

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE

BILTHOVEN, NEDERLAND

Rapport no. 719101017

**Meetprocedure voor de bepaling van Acid Volatile
Sulfide en Simultaneously Extracted Metals in
sediment en bodem**

H.A. den Hollander en M.A.G.T. van den Hoop

augustus 1994

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van het Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directies Bodem, en Stoffen, Veiligheid en Straling van het ministerie voor Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, in het kader van het projectnummer 719101 "Ecorouting".

VERZENDLIJST

- 1 Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Bodem
- 2 Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Stoffen, Veiligheid, Straling
- 3 Plv. Directeur-Generaal Milieubeheer, Dr.ir. B.C.J. Zoeteman
- 4 Dr. J.H.M. de Bruijn, DGM
- 5 Drs. C.A.J. Denneman, DGM
- 6 Prof. dr. C.J. van Leeuwen, DGM
- 7 Mw. Ir. J. Robberse, DGM
- 8 Drs. P. del Castillo, DLO-Instituut voor Bodemvruchtbaarheid
- 9 Dr. R.N.J. Comans, Energieonderzoek Centrum Nederland
- 10 Ir. Th. Edelman, Gedeputeerde Staten van Gelderland
- 11 Drs. E.H.G. Evers, Directoraat-Generaal RWS, Rijksinstituut voor Kust- en Zeeonderzoek
- 12 Dr. ir. C.A.M. van Gestel, Vrije Universiteit, Amsterdam
- 13 Drs. C. van de Guchte, Directoraat-Generaal RWS, Rijksinstituut voor Integraal
Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling
- 14 Ir. Th.M. Lexmond, Landbouwniversiteit Wageningen
- 15 Dr.ir. J.P.G. Loch, Instituut voor Aardwetenschappen, Rijksuniversiteit Utrecht
- 16 Dr. H.N. Kerdijs, Waterloopkundig laboratorium
- 17 Ir. M. Paalman, Milieudienst Amsterdam
- 18 Drs. A. Palsma, Instituut voor Milieuwetenschappen, TNO
- 19 Prof.dr. W.H. van Riemsdijk, Landbouwniversiteit Wageningen
- 20 Drs. N.M. de Rooij, Waterloopkundig Laboratorium
- 21 Dr. S.M. Schrap, Directoraat-Generaal RWS, Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer
en Afvalwaterbehandeling
- 22 Drs. T.E.M. Ten Hulscher, Directoraat-Generaal RWS, Rijksinstituut voor Integraal
Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling
- 23 Dr. P.C.M. van Noort, Directoraat-Generaal RWS, Rijksinstituut voor Integraal Zoetwa-
terbeheer en Afvalwaterbehandeling
- 24 Drs. R. Wijland, Technische Commissie Bodembescherming
- 25 Depôt van Nederlandse publikaties en Nederlandse bibliografieën
- 26 Directie RIVM
- 27 Sectordirecteur Stoffen en Risico's, Dr. ir. G. de Mik
- 28 Hoofd Laboratorium voor Ecotoxicologie, Prof.dr. H.A.M. de Kruijf
- 29 Kwaliteitsfunctionaris Laboratorium voor Ecotoxicologie, Dhr. J. Stoltenkamp

- 30 Hoofd Afdeling Voorlichting en Public Relations, Mw. Drs. J.A. Lijdsman-Schrijvenaar
- 31 Dr. P. van Beelen, Laboratorium voor Ecotoxicologie
- 32 Ir. R. van den Berg, Laboratorium voor Bodem- en Grondwateronderzoek
- 33 Drs. G.J.M. Bockting, Gemeente Arnhem, Dienst Water & Bodem
- 34 Dr. J.L.M. de Boer, Laboratorium voor Anorganische Chemie
- 35 Dr.ir. R.F.M.J. Cleven, Laboratorium voor Anorganische Chemie
- 36 Mw. A.I. Lesquillier, Laboratorium voor Anorganische Chemie
- 37 Ir. D. Fraters, Laboratorium voor Bodem- en Grondwateronderzoek
- 38 Dr. J.F.M.M. Lembrechts, Laboratorium voor Stralingsonderzoek
- 39 Dr.ir. D. van de Meent, Laboratorium voor Ecotoxicologie
- 40 Dr.ir. W.J.G.M. Peijnenburg, Laboratorium voor Ecotoxicologie
- 41 Ir. C.J. Roghair, Laboratorium voor Ecotoxicologie
- 42 Dr. J. Struijs, Laboratorium voor Ecotoxicologie
- 43 Drs. D. de Zwart, Laboratorium voor Ecotoxicologie
- 44 Hoofd Laboratorium voor Anorganische Chemie, Ir. H.J. van de Wiel
- 45 Mw. M.P. Goyvaerts, Vlaamsche instelling voor technologisch onderzoek (België)
- 46 Dr. V. Wepener, Coastal Research Unit of University of Zululand (Zuid-Africa)
- 47-52 Laboratorium voor Ecotoxicologie, afdeling Milieuchemie
- 53-54 Auteurs
- 55 Bureau projecten- en rapportregistratie
- 56-57 Bibliotheek RIVM
- 58 Bibliotheek RIVM, depôt ECO
- 59-75 Reserve exemplaren

INHOUD

VERZENDLIJST	ii
INHOUD	iv
SUMMARY	v
SAMENVATTING	vi
1. INLEIDING	1
2. UITGANGSPUNT, AANPASSINGEN EN RESULTATEN	2
2.1 Uitgangspunt voor de methodeontwikkeling	2
2.2 Aanpassingen en resultaten	2
2.2.1 Jodometrische titratie	2
2.2.2 Spectrofotometrische bepaling	3
2.2.3 De opstelling	4
2.3 Dataverwerking	7
2.4 Onderste analysegrens	7
2.5 Beperkingen en nadelen van de methode	7
3. PRAKTISCHE TOEPASSINGEN	9
3.1 Voorkomen van AVS en SEM in nederlandse zoetwatersedimenten	10
3.2 Fluctuaties van SEM/AVS-gehalten van zoetwatersedimenten in de tijd	11
3.3 AVS-gehalten in bodem bij variërende mate van anaërobie	11
3.4 AVS- en SEM-gehalten in relatie tot ruimtelijke heterogeniteit van het sediment	13
3.5 Variabiliteit in AVS- en SEM-gehalten van sedimenten in duplo metingen	14
CONCLUSIES	15
LITERATUUR	16
BIJLAGE 1: Jodometrische bepaling van sulfide in water t.b.v. AVS-metingen.	17
BIJLAGE 2: Spectrofotometrische bepaling van sulfide in water t.b.v. AVS-metingen.	22
BIJLAGE 3: Bepaling van Acid Volatile Sulfide (AVS) en Simultaneously Extracted Metals (SEM) in sediment en grond.	26

SUMMARY

In 1992, the project "Equilibrium Partitioning" was initiated in order to evaluate the applicability of the equilibrium partitioning concept and the use of partition coefficients for the derivation of soil and sediment quality criteria. This project is meant to support the setting of "Integrated environmental quality objectives". From a pilot study, it was suggested that the available amount of sulfide for the precipitation of heavy metals in anoxic sediments (Acid Volatile Sulfide) may be an important parameter in estimating the potential toxicity of a series of heavy metals for benthic organisms. However, knowledge about Acid Volatile Sulfide levels in Dutch marine and freshwater sediments were absent. The present report describes the development of an analytical procedure to determine Acid Volatile Sulfide and Simultaneously Extracted Metals in sediment and soils. Measured field data are included to illustrate the benefit of such a method in current research activities of the institute.

SAMENVATTING

Ter ondersteuning bij Integrale Normstelling (INS) wordt in het project ECOROUTING onderzoek uitgevoerd naar de toepasbaarheid van het evenwichtspartitieconcept bij de harmonisatie van milieukwaliteitsdoelstellingen voor de compartimenten bodem en sediment. Het onderzoek beperkt zich tot de bestudering van het fysisch-chemisch gedrag van zware metalen onder veldcondities. Hiervoor is in samenwerking met de opdrachtgever en een klankbordgroep een meetprogramma samengesteld. Eén onderdeel van dit meetprogramma is een inventarisatie van Acid Volatile Sulfide (AVS) en Simultaneously Extracted Metals (SEM) gehalten in nederlandse mariene en zoetwatersedimenten. Daartoe moest eerst een meetprocedure ontwikkeld worden, waarvan in dit rapport verslag wordt gedaan.

De op het RIVM ontwikkelde meetmethodiek voor de analyse van AVS/SEM gehalten in sediment en bodem is een modificatie van de procedure zoals beschreven door Allen *et al.* (Environ. Toxicol. Chem., 12 (1993) 1441). Bij de ontwikkeling is speciale aandacht besteed aan het bewaken van de kwaliteit van de analyse, zodat de metingen kunnen worden uitgevoerd onder het kwaliteitskeurmerk GLP. Reductie van chemisch afval werd gerealiseerd door het gebruik van kleinere volumina t.o.v. de oorspronkelijke methode. Voor de verwerking van de data is een spreadsheet ontwikkeld, die het AVS- en SEM-gehalte en de SEM/AVS ratio inclusief standaarddeviatie automatisch uitrekent na invoer van alle basisgegevens. De meetprocedure is zeer gevoelig met een onderste analysegrens van 0,04 μmol AVS per gram droge stof. Aangezien de methodiek met ingebouwde kwaliteitscontrolemomenten nogal bewerkelijk is, is de analyse per monster vrij kostbaar. De huidige opstelling is niet geschikt voor de analyse van grote aantallen monsters.

Het rapport wordt afgesloten met een beknopte presentatie van (lopend) onderzoek, waarbij de analyse van AVS en SEM in sediment en bodem centraal staat.

1. INLEIDING

Binnen het Laboratorium voor Ecotoxicologie wordt in het kader van het deelproject "Evenwichtspartitie", onderdeel van het project ECOROUTING, onderzoek verricht naar de toepasbaarheid van het evenwichtspartitieconcept en de daarbij gehanteerde partitievoëfficiënten bij de harmonisatie van milieukwaliteitsdoelstellingen voor de compartimenten water, bodem en sediment voor zware metalen. Het onderzoek is voornamelijk experimenteel van aard, waarbij de bepaling van partitievoëfficiënten onder veldomstandigheden hoofdonderdeel uitmaakt. Hierbij wordt getracht om te achterhalen welke fysisch-chemische parameters van invloed zijn op de grootte van de partitievoëfficiënt.

