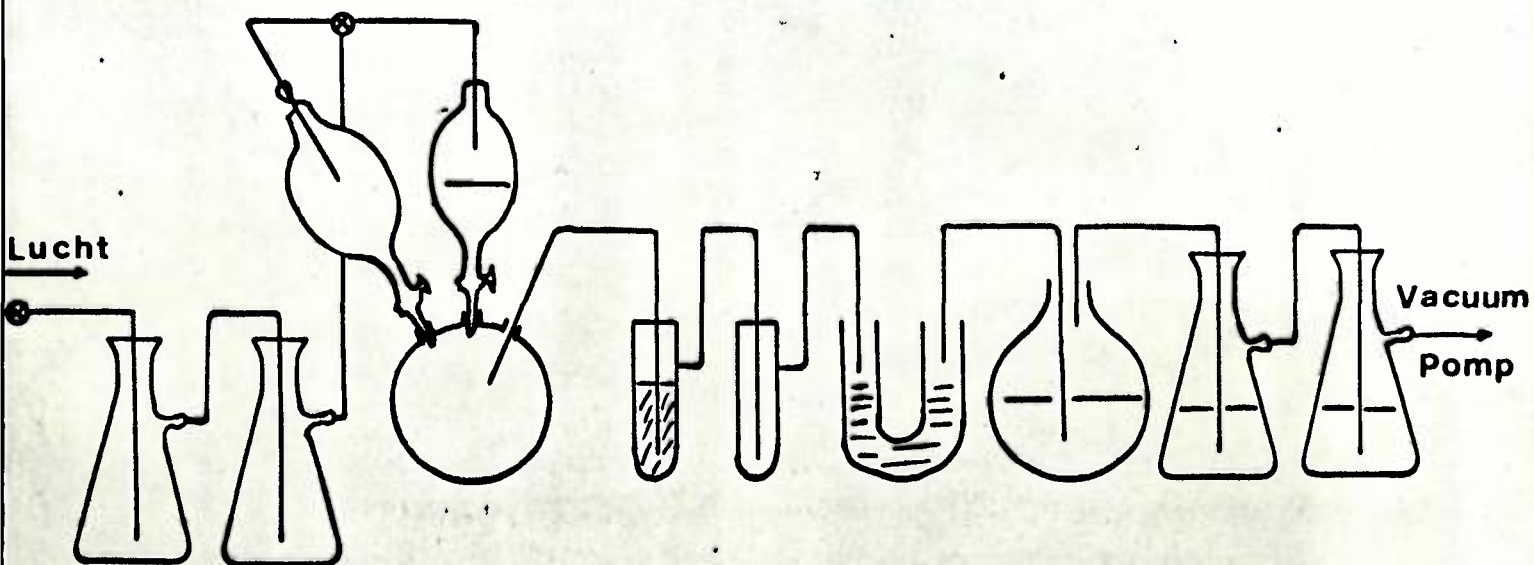


fig. 7