Uit recent ecotoxicologisch onderzoek van o.a. Di Toro *et al.* [1] blijkt dat het beschikbaar sulfidegehalte (Acid Volatile Sulfide) in anaërobe sedimenten een belangrijke parameter is bij de beschrijving van dosis-effect relaties van zware metalen bij bentische organismen. Zware metalen kunnen in aanwezigheid van sulfide zeer slecht wateroplosbare metaalsulfideprecipitaten vormen, waardoor de beschikbaarheid van deze stoffen voor organismen afneemt. De partitie van zware metalen wordt onder deze condities o.a. een functie van het oplosbaarheidsproduct van het desbetreffende metaalsulfideprecipitaat en het "beschikbaar" sulfidegehalte van het sediment. Deze tweede parameter is operationeel gedefinieerd als de hoeveelheid die via een zuurextractie van het sediment kan worden vrijgemaakt [2,3]. De hoeveelheid zwaar metaalionen, die bij deze handeling vrijkomt wordt het Simultaneously Extracted Metal-gehalte (SEM) genoemd. De aanname is dat er geen toxische effecten voor aquatische organismen zullen optreden in het sediment ten gevolge van zwaar metalen zolang de verhouding SEM/AVS kleiner is dan 1 [1].

Eén van de onderdelen van het "Evenwichtspartitieproject" is het opbouwen van kennis omtrent AVS- en SEM-gehalten voor Nederlandse mariene- en zoetwatersedimenten. Aangezien bij de start van het project AVS- en SEM-analyses voornamelijk in de Verenigde Staten werden uitgevoerd, is besloten om deze methodiek binnen het RIVM te ontwikkelen. Als voorbereiding is een studiereis naar de VS gemaakt om een "kijkje in de keuken van de chefkoks" te maken. Voor de ontwikkeling van de AVS/SEM-analyses op het RIVM is daarom gebruik gemaakt van de in de Verenigde Staten ontwikkelde procedure zoals beschreven door Allen *et al.* [2,3]. Bijzondere aandacht is geschonken aan de kwaliteitsborging, zodat AVS/SEM-analyses onder het GLP-regime uitgevoerd kunnen worden. Dit rapport beschrijft hoofdzakelijk hoe de thans gebruikte analysemethode tot stand is gekomen. De SOP's waarin de methode volledig beschreven wordt, zijn als bijlagen aan dit rapport toegevoegd. Ter illustratie worden gegevens van een aantal (lopende) onderzoeken gepresenteerd.

2. UITGANGSPUNT, AANPASSINGEN EN RESULTATEN

2.1 Uitgangspunt voor de methodeontwikkeling

Als uitgangspunt voor de ontwikkeling van de AVS-analysemethode is het voorschrift van Allen *et al.* [2,3] genomen. Deze methode is gebaseerd op een viertal hoofdpunten, te weten:

- 1- het vrijmaken van AVS en SEM uit sedimenten met behulp van zoutzuur.
- 2- het verwijderen van het vrijgemaakte waterstofsulfide (H_2S) door middel van het doorborrelen van de sedimentsuspensie met stikstofgas, gevolgd door invangen van het H_2S in een natriumhydroxide-oplossing.
- 3- het bepalen van de ingevangen hoeveelheid sulfide door middel van een kleuringsreactie, gevolgd door spectrofotometrische analyse.
- 4- het ijken van de spectrofotometrische bepalingmethode met behulp van een jodometrische titratie.

De opstelling en methodieken werden zo veel mogelijk analoog aan Allen *et al.* [2,3] uitgevoerd, waarna een kritische evaluatie plaatsvond. Dit leidde tot een aantal essentiële wijzigingen van het oorspronkelijke voorschrift t.a.v. de punten 2, 3 en 4 zoals hierboven vermeld. Tevens is in het kader van GLP een drietal kwaliteitscontrolemomenten ingebouwd.

2.2 Aanpassingen en resultaten

2.2.1 Jodometrische titratie

Om de spectrofotometrische methode te ijken wordt gebruik gemaakt van een jodometrische titratie (zie bijlage 1). Een nauwkeurig bekend volume sulfide-oplossing wordt toegevoegd aan een zure jodium-oplossing, waardoor het sulfide geoxydeerd wordt tot zwavel. De overmaat jodium wordt getitreerd met een natriumthiosulfaat-oplossing van bekende sterkte. Door het uitvoeren van een "blanko"-titratie (zonder sulfide) kan berekend worden hoeveel sulfide zich in de oorspronkelijke oplossing bevond. In het voorschrift van Allen *et al.* [2,3] staat beschreven dat de oplossing wordt aangezuurd na het toevoegen van het sulfide aan de jodium-oplossing. Dit leidde bij ons echter tot onverklaarbare resultaten, aangezien de berekende hoeveelheid sulfide in de oplossing consequent hoger was dan de ingewogen hoeveelheid. Na het omdraaien van de volgorde van

toevoegen, dus het sulfide toevoegen aan de reeds aangezuurde jodium-oplossing, was dit probleem verholpen. Een verklaring voor dit verschijnsel hebben wij niet kunnen vinden.

Als indicator voor het aangeven van het omslagpunt bij de titratie wordt gebruik gemaakt van een zetmeel-oplossing. Na enige experimenten is gekozen voor met glycerol behandeld zetmeel van Fluka vanwege de goede oplosbaarheid, en de geringe schimmelvorming in de oplossing in de loop van de tijd.

In het kader van kwaliteitsborging wordt de titrator tijdens meetdagen gecontroleerd op de juiste werking ervan. Hiertoe wordt een massabepaling uitgevoerd van 5,000 ml 0,02 mol l⁻¹ natriumthiosulfaat-oplossing. Aangezien de massa van een vast volume temperatuursafhankelijk is, wordt ook de temperatuur van de oplossing gemeten. Bij T=21°C bedraagt de theoretische massa van de oplossing 4,9979 gram. De absolute fout van de titrator zoals opgegeven door de fabrikant is 0,020 ml. Dit betekent dat de massa van de 5,000 ml oplossing bij goed functioneren van de titrator moet liggen tussen de onder- en bovengrens van 4,9779 respectievelijk 5,0179 gram. De jodometrische titratie wordt niet uitgevoerd zolang de titrator niet aan de gestelde specificaties voldoet.

Van een dertiental metingen in de periode van 17 februari tot 26 mei 1994 voldeed slechts één meting niet. Tien metingen werden uitgevoerd bij een temperatuur van 21°C, waarbij een gemiddelde waarde is gevonden van 4,9887 gram met een standaardafwijking van 0,013 gram. De massa en temperatuur van de natriumthiosulfaat-oplossing worden bijgehouden op een logkaart.

2.2.2 Spectrofotometrische bepaling

Voor de kwantificering van het vrijgemaakte AVS wordt gebruik gemaakt van een spectrofotometrische bepalingmethode (zie bijlage 2). De spectrofotometrische bepaling van sulfide is gebaseerd op de, in zuur milieu en onder oxyderende condities optredende, reactie van sulfide met N,N-diethyl-1,4-phenylenediammoniumsulfaat (DPD) tot de kleurstof DPD-blauw.

Aan een sulfidehoudende oplossing wordt een hoeveelheid DPD in zwavelzuur toegevoegd, alsmede een hoeveelheid kaliumdichromaat-oplossing. Na circa 10 minuten is de reactie compleet en is de kleurstof DPD-blauw gevormd. De extinctie van deze verbinding wordt spectrofotometrisch bepaald bij een golflengte van 670 nm. In tegenstelling tot Allen *et al.* [2,3], die het sulfide laat reageren met N,N-dimethyl-p-phenylenediamine tot methyleenblauw en ijzer(iii)chloride gebruikt als oxydant, hebben wij gekozen voor de DPD-methode van Kloster & King [4]. Zij claimen dat deze methode een factor twee gevoeliger is en minder achtergrondproblemen heeft dan de methyleenblauw-methode. Door het gebruik van kleinere volumina t.o.v. Allen *et al.* [2,3]

verbruiken wij slechts de helft van de chemicaliën, hetgeen een aanzienlijke reductie van chemisch afval oplevert.

Evenals bij de jodometrische titratie is er voor deze methode een kwaliteitscriterium opgesteld. Voor de waarden van zowel de richtingscoëfficiënt als het intercept van de ijklijn is vastgelegd tussen welke grenzen deze mogen variëren. De waarde voor de richtingscoëfficiënt dient te liggen in het interval van 33 tot 38 extincie-eenheden per μg sulfide in 50 ml oplossing; de grenswaarden voor de asafsnede zijn 30 respectievelijk 70 extincie-eenheden. Indien één van de waarden buiten het aangegeven interval valt, is dit een indicatie dat er mogelijk iets niet in orde is. De oorzaak hiervan dient onderzocht en, zo mogelijk, weggenomen te worden alvorens tot berekening van sulfideconcentraties m.b.v. deze ijklijn over gegaan kan worden.

De aangegeven grenswaarden zijn vooralsnog arbitrair vastgesteld. Zodra er meer meetgegevens beschikbaar zijn, zal bekeken worden of een statistische onderbouwing mogelijk is. In het eerder genoemde tijdsbestek is de gestelde bovengrens van de richtingscoëfficiënt driemaal overschreden. In geen van de gevallen werden echter onregelmatigheden waargenomen.

De spectrofotometrische kwantificering van sulfide in de opvangvaten (zie 2.2.3) wordt in principe in triplo uitgevoerd. Bij zeer lage sulfideconcentraties is gezien het beperkte monstervolume slechts een duplobepaling mogelijk.

2.2.3 De opstelling

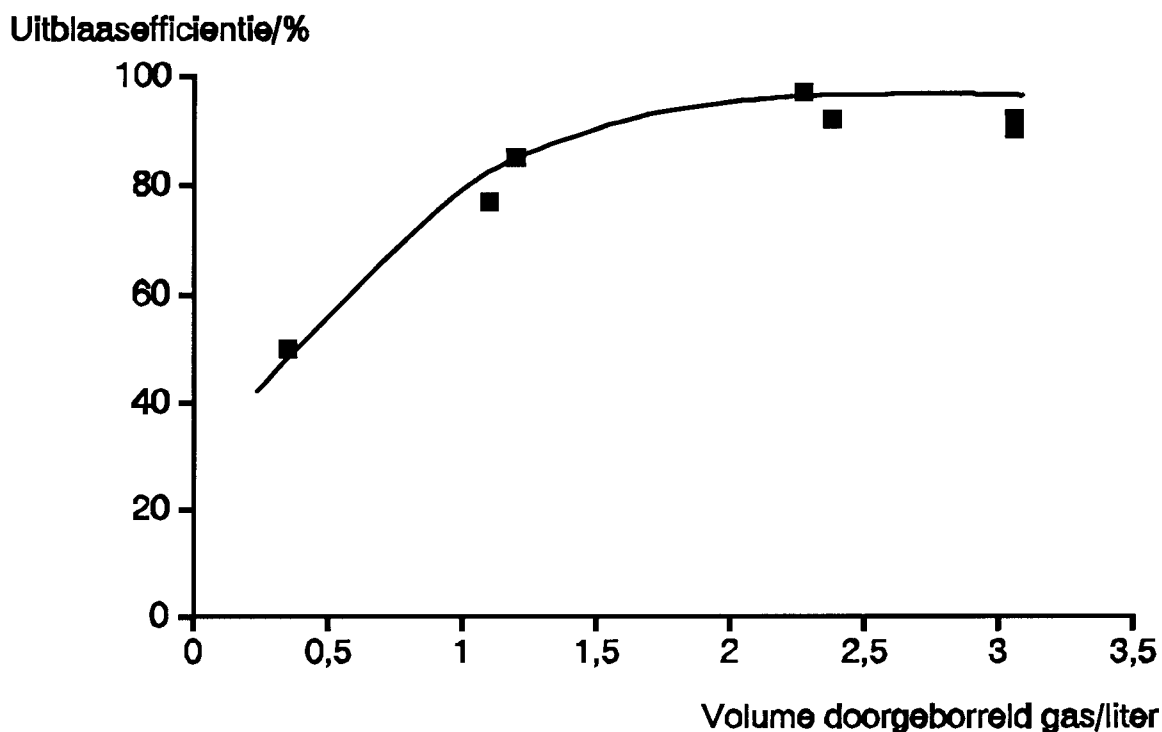
De door ons ontwikkelde methode waarmee het AVS-gehalte van bodem/sediment bepaald kan worden staat uitvoerig beschreven in bijlage 3. De opstelling waarmee dit uitgevoerd wordt, is in het kort als volgt:

- stikstoffles met reduceereenheid en gasflowregelaar.
- gaswasflessen voor luchtbevochtiging en (eventuele) zuurstofverwijdering.
- twee maal een serieel gekoppelde unit bestaande uit:
 - gaswasfles waarin AVS wordt vrijgemaakt (zgn. uitblaasvat).
 - zoutzuurvoorraadvat en -doseerspuit.
 - gaswasfles gevuld met natronloog waarin waterstofsulfide wordt opgevangen (opvangvat).

Alle onderdelen zijn aan elkaar gekoppeld d.m.v. zo kort mogelijke stukken kunststof slang. De twee units zijn gekoppeld door middel van een gaswasfles gevuld met 0,5 molair natronloog. Omdat het niet mogelijk bleek om met de door ons gebruikte gasflowregelaar, analoog aan Allen *et*

al. [2,3], twee parallelle opstellingen te bouwen, is gekozen voor de seriële opstelling.

De gaswasflessen zijn van het merk DURAN® Schott. Om de grootte van de gasbellen te reduceren werden de gasinlaten van de gaswasflessen verkleind tot ca. 1 mm inwendige diameter. Om een indruk te krijgen omtrent de uitblaasefficiëntie, zijn met behulp van een oplossing met een bekende sulfide-concentratie enkele uitblaasexperimenten uitgevoerd waarbij zowel de tijdsduur van uitblazen, als de gasflow gevarieerd werden. In deze experimenten werd steeds een kleine hoeveelheid (< 1 ml) van een geconcentreerde natriumsulfide oplossing aan 80 tot 100 ml Milli-Q-water toegevoegd. Bij de eerste uitblaasexperimenten ontstond er een witte troebeling zodra de sulfide-oplossing in het uitblaasvat gebracht werd. Dit probleem werd verholpen door de gehele AVS-opstelling gedurende 10 min. met stikstofgas te doorstromen en daarmee eventueel aanwezig zuurstof te verwijderen. De witte troebeling zou kunnen duiden op aanwezigheid van polysulfiden of elementair zwavel. Dit is niet verder onderzocht. De efficiëntie is gedefinieerd als de gemeten hoeveelheid sulfide in het opvangvat, gedeeld door de toegevoegde hoeveelheid sulfide in het uitblaasvat. In figuur 1 zijn de resultaten van deze experimenten grafisch uitgezet. Om de resultaten in één grafiek te kunnen presenteren is op de x-as het gebruikte gasvolume uitgezet (gasflow * tijdsduur) en op de y-as de bijbehorende gemeten uitblaasefficiëntie.



Figuur 1: Verband tussen uitblaasefficiëntie en doorgeborreld gasvolume.

Uit de grafiek blijkt dat bij een gasvolume groter dan 2,3 liter een uitblaasefficiëntie behaald wordt van 90 tot 100 %. Om praktische redenen is besloten om gedurende ca. 45 minuten uit te blazen met een gasflow van ca. 65 ml min⁻¹ (ca. 3 liter gas). Tevens werd bekeken of er doorslag optrad van de opvangvaten. Daartoe werd achter de uitblaasvaten een tweede opvangvat in serie gezet. Vervolgens werd een oplossing met een bekende sulfideconcentratie gedurende 45 minuten met een gasflow van 65 ml min⁻¹ uitgeblazen. In beide opvangvaten werd de sulfideconcentratie bepaald. Uit de resultaten bleek dat in de tweede opvangvaten geen aantoonbare concentraties sulfide voorkwamen, waaruit de conclusie werd getrokken dat een enkelvoudig opvangvat voldoende was, en tevens dat het gerechtvaardigd was om twee units serieel te koppelen.

Onze bevindingen wijken af van die van Allen *et al.* [2,3], zodat geconcludeerd moet worden dat gasflow en uitblaastijd sterk afhankelijk zijn van de gebruikte opstelling. Bij het opbouwen van een opstelling dient hier terdege rekening mee gehouden te worden.

Voorafgaande aan AVS-metingen wordt de opstelling getest. Hiertoe wordt een oplossing met bekende sulfideconcentratie uitgeblazen. De sulfide-recovery wordt vervolgens bepaald en er wordt getoetst of deze recovery voldoet aan de gestelde eis van minimaal 80 %. Zolang dit percentage niet behaald wordt, worden geen sedimentmonsters in behandeling genomen. De gemeten recoveries worden bijgehouden op een logkaart. In tabel 1 staan de recoveries van beide uitblaasvaten over de periode van 10 maart - 24 juni 1994.

Tabel 1: Overzicht van de sulfide-recoveries voor beide uitblaasvaten in de periode van 10 maart tot 24 juni 1994.

Datum	Recovery uitblaasvat 1	Recovery uitblaasvat 2
10/3/94	83	95
11/3/94	80	78
23/3/94	88	96
25/3/94	93	98
30/3/94	105	92
15/4/94	94	94
28/4/94	90	93
26/5/94	93	90
24/6/94	90	93

De gemiddelde waarde voor de recovery van uitblaasvat 2 ligt in het algemeen enkele procenten hoger dan die van uitblaasvat 1. De oorzaak hiervan is niet bekend. De variatie in de recovery voor beide uitblaasvaten bedraagt ongeveer 7 %.

2.3 Dataverwerking

Voor de dataverwerking is een spreadsheet ontwikkeld waarin alle gegevens, van zowel de jodometrische titratie, de spectrofotometrische bepaling, en de bepaling van AVS en SEM, eenduidig worden ingevuld. Een printout van dit spreadsheet is als bijlage toegevoegd aan SOP nr. ECO/204/01 (bijlage 3 van dit rapport).

2.4 Onderste analysegrens

De onderste analysegrens bij de bepaling van het AVS-gehalte is onder andere afhankelijk van de ingewogen hoeveelheid sediment/bodem. Aanbevolen wordt om maximaal ongeveer 10 gram nat sediment te gebruiken. Hierdoor verandert het volume en daarmee de zuurgraad niet noemenswaardig t.o.v. van de recoverybepaling van de natriumsulfide-oplossing met bekende concentratie. Van de tot nu geanalyseerde sediment/bodemmonsters (n=46) varieert het droge stofgehalte van ongeveer 10 tot 50% met een gemiddelde waarde van 32%. Om nog enigermate betrouwbaar te meten is een waarde van 150 extinctie-eenheden (is driemaal achtergrond/blanco bij de spectrofotometrische bepaling) als ondergrens gesteld. Dit komt overeen met ongeveer $2,5 \mu\text{g } 50 \text{ ml}^{-1}$ ijklijnoplossing. De laagst mogelijke verdunningsfactor is gesteld op 1.25 (zie tabel 1 van bijlage 3). Dit betekent dat in absolute zin ongeveer $6,25 \mu\text{g}$ sulfide nog betrouwbaar kan worden aangetoond. Uitgaande van een inweging van 10 gram nat sediment met een droge stofgehalte van 50% komt de onderste analysegrens daarmee op $0,04 \mu\text{mol}$ per gram droog sediment.

2.5 Beperkingen en nadelen van de methode

Bij de bepaling van AVS-gehalten in grond/sediment dient men zich te realiseren dat slechts minimumwaarden gemeten worden. Dit wordt enerzijds veroorzaakt door de in principe onbekende efficiëntie waarmee de sulfide uit de monsteroplossing verwijderd wordt en anderzijds door oxydatie van sulfide tijdens de monsterbehandeling. Ook dient er rekening meegehouden te worden dat bij carbonaatrijke monsters een groot gedeelte van het toegevoegde zoutzuur, dat wordt toegevoegd om het AVS vrij te maken, zal reageren met het calciumcarbonaat, waardoor het

uitgangsprincipe van de AVS-metingen wordt ondermijnd.

Het nadeel van deze methode is dat deze bijzonder arbeidsintensief is. Voor betrouwbare metingen van AVS-gehalten in bodem/sediment is het noodzakelijk dat alle kwaliteitscontrolelementen m.b.t. de genoemde bepalingen op alle meetdagen opnieuw uitgevoerd worden. Dit houdt in dat er een enorme "overhead" aan activiteiten bestaat voor het meten van slechts enkele AVS-gehalten. Voor de AVS-analyse van vier monsters in duplo is een capaciteit nodig van twee analisten gedurende één dag. Dit maakt de door ons ontwikkelde methode vrij duur. Seriematige analyse van AVS- en SEM-gehaltenes in sedimenten en bodems met deze procedure wordt daarom dan ook afgeraden.

3. PRAKTISCHE TOEPASSINGEN

Sinds het opstarten van de door het RIVM ontwikkelde procedure voor AVS/SEM-metingen, is reeds een vijftigtal sedimenten/bodems op deze parameters geanalyseerd. In dit hoofdstuk worden ter illustratie de meetresultaten van een viertal onderzoeken, waarvan een aantal nog voortduurt, gepresenteerd. Het is niet de bedoeling om in dit rapport diep in te gaan op de fysisch-chemische interpretatie van de gegevens. Dit zal elders gebeuren [zie bijv 5]. Hieronder volgt een korte beschrijving van de vier onderzoeken.

- 1) Kennis omtrent AVS- en SEM-gehalten in nederlandse sedimenten ontbreekt momenteel. Om een eerste indruk te krijgen is een zevental zoetwaterbodems op AVS/SEM geanalyseerd. Een vergelijkbaar onderzoek voor mariene sedimenten is uitgevoerd door Kerdijk *et al.* [6] van het Waterloopkundig Laboratorium te Haren. De resultaten van beide onderzoeken zullen gezamenlijk in de wetenschappelijke literatuur gepresenteerd worden [7].
- 2) Sinds januari 1994 wordt onderzocht hoe groot de fluctuaties in AVS- en SEM-gehalten kunnen zijn in sedimenten gedurende het jaar. De reden hiervoor is tweeledig. Enerzijds wordt verondersteld dat de hoeveelheid beschikbaar sulfide gerelateerd is aan onder andere de microbiële activiteit en daarmee dus aan de temperatuur. Anderzijds kunnen sedimentsystemen verstoord worden door bijvoorbeeld scheepvaart [8], waarbij het sediment kan oxyderen en daarmee een afname van het AVS-gehalte kan optreden. Op twee vaste locaties te weten, de Kromme Rijn bij Odijk en de Leeghwaterplas te Almere worden maandelijks sedimentmonsters genomen en geanalyseerd op AVS en SEM. De Kromme Rijn is een relatief snel stromende rivier, waarbij transport van sediment niet ondenkbaar is, terwijl de locatie in Almere nogal statisch van karakter is. Dit onderzoek duurt in principe tot december 1994.
- 3) Voorts is er nog lopend onderzoek naar de mogelijke veranderingen van AVS- en SEM-gehalten op een bemonsteringsplaats waar de mate van (an)aërobie kan fluctueren. In overleg met Palsma van TNO is hiervoor een vaste locatie in de Biesbosch gekozen, waar gedurende één jaar, tweemaandelijks, een aantal monsters genomen wordt. Dit onderzoek is gestart in april 1994.
- 4) In het kader van een internationale samenwerking met het deense "National Environmental Research Institute" is een twintigtal monsters onderzocht op hun AVS- en SEM-gehalte. Deze monsters waren afkomstig van een bemonsteringsplaats in de haven van Kopenhagen. Het onderzoek aldaar richt zich op de mogelijke toxiciteit van zoutwatersedimenten voor mariene organismen. Opgemerkt moet worden dat, voorzover bekend is, bijna nergers anders in Europa

AVS/SEM-analyses worden uitgevoerd.

3.1 Voorkomen van AVS en SEM in nederlandse zoetwatersedimenten

Ter inventarisatie van het voorkomen van AVS- en SEM-gehalten in nederlandse zoetwatersedimenten werd een zevental monsters hierop geanalyseerd (zie tabel 2). Uit de gegevens blijkt dat gemeten AVS-waarden voor zoetwatersedimenten variëren van ongeveer 10 tot 50 $\mu\text{mol AVS per gram droge stof}$, met een gemiddelde waarde van circa 25 $\mu\text{mol gram}^{-1}$. Voor mariene sedimenten zijn AVS-gehalten in de range van niet aantoonbaar tot ongeveer 20 $\mu\text{mol gram}^{-1}$ gevonden [6]. Opmerkelijk is de gemeten waarde in het Almere-monster van oktober 1993, die ongeveer een factor 5 tot 10 groter is dan meetwaarden op dezelfde locatie in de periode januari 1994-juli 1994 (zie tabel 3). Een herhalingsmeting van het oktober-monster in juni 1994 gaf een waarde van ongeveer 20 $\mu\text{mol gram}^{-1}$, en bevestigt daarmee dat de eerdere meting betrouwbaar is. Een verklaring voor de hoge waarde in het oktober-monster hebben wij niet gevonden. Een mogelijkheid is dat het AVS-gehalte op deze locatie in het tweede halfjaar van 1994 zal stijgen.

Tabel 2: AVS-, metaal- en SEM-gehalten (allen in $\mu\text{mol gram}^{-1}$) en de SEM/AVS-verhouding van enkele zoetwatersedimenten.

Locatie	AVS	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	SEM	SEM/AVS
Almere	15,1	0,003	0,02	0,13	0,06	0,35	0,56	0,04
Biesbosch	7,2	0,039	0,07	0,07	0,50	7,40	8,08	1,12
Botlek	22,6	0,055	0,78	0,39	0,62	7,50	9,35	0,41
Ketelmeer	16,4	0,067	1,13	0,46	0,63	11,91	14,20	0,87
Nieuwersluis	19,8	0,004	0,10	0,16	0,36	2,32	2,94	0,15
Oostvaarders Plassen	19,9	0,006	0,17	0,21	0,25	1,88	2,52	0,13
Schoonrewoerdse Wiel	52,0	0,018	0,33	0,46	0,44	2,42	3,67	0,07

De zuur extraheerbare metaalgehalten variëren sterk van locatie tot locatie. De Botlek, het Ketelmeer en de Biesbosch staan bekend als verontreinigde locaties. Dit komt in de resultaten duidelijk tot uitdrukking in verhoogde cadmium en zink gehalten. Het SEM gehalte (de som van de gehalten aan cadmium, koper, nikkel, lood en zink) is voor deze monsters ook beduidend hoger. SEM/AVS-verhoudingen van "verontreinigde" sedimenten liggen tussen de 0,4 en 1,2 terwijl voor de relatief onbelaste gebieden de SEM/AVS verhouding beneden de 0,2 wordt gevonden.

3.2 Fluctuaties van SEM/AVS-gehalten van zoetwatersedimenten in de tijd

In het kader van risicoschattingen van zware metalen voor sediment-doorwoelende organismen op basis van AVS, is het onder andere van belang om te weten hoe constant de SEM/AVS-verhouding gedurende het gehele jaar is. Hiertoe werd op twee locaties maandelijks een sedimentmonster genomen, dat vervolgens op AVS en SEM geanalyseerd is. De resultaten over de periode van januari tot juni 1994 staan vermeld in tabel 3.

Tabel 3: AVS- en SEM-gehalten (in $\mu\text{mol gram}^{-1}$) en SEM/AVS-ratio voor twee zoetwatersedimenten in de eerste helft van 1994. SEM is de som van zuurextraheerbaar Cd, Cu, Ni, Pb en Zn.

	Kromme Rijn			Almere Waterwijk		
	AVS	SEM	SEM/AVS	AVS	SEM	SEM/AVS
januari	6,0	3,2	0,53	3,6	0,8	0,22
februari	22,6	10,1	0,45	0,8	0,8	1,00
maart	19,9	8,7	0,44	1,2	0,6	0,50
april	37,7	11,1	0,29	1,8	0,4	0,22
mei	13,9	5,7	0,41	0,8	0,4	0,50
juni	14,8	7,1	0,48	1,7	0,4	0,24

Voor beide sedimenten varieert het AVS-gehalte aanzienlijk in de periode januari-juni 1994 zonder dat er een duidelijke trend waarneembaar is. De gemiddelde AVS-gehalten over de eerste zes maanden van 1994 zijn $19,2 \pm 10,7 \mu\text{mol gram}^{-1}$ voor het Kromme Rijn sediment en $1,7 \pm 1,0 \mu\text{mol gram}^{-1}$ voor het sediment uit Almere. Opvallend is evenwel dat bij het Kromme Rijn monster de SEM/AVS ratio vrijwel constant is, namelijk ongeveer 0,5, terwijl deze ratio bij het Almere sediment nogal fluctueert. Bij dit sediment lijkt het SEM-gehalte vrijwel constant te zijn.

3.3 AVS-gehalten in bodem bij variërende mate van anaërobie

Vrij recent is een onderzoek gestart naar de invloed van oxydatie en reductie op het AVS-gehalte. De bovenlaag van het sediment staat in contact met het oppervlaktewater dat veelal aëroob is. Dieper in het sediment treffen we over het algemeen een anaërobe laag aan. Dit heeft tot gevolg dat er concentratiegradiënt is in de toplaag van het sediment. Deze overgangslaag is enkele millimeters tot een paar centimeter dik (zie bijv. [9]). In dit grensvlak kunnen redoxprocessen een belangrijke rol spelen, die invloed hebben op het gehalte aan beschikbaar sulfide en daarmee op de

partitie van zware metalen. Onderzoek naar AVS-gehalten in de bovenste paar mm's tot cm's van de toplaag van het sediment is erg diepgaand en kan slechts uitgevoerd worden met zeer geavanceerde apparatuur. Als alternatief is in overleg met de klankbordgroep van het "Evenwichtspartitie-project" besloten om de invloed van oxydatie/reductie op AVS te bestuderen in een bodem met wisselende grondwaterspiegel. Hiervoor is een locatie in de Biesbosch genomen waarvan bekend is dat de grondwaterspiegel aanzienlijk fluctueert gedurende het jaar (Palsma, mondelinge mededelingen). Tweemaandelijks worden monsters genomen op een diepte van (i) 25 tot 35 cm, (ii) 35 tot 45 cm en (iii) 80 tot 90 cm. Getracht wordt heterogeniteitseffecten te minimaliseren door (a) altijd in het zelfde perceel ter grootte van 1 m² te bemonsteren en (b) per keer twee monsters te mengen. De verwachting is dat:

- de laag van 25 tot 35 cm altijd oxisch is, met als resultaat een AVS-gehalte van 0 $\mu\text{mol gram}^{-1}$
- de laag van 35 tot 45 cm onderhevig is aan veranderende redoxcondities
- de laag van 80 tot 90 cm voortdurend anoxisch is.

Tabel 4: AVS-, SEM-, en individuele metaalgehalten ($\mu\text{mol gram}^{-1}$) in een drie lagen van een bodem in de Biesbosch in april en juni. DE grondwaterstand (in cm) is tussen haakjes achter de maand aangegeven.

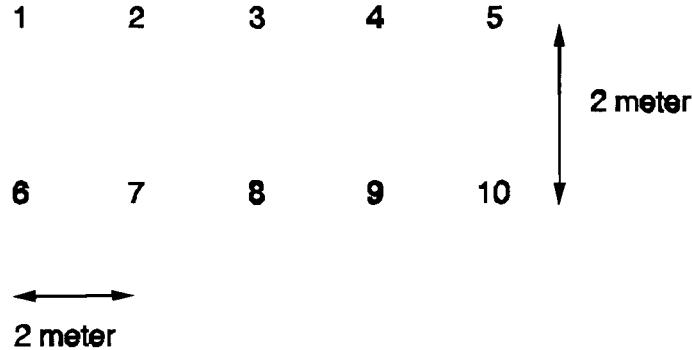
	AVS	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	SEM
april (+20 cm)							
25-35 cm	<0,04	0,122	2,03	0,254	2,11	24,1	28,7
35-45 cm	1,0	0,127	1,72	0,238	1,94	18,6	22,7
80-90 cm	10,9	0,018	0,02	0,084	0,58	6,3	7,0
juni (-40 cm)							
25-35 cm	<0,04	0,110	1,93	0,217	1,60	17,9	21,8
35-45 cm	<0,04	0,140	2,19	0,299	1,79	17,6	22,0
80-90 cm	21,1	0,024	0,08	0,105	0,71	8,7	9,6

Uit tabel 4 is af te leiden dat de verwachte trend plaatsvindt. Bijv. het april-monster laat een duidelijke toename van het AVS-gehalte zien met de diepte. Het AVS-gehalte in de laag van 35-45 cm is in juni afgenomen in overeenstemming met een verlaging van de grondwaterspiegel. Het

SEM-gehalte in de eerste twee bemonsteringslagen (25-35 en 35-45 cm) is significant hoger dan in de onderste laag (80-90 cm). De individuele metalen in de twee bovenlagen zijn ruwweg een factor 7, 50, 3, 3 en 3 hoger t.o.v. de onderste laag voor respectievelijk Cd, Cu, Ni, Pb en Zn. De SEM-waarden in de onderste laag zijn vergelijkbaar met de SEM-gehalten zoals gemeten in het sediment in de omgeving van deze bemonsteringsplaats (zie tabel 2).

3.4 AVS- en SEM-gehalten in relatie tot ruimtelijke heterogeniteit van het sediment

Het deense National Environmental Research Institute doet onderzoek naar de toxische effecten van vervuilde sedimenten op mariene organismen (Frank Stuer-Lauridsen, mondelinge mededelingen). Hiertoe maakt men gebruik van een "proefveld" in de haven van Kopenhagen. Aangezien AVS een grote rol speelt bij de beschikbaarheid van zwaar metaal-ionen, en dus de toxiciteit hiervan, wilde men graag inzicht verkrijgen in de AVS-concentratie van een aantal sedimentmonsters. Hiertoe werd op een tiental locaties in het proefveld monsters genomen (zie figuur 2). Deze monsters werden "op het oog", d.w.z. op basis van een kleurverschil verdeeld in een oxisch en een anoxisch gedeelte. In tabel 6 zijn de AVS- en SEM-gehalten van deze monsters vermeld.



Figuur 2: Schematische representatie van het proefveld in de haven van Kopenhagen.

Men zou verwachten dat het AVS-gehalte in de oxische laag lager is dan in de anoxische laag. Voor de "anoxische" laag wordt een gemiddeld AVS-gehalte gevonden van $12 \mu\text{mol gram}^{-1}$ met een spreiding van $6 \mu\text{mol gram}^{-1}$; voor de oxische laag is het gemiddelde AVS-gehalte lager, n.l. $6 \mu\text{mol gram}^{-1}$ met ook een spreiding van $6 \mu\text{mol gram}^{-1}$. M.b.v. een statistische analyse (t-toets; $P=0.95$) kan evenwel niet overtuigend aangetoond worden dat het gemiddeld AVS-gehalte daadwerkelijk lager is in de oxische laag dan in de anoxische laag. De SEM gehalten zijn constanter. In de anoxische laag wordt een ietwat groter SEM-gehalte gevonden ($5,0 \pm 0,9 \mu\text{mol gram}^{-1}$) dan in de

oxische laag ($3,5 \pm 0,2 \mu\text{mol gram}^{-1}$).

Tabel 6: AVS- en SEM-gehalten (in $\mu\text{mol g}^{-1}$) en SEM/AVS-ratio van deense zoutwatersedimenten.

Monster	Anoxisch			Oxisch		
	AVS	SEM	SEM/AVS	AVS	SEM	SEM/AVS
1	14,9	5,1	0,34	0,8	3,5	6,88
2	3,6	3,9	1,08	13,5	3,3	0,24
3	11,6	4,9	0,42	19,4	3,4	0,18
4	2,9	6,3	2,17	6,4	3,4	0,53
5	8,6	3,9	0,45	2,6	3,7	1,42
6	14,3	5,0	0,35	4,5	3,2	0,71
7	12,6	4,3	0,34	4,0	3,3	0,83
8	10,4	4,8	0,46	4,8	3,7	0,77
9	17,7	6,5	0,37	2,9	3,6	1,24
10	23,0	5,4	0,23	*	*	*

*: niet gemeten vanwege uitgedroogd monster.

3.5 Variabiliteit in AVS- en SEM-gehalten van sedimenten in duplo metingen

Uit de tot nu toe in duplo geanalyseerde sedimentmonsters ($n=29$) blijkt dat de gemiddelde relatieve variatie van het AVS-gehalte tussen de duplo metingen ongeveer 7% bedraagt. Voor het SEM-gehalte is dit een factor twee tot drie lager (2,9%).

CONCLUSIES

- 1) Het RIVM beschikt over een geoperationaliseerde meetprocedure ter bepaling van Acid Volatile Sulfide en Simultaneously Extracted Metal gehalten in sediment en bodem. Hierdoor heeft zij een voortrekkersrol in Europa.

- 2) Deze meetmethodiek
 - is zeer gevoelig met een onderste analysegrens van 0,04 μmol AVS per gram droge stof;
 - is geschikt om onder een kwaliteitskeurmerk, zoals GLP, uitgevoerd te worden;
 - levert minder chemisch afval op dan de procedure zoals beschreven in de literatuur;
 - heeft als nadeel dat het een arbeidsintensieve analyse is.

- 3) De methodiek is geoperationaliseerd en levert hierdoor reeds nu een belangrijke bijdrage aan nationale projecten, zoals Integrale Normstelling. Ook in het kader van internationale samenwerkingsverbanden heeft dit haar vruchten al afgeworpen.

LITERATUUR

1. Di Toro, D.M., J.D. Mahony, D.J. Hansen, K.J. Scott, A.R. Carlson and G.T. Ankley, Acid Volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1992) 96.
2. Allen, H.E., G. Fu and B. Deng, Analysis of Acid Volatile Sulfide (AVS) and Simultaneously Extracted Metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments, *Environ. Toxicol. Chem.*, 12 (1993) 1441.
3. Allen, H.E., G. Fu, W. Boothman, D.M. DiToro and J.D. Mahony, Determination of acid volatile sulfide and selected simultaneously extractable metals in sediment, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water regulations and Standards, Criteria and Standards Division, Washington D.C., 1991.
4. Kloster, M.B. and M.P. King, The Determination of Sulfide With DPD, *Journal AWWA*, October 1977, 544.
5. Van den Hoop, M.A.G.T. and H.A. den Hollander, The applicability of the equilibrium partitioning concept for the derivation of soil and sediment quality criteria: a first attempt of validation, RIVM report no. 719101013, draft version december 1993.
6. Kerdijk, H.N., W. Sipkema en H. Wijkstra, Zuur extraheerbaar sulfide en metaal (AVS en SEM) in sedimenten: optimaliseren meetmethode en toepassing op veldmonsters, WL-rapport T1155.50, 1993.
7. Van den Hoop, M.A.G.T., H.A. den Hollander, H.N. Kerdijk, W. Sipkema and H. Wijkstra, Bioavailability of heavy metals: an inventory of AVS and SEM levels in Dutch marine and freshwater sediments, ter publicatie aangeboden aan Environmental Toxicology and Chemistry.
8. Van de Kaa, E.J., L.J. Kappe en M.G. de Rijk (Projectgroep Integraal Waterbeheer Ketelmeer). Erosie van slib ten gevolge van scheepvaart: vervolgonderzoek. Lelystad, Rijkswaterstaat directie Flevoland, maart 1992.
9. Carignan, R. and A. Tessier, Zinc deposition in acid lakes: the role of diffusion, *Science*, 228 (1985) 1524.

BIJLAGE 1: Jodometrische bepaling van sulfide in water t.b.v. AVS-metingen.**1. INLEIDING****1.1 Doel**

Het bepalen van de sulfideconcentratie van een waterige oplossing t.b.v. Acid Volatile Sulfide-metingen (AVS) in sediment en grond volgens SOP nr. ECO/204 en ECO/205.

1.2 Principe

Sulfide wordt in zuur milieu d.m.v. jodium geoxydeerd tot zwavel. De overmaat jodium wordt teruggetitreerd met een natriumthiosulfaatoplossing van bekende molariteit.

1.3 Doelgroep

Het voorschrift is bestemd voor functionarissen met minimaal een laboratoriumopleiding op MBO-niveau.

1.4 Veiligheidsaspecten

Bij het uitvoeren van deze bepaling dienen de gebruikelijke laboratoriumveiligheidsmaatregelen in acht genomen te worden.

1.5 Milieuaspecten

Alle overblijvende chemicaliën en oplossingen dienen afgevoerd te worden volgens de "RIVM REGELING KLEIN CHEMISCH AFVAL".

2. REAGENTIA en MEDIA

2.1 MilliQ-water (zie SOP nr. ECO/106); borrel continu door met stikstof om de opgeloste zuurstof zo veel mogelijk te verdrijven.

2.2 Natriumsulfide, watervrij, Alfa Products art. no. 65122 (referentiestof).

2.3 Kaliumjodide, z.A., Merck art. no. 5043.

2.4 Jodium, 99.8% A.C.S. Reagenz, Aldrich art. no. 20.777-2.

2.5 Geconcentreerd zoutzuur, p.a., 37%, Merck art. no. 317.

2.6 Natriumthiosulfaat Titrisol-ampul, Merck art. no. 9950 (referentiestof).

2.7 Zetmeel, Fluka art. no. 85642.

2.8 Sulfide-oplossing; weeg ca. 400 mg natriumsulfide (2.2) nauwkeurig af en breng dit over in een maatkolf van 100 ml. Vul deze aan met milliQ-water (2.1). Deze oplossing alleen gebruiken op de dag van bereiding. De afnameregistratie dient in ECOCHEM te worden bijgehouden volgens SOP nr. ECO/143.

- 2.9 Jodium-oplossing ca. 0.025N; voeg 20 tot 25 g kaliumjodide (2.3) toe aan een maatkolf van 1000 ml en los dit op in ca. 200 ml milliQ-water (2.1). Voeg vervolgens ca. 3.2 g jodium (2.4) toe en vul de maatkolf aan. Los de jodium op m.b.v. een ultrasoonbad. Deze oplossing is onbeperkt houdbaar.
- 2.10 Zoutzuur 6N; voeg 250 ml geconcentreerd zoutzuur (2.5) toe aan 250 ml MilliQ-water (2.1). Deze oplossing is onbeperkt houdbaar.
- 2.11 Natriumthiosulfaat-oplossing 0.020N; breng de inhoud van de ampul (2.6) kwantitatief over in een maatkolf van 5000 ml. Vul de kolf aan tot de maatstreep. De afnameregistratie dient in **ECO-CHEM** te worden bijgehouden volgens SOP nr. ECO/143. De houdbaarheid van deze oplossing, mits deze bewaard wordt bij kamertemperatuur en in het donker, is gesteld op een jaar. Vermeld de datum van aanmaak en het lotnummer van de ampul op het etiket van de maatkolf. De normaliteit van deze oplossing wordt **niet** bepaald en wordt constant geacht in de tijd.
- 2.12 Zetmeel-oplossing; los 1 g zetmeel (2.7) op in 100 ml kokend milliQ-water (2.1). Laat deze oplossing vervolgens afkoelen.
De houdbaarheid van deze oplossing wordt gesteld op maximaal vier weken. Indien er binnen deze termijn een zichtbare troebeling optreedt, dient de oplossing vers aangemaakt te worden. Vermeld de aanmaakdatum op het etiket van de fles.

Vermeld in het labjournaal:

- de afgewogen hoeveelheid natriumsulfide.
- eventuele afwijkingen t.o.v. de in deze SOP beschreven procedure.

3. APPARATUUR en UTENSILIËN

- 3.1 Mettler PE 360 bovenweger (zie SOP nr. ECO/096).
3.2 Metrohm 665 Dosimat.
3.3 Pipetman P1000/P5000 (zie SOP nr. ECO/112).
3.4 Thermometer 0-100 °C

4. PROCEDURE

4.1 Opstartprocedure titrator

Zet de Metrohm 665 Dosimat aan (linksachter, onderaan). Vul zonodig de bruine fles bij met natriumthiosulfaat-oplossing 0.020N (2.11). Plaats een leeg afvalvat onder de uitlooslang van de titrator. Zet de dV/dt-knop op stand 10. Spoel de titrator éénmalig door met ca. 60 ml oplossing d.m.v. de drukknop "GO" (voorkant titrator) of d.m.v. de "kabel-drukknop". Meet de temperatuur van de oplossing in gehele graden Celsius m.b.v. een daartoe geschikte thermometer. Reset de titrator door achtereenvolgens "CLEAR" en "FILL" in te drukken. Spuit de uitlooslang af met milliQ-water en maak deze droog m.b.v. een tissue. Let hierbij op dat de tissue geen vloeistof uit de opening opzuigt. Draai de dV/dt-knop terug naar stand 2. Plaats een, op een analytische balans gewogen, Erlenmeyer onder de uitlooslang en doseer 5.000 ml van de natriumthiosulfaat-oplossing (2.11). Weeg de Erlenmeyer hierna opnieuw. Bepaal de massa van de geleverde vloeistof, en noteer deze op de logkaart. De theoretische waarde voor de massa van de geleverde vloeistof bij diverse temperaturen staat vermeld in tabel 1. De absolute fout van de gebruikte titratieopstelling bedraagt maximaal 0.02 ml, zodat de massa van het geleverde volume ± 20 mg mag variëren. De boven- en ondergrens van de theoretische massa worden eveneens gegeven in tabel 1. Indien deze grenzen overschreden worden, dient de oorzaak hiervan achterhaald en weggenomen te worden alvorens de titrator te gebruiken.

Maak vervolgens de uitloospijng schoon en droog. Doe dit laatste tevens na elke titratie.

Tabel 1: Theoretische waarde voor de massa van 5.000 ml 0.020N natriumthiosulfaat-oplossing met bijbehorende boven- en ondergrens, bij temperaturen van 15 - 25 °C.

Temperatuur (°C)	Massa 5.000 ml 0.020N Na ₂ S ₂ O ₃ (g)	Ondergrens (g)	Bovengrens (g)
15	5.0036	4.9836	5.0236
16	5.0027	4.9827	5.0227
17	5.0019	4.9819	5.0219
18	5.0010	4.9810	5.0210
19	5.0000	4.9800	5.0200
20	4.9991	4.9791	5.0191
21	4.9979	4.9779	5.0179
22	4.9968	4.9768	5.0168
23	4.9956	4.9756	5.0156
24	4.9945	4.9745	5.0145
25	4.9933	4.9733	5.0133

4.2 Sulfidebepaling

Voeg aan twee 100 ml-Erlenmeyers respectievelijk 10.00 ml jodiumoplossing (2.9) en 10.00 ml zoutzuur 6N (2.10) toe m.b.v. een Pipetman P5000. Voeg vervolgens aan één van de Erlenmeyers 1.50 ml van de sulfide-oplossing (2.8) toe (verder aangeduid als monster) m.b.v. een Pipetman P1000 en aan de andere (verder aangeduid als blanco) eenzelfde hoeveelheid milliQ-water (2.1). Plaats de beide oplossingen gedurende 5 minuten in het donker. Titreer de blanco onder goed roeren vervolgens met de natriumthiosulfaat-oplossing (2.11) totdat deze nog juist lichtgeel is. Voeg ca. 0.5 ml van de zetmeel-oplossing (2.12) toe. Draai de dV/dt-knop terug naar stand 1. Titreer de oplossing tot deze geheel kleurloos is. Noteer het toegevoegde volume. Reset de titrator door achtereenvolgens "CLEAR" en "FILL" in te drukken. Draai de dV/dt-knop terug naar stand 5. Titreer het monster op dezelfde wijze. Voer een duplo-en triplo-bepaling uit van zowel de blanco als het monster. Zet het apparaat na gebruik uit.

De sulfideconcentratie (C_s) van oplossing (2.8) kan berekend worden m.b.v. de formule uit: 5. BEREKENING.

Vermeld in het labjournaal:

- de datum waarop de bepalingen zijn uitgevoerd.
- de naam van de uitvoerder.
- de volumina titrant van alle titraties.
- eventuele afwijkingen t.o.v. de in deze SOP beschreven procedure.
- de gemeten temperatuur van de natriumthiosulfaat-oplossing

Alle gegevens die in het labjournaal worden genoteerd, dienen te worden voorzien van een paraaf van de uitvoerder of de onderzoeksleider.

5. BEREKENING

De sulfideconcentratie van oplossing (2.8) wordt als volgt berekend:

$$C_s = (T_b - T_m) * N_{S2O3} / V_m * \frac{1}{2} * M_s$$

- C_s : De sulfideconcentratie van oplossing 2.8 (mg sulfide/ml).
 T_b : Volume titrant verbruikt voor de blanco (ml).
 T_m : Volume titrant verbruikt voor het monster (ml).
 N_{S2O3} : Normaliteit van de natriumthiosulfaat-oplossing (2.11) in milli-equivalenten/ml (=0.020N).
 V_m : Volume van het monster (=1.00 ml).
 $\frac{1}{2}$: Omrekeningsfactor van milli-equivalent naar millimol sulfide (1 millimol sulfide \equiv 2 milli-equivalenten sulfide).
 M_s : Molmassa van sulfide (=32.06 mg/mmol).

6. DATAVERWERKING

Om tot een eenduidige manier van dataverwerking te komen is een spreadsheet ontwikkeld in Lotus-123/Impress. In dit zgn. AVS-formulier (AVSFORM.WK1) worden alle gegevens verwerkt die m.b.v. deze SOP en SOP nrs. ECO/204 en ECO/205 worden gegenereerd. Per monster worden twee files aangemaakt die de namen AVSxxx.wk1 en AVSxxx.fmt dragen, waarbij xxx staat voor een opvolgend nummer. Deze files worden bewaard op de harde schijf van een PC. Tevens worden deze files als backup bewaard op de ECO-fileserver in een speciaal daartoe bestemde directory. Utdraaien van de Lotus-123 files worden bewaard in een ordner. Een voorbeeld van een ingevuld AVS-formulier is als bijlage aan SOP nr. ECO/204 toegevoegd.

Literatuur

- SOP nr. ECO/096; Gebruikshandleiding voor de elektronische balans METTLER PE 360.
- SOP nr. ECO/106; Gebruiksvoorschrift voor het Milli-Q waterzuiveringssysteem.
- SOP nr. ECO/112; Gebruikshandleiding voor de pipetmannen P20, P100, P200, P1000 en P5000.
- SOP nr. ECO/143; Chemicaliën voorraad- en afnameregistratie d.m.v. de op DataPerfect berustende database applicatie ECOCHEM op het ECO computernetwerk.
- SOP nr. ECO/204; Bepaling van Acid Volatile Sulfide (AVS) en Simultaneously Extracted Metals (SEM) in sediment en grond.
- SOP nr. ECO/205; Spectrofotometrische bepaling van sulfide in water t.b.v. AVS-metingen.
- RIVM-regeling Klein Chemisch Afval.
- Instructions for use 665 Dosimat, Metrohm.
- Handbook of Chemistry and Physics, 53rd edition.
- Standard Methods for the Examination of Water and Waste water; 17th edition.

BIJLAGE 2: Spectrofotometrische bepaling van sulfide in water t.b.v. AVS-metingen.

1. INLEIDING

1.1 Doel

Het bepalen van de sulfideconcentratie van een waterige oplossing t.b.v. Acid Volatile Sulfide-metingen (AVS) in sediment en grond.

1.2 Principe

Sulfide reageert in zuur milieu en onder oxyderende condities met N,N-diethyl-1,4-phenylenediammoniumsulfaat (DPD) tot de kleurstof DPD-blauw. De extinctie van deze gevormde verbinding wordt spectrofotometrisch bepaald. Met behulp van deze extinctiewaarde wordt de sulfideconcentratie bepaald door interpolatie van de extinctiewaarden van ijk-oplossingen met een bekende sulfideconcentratie.

1.3 Doelgroep

Het voorschrift is bestemd voor functionarissen met minimaal een laboratoriumopleiding op MBO-niveau.

1.4 Veiligheidsaspecten

Bij het uitvoeren van deze bepaling dienen de gebruikelijke laboratoriumveiligheidsmaatregelen in acht genomen te worden.

1.5 Milieuaspecten

Alle overblijvende chemicaliën en oplossingen dienen afgevoerd te worden volgens de "RIVM REGELING KLEIN CHEMISCH AFVAL".

2. REAGENTIA en MEDIA

- 2.1 MilliQ-water (zie SOP nr. ECO/106); borrel continu door met stikstof om de opgeloste zuurstof zo veel mogelijk te verdrijven.
- 2.2 Zwavelzuur 96-98% (ca. 18.2 molair), z.A., Merck art.no. 731.
- 2.3 N,N-diethyl-1,4-phenylenediammoniumsulfaat, z.A., Merck art. no. 3121.
- 2.4 Kaliumdichromaat, z.A., Merck art. no. 4868.
- 2.5 Natriumhydroxyde, z.A., Merck art. no. 6498.
- 2.6 Natriumsulfide, watervrij, Alfa Products art. no. 65122 (referentiestof).
- 2.7 Zwavelzuur-oplossing 2.7 molair; voeg 150 ml zwavelzuur (2.2) toe aan 850 ml milliQ-water (2.1). Laat afkoelen tot kamertemperatuur.
- 2.8 Natronloog 5.0 molair; los 50 g natriumhydroxyde (2.5) op in 250 ml milliQ-water (2.1).
- 2.9 DPD-oplossing 0.057 molair; los 1.5 g N,N-diethyl-1,4-phenylenediammoniumsulfaat (2.3) op in 100 ml zwavelzuur-oplossing (2.7).
- 2.10 Kaliumdichromaat-oplossing 0.0068 molair; los 0.2 g kaliumdichromaat (2.4) op in 100 ml milliQ-water.
- 2.11 Sulfide-oplossing van 400 mg natriumsulfide (2.6) per 100 ml milli-Q (2.1); gebruik hiervoor de oplossing 2.8 zoals beschreven in SOP nr. ECO/228.

De oplossingen 2.7 en 2.8 worden geacht onbeperkt houdbaar te zijn. De houdbaarheidstermijn van de oplossingen 2.9 en 2.10 wordt gesteld op een half jaar. Vermeld de aanmaakdatum op de etiketten van de flessen.

Vermeld in het labjournaal:

- de datum van aanmaak van de oplossingen 2.9 en 2.10.
- eventuele afwijkingen in de uitvoering t.o.v. deze SOP.

3. APPARATUUR en UTENSILIËN

3.1 Mettler PE 360 bovenweger (zie SOP nr. ECO/112).

3.2 Perkin-Elmer Lambda 3 UV/VIS Spectrofotometer (zie SOP nr. ECO/252).

3.3 Glazen cuvetten met een optische weglengte van 10 mm.

3.4 Pipetman P1000/P5000.

4. PROCEDURE

4.1 Het opstellen van de ijklijn

- Bepaal de sulfideconcentratie (C_s) in de sulfide-oplossing (2.11) met behulp van de jodometrische methode zo als beschreven in SOP nr. ECO/228
- Bereid een (1:100) verdunde sulfide-oplossing:
Voeg 400 ml milliQ-water (2.1) en 0.5 ml natronloog (2.8) toe aan een maatkolf van 500 ml. Voeg vervolgens 5.00 ml van de sulfide-oplossing (2.11) toe met behulp van een Pipetman P5000 en vul de maatkolf aan met milliQ-water tot de ijkstreep.
- Voeg toe aan **50 ml maatkolven** (zeven stuks):
 - ca. 40 ml milliQ-water (2.1).
 - 0.50 ml natronloog (2.8) m.b.v. een Pipetman P1000.
 - X ml van de vers bereide verdunde sulfide-oplossing m.b.v. een Pipetman P1000. Spoel de wand na met milliQ-water. X bedraagt voor de respectievelijke kolven: **0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25** en **1.50**.
 - 1.00 ml DPD-oplossing (2.9) m.b.v. een Pipetman P1000. Spoel de wand na met milli-Q-water.
 - 1.00 ml kaliumdichromaat-oplossing (2.10) m.b.v. een Pipetman P1000. Spoel de wand na met milliQ-water.
 - milliQ-water tot aan de ijkstreep.
- Schud de oplossing enkele malen om.
- Laat de oplossingen minimaal 15 minuten staan voor een optimale kleurontwikkeling.
- Meet de extincties van de oplossingen in een glazen cuvet bij 670 nm tegen blanco milliQ-water m.b.v. van de spectrofotometer.

Uit de gegevens van de jodometrische titratie kan de sulfideconcentratie van de respectievelijke ijk-oplossingen (C_{1-7}) berekend worden. De berekeningswijze wordt gegeven in §5.1. Met behulp van

Lotus-123 kan vervolgens de regressielijn van de gemeten extincties tegen de bijbehorende sulfideconcentraties bepaald worden.

Vermeld in het labjournaal:

- de datum van het experiment.
- de naam van de uitvoerder.
- de gemeten extinctiewaarden van de ijkoplossingen.
- welke punten eventueel buiten beschouwing zijn gelaten bij de berekening van de regressielijn.

4.2 Bepaling van de sulfideconcentratie van een monster

- Bereid de meetoplossing volgens de in SOP nr. ECO/204 §4.4 en §4.5 beschreven procedure en meet de extinctie van deze oplossing (E_m) bij 670 nm.

De sulfideconcentratie van de meetoplossing (C_m) kan berekend m.b.v. de in §5.2 van deze SOP vermelde formule. Met behulp van dit getal kan vervolgens het AVS-gehalte van het oorspronkelijke sediment- of grondmonster berekend worden. Zie hiervoor de in §5.2 van SOP nr. ECO/204 beschreven berekeningswijze.

Vermeld in het labjournaal:

- de unieke monstercode.
- de gemeten extinctiewaarde van de meetoplossing.

Alle gegevens die in het labjournaal worden genoteerd, dienen te worden voorzien van een paraaf van de uitvoerder of de onderzoeksleider.

5. BEREKENING

5.1 Berekening van de sulfideconcentraties in de ijkoplossingen

De sulfideconcentratie in de ijkoplossingen wordt als volgt berekend:

$$C_{1-7} = X * (C_s * 5/500) * 1000$$

- C_{1-7} : De sulfideconcentratie van de respectievelijke ijkoplossingen (μg sulfide/50 ml).
- X : De hoeveelheid van de verdunde sulfide-oplossing toegevoegd aan de verschillende maatkolven (ml).
- C_s : De sulfideconcentratie (mg sulfide/ml) van oplossing 2.11, bepaald volgens SOP nr. ECO/228.
- 5/500 : Verdunningsfactor van oplossing 2.11 naar de verdunde sulfide-oplossing (ml/ml).
- 1000 : Omrekeningsfactor ($\mu\text{g}/\text{mg}$).

5.2 Berekening van de sulfideconcentratie in de meetoplossing

De sulfideconcentratie in een meetoplossing wordt als volgt berekend:

$$C_m = (E_m - b) / a$$

- C_m : De sulfideconcentratie van de meetoplossing (μg sulfide/50 ml).
 E_m : De gemeten extinctiewaarde van de meetoplossing (extinctie-eenheden).
 b : De asafsede van de (met Lotus-123) bepaalde ijklijn (extinctie-eenheden).
 a : De richtingscoëfficiënt van de (met Lotus-123) bepaalde ijklijn (extinctie-eenheden / μg sulfide per 50 ml).

6. DATAVERWERKING en KWALITEITSCONTROLE

6.1 Dataverwerking

Om tot een eenduidige manier van dataverwerking te komen is een spreadsheet ontwikkeld in Lotus-123/Impress. In dit zgn. AVS-formulier (AVSFORM.WK1) worden alle gegevens verwerkt die m.b.v. deze SOP en SOP nrs. ECO/204 en ECO/228 worden gegenereerd. Per monster worden twee files aangemaakt die de namen AVSxxx.wk1 en AVSxxx.fmt dragen, waarbij xxx staat voor een opvolgend nummer. Deze files worden bewaard op de harde schijf van een PC. Tevens worden deze files als backup bewaard op de ECO-fileserver in een speciaal daartoe bestemde directory. Uitsluitend van de Lotus-123 files worden bewaard in een ordner. Een voorbeeld van een ingevuld AVS-formulier is als bijlage aan SOP nr. ECO/204 toegevoegd.

6.2 Kwaliteitscontrole

Als controle op het goed functioneren van de spectrofotometrische bepaling van sulfide in water, worden de richtingscoëfficiënt en het intercept van de m.b.v. het AVS-formulier berekende ijklijn op een logkaart bijgehouden. De waarde voor deze richtingscoëfficiënt dient te liggen in het interval van 33 tot 38 extinctie-eenheden per μg sulfide in 50 ml oplossing. De waarde voor de asafsede bedraagt 50 ± 20 extinctie-eenheden. Indien één van de waarden buiten het aangegeven interval valt, dient de oorzaak hiervan onderzocht en, zo mogelijk, weggenomen te worden alvorens tot berekening van de sulfideconcentratie in een meetoplossing over te gaan.

Literatuur

Kloster, M.B., King, M.P.; The Determination of Sulfide With DPD, Journal AWWA, October 1977, p544-546.

SOP nr. ECO/252; Bedieningsvoorschrift voor de Perkin-Elmer Lambda 3 UV/VIS spectrofotometer.

SOP nr. ECO/096; Gebruikshandleiding voor de elektronische balans METTLER PE 360.

SOP nr. ECO/106; Gebruiksvoorschrift voor het Milli-Q waterzuiveringssysteem.

SOP nr. ECO/112; Gebruikshandleiding voor de pipetmannen P20, P100, P200, P1000 en P5000.

SOP nr. ECO/204; Bepaling van Acid Volatile Sulfide (AVS) en Simultaneously Extracted Metals (SEM) in sediment en grond.

SOP nr. ECO/228; Jodometrische bepaling van sulfide in water t.b.v. AVS metingen.

RIVM-regeling Klein Chemisch Afval.

BIJLAGE 3: Bepaling van Acid Volatile Sulfide (AVS) en Simultaneously Extracted Metals (SEM) in sediment en grond.

1. INLEIDING

1.1 Doel

Sulfide kan onder anaërobe omstandigheden reageren met zwaar metaalionen tot zeer slecht wateroplosbare verbindingen. Een maat voor de hoeveelheid sulfide die beschikbaar is om zwaar metaalionen vast te leggen, is het Acid Volatile Sulfide-gehalte van sediment/grond. Dit voorschrift en de SOP nrs. ECO/205 en ECO/228 beschrijven de procedures om dit AVS-gehalte, en de tijdens de extractie simultaan geëxtraheerde metalen (SEM), te bepalen. Hierbij dient aangetekend te worden dat met de beschreven procedure waarschijnlijk niet alle aanwezige AVS wordt bepaald; de bepaalde gehalten moeten dan ook worden gezien als minimum waarden.

1.2 Principe

AVS is een operationeel gedefinieerde grootheid. Om deze te meten wordt aan een anaërobe sediment- of grondsuspensie een hoeveelheid zoutzuur toegevoegd. Het waterstofsulfide dat vervolgens ontstaat, wordt uit de suspensie verwijderd d.m.v. doorborrelen met stikstofgas. Dit waterstofsulfide wordt opgevangen in een natriumhydroxyde-oplossing. Hierin wordt de concentratie sulfide bepaald m.b.v. een spectrofotometrische methode.

Voor de bepaling van SEM wordt de suspensie na de verwijdering van het sulfide gecentrifugeerd. In het supernatant worden vervolgens de concentraties van diverse zware metalen gemeten. Aan een gedeelte van het oorspronkelijke monster wordt een droogstofbepaling uitgevoerd, zodat alle gemeten waarden kunnen worden uitgedrukt in eenheden per gram droog stof.

1.3 Doelgroep

Het voorschrift is bestemd voor functionarissen met minimaal een laboratoriumopleiding op MBO-niveau.

1.4 Veiligheidsaspecten

Bij het uitvoeren van deze bepaling dienen de gebruikelijke laboratoriumveiligheidsmaatregelen in acht genomen te worden.

1.5 Milieuaspecten

Alle overblijvende chemicaliën en oplossingen dienen afgevoerd te worden volgens de "RIVM REGELING KLEIN CHEMISCH AFVAL".

2. REAGENTIA EN MEDIA

- 2.1 MilliQ-water (zie SOP nr. ECO/106); borrel continu door met stikstof om de opgeloste zuurstof zo veel mogelijk te verdrijven.
- 2.2 Ammoniummetavanadaat, 99%, Aldrich art. no. 20,555-9.
- 2.3 Geconcentreerd zoutzuur, p.a., 37%, Merck art. no. 317.
- 2.4 Zink, z.A., Merck art. no. 8780.
- 2.5 Kwik, z.A., Merck art. no. 4403.
- 2.6 Natriumhydroxyde, z.A., Merck art. no. 6498.

- 2.7 Zwavelzuur 96-98% (ca. 18.2 molair), z.A., Merck art.no. 731.
- 2.8 N,N-diethyl-1,4-phenylenediammoniumsulfaat, z.A., Merck art. no. 3121.
- 2.9 Kaliumdichromaat, z.A., Merck art. no. 4868.
- 2.10 Natriumsulfide, watervrij, Alfa Products art. no. 65122 (referentiestof).
- 2.11 Zuurstoffilterende oplossing:
- Voeg 50 ml geconcentreerd zoutzuur (2.3) toe aan 5 gram ammoniummetavanadaat (2.2). Kook de oplossing (in een zuurkast!) totdat alle ammoniummetavanadaat is opgelost. Verdun de oplossing met milliQ-water (2.1) tot ca. 500 ml.
 - Voeg aan 15 gram zink (2.4) zoveel milliQ-water (2.1) toe, zodat het zink juist volledig onder water komt te staan. Voeg drie druppels geconcentreerd zoutzuur (2.3) en ca. vier druppels kwik (2.5) toe.

De zuurstoffilterende oplossing wordt verkregen door het zinkamalgaam toe te voegen aan de vanadiumoplossing. Breng deze oplossing over in een 500 ml gaswasfles.

- 2.12 Natronloog 0.5N; los 40 g natriumhydroxyde (2.6) op in 2000 ml milliQ-water (2.1).
- 2.13 Natronloog 5.0N; los 50 g natriumhydroxyde (2.6) op in 250 ml milliQ-water (2.1).
- 2.14 Zoutzuur 6N; voeg 250 ml geconcentreerd zoutzuur (2.3) toe aan 250 ml milliQ-water (2.1).
- 2.15 Zwavelzuur-oplossing 2.7 molair; voeg 150 ml geconcentreerd zwavelzuur (2.7) toe aan 850 ml milliQ-water (2.1). Laat afkoelen tot kamertemperatuur.
- 2.16 DPD-oplossing 0.057 molair; los 1.5 g N,N-diethyl-1,4-phenylenediammoniumsulfaat (2.8) op in 100 ml zwavelzuur-oplossing (2.15).
- 2.17 Kaliumdichromaat-oplossing 0.0068 molair; los 0.2 g kaliumdichromaat (2.9) op in 100 ml milliQ-water (2.1).
- 2.18 Sulfide-oplossing van 400 mg natriumsulfide (2.10) per 100 ml milli-Q (2.1); gebruik hiervoor de oplossing 2.8 zoals beschreven in SOP nr. ECO/228.

De oplossing 2.11 dient vervangen te worden indien deze verkleurt van violet naar groen. De oplossingen 2.12, 2.13, 2.14 en 2.15 worden geacht onbeperkt houdbaar te zijn. De houdbaarheidstermijn van de oplossingen 2.16 en 2.17 wordt gesteld op een half jaar. Vermeld de aanmaakdatum op de etiketten van de flessen. Oplossing 2.18 wordt dagelijks aangemaakt.

Vermeld in het labjournaal:

- de datum van aanmaak van de oplossingen 2.16 en 2.17.
- eventuele afwijkingen in de uitvoering t.o.v. deze SOP.

3. APPARATUUR, GLASWERK en UTENSILIËN

- 3.1 METTLER PE 360 bovenweger (zie SOP nr. ECO/096).
- 3.2 HERAEUS MINIFUGE GL centrifuge (zie SOP nr. ECO/098).
- 3.3 HERAEUS T5042 E droogstoof (zie SOP nr. ECO/101).
- 3.4 Pipetman P1000 en P5000 (zie SOP nr. ECO/112).
- 3.5 Gaswasfles, 500 ml DURAN®, Schott.
- 3.6 Gaswasfles, 250 ml DURAN®, Schott.
- 3.7 Gasflowregelaar.
- 3.8 Roervlooiën met Teflon coating.

4. PROCEDURE

4.1 Opstelling

De te gebruiken opstelling bestaat achtereenvolgens uit de volgende elementen, die verbonden zijn met behulp van kunststof slang:

- 4.1.1 Stikstofvoorziening; fles van 10 liter, 5.0 kwaliteit.
- 4.1.2 Gasflowregelaar, atheson.
- 4.1.3 Stikstofbevochtiging; 500 ml gaswasfles gevuld met milliQ-water (2.1).
- 4.1.4 Zuurstoffilter; 500 ml gaswasfles gevuld met een vanadium/zinkamalgaam-oplossing (2.11).
- 4.1.5 Gaswasser; 500 ml gaswasfles gevuld met milliQ-water (2.1).
- 4.1.6 Uitblaasvat; 250 ml gaswasfles.
- 4.1.7 Zoutzuurvoorraadvat; 250 ml DURAN® Schott fles, gevuld met zoutzuur 6N (2.14).
- 4.1.8 Zoutzuurdoseerspuit; 20 ml kunststof injectiespuit, TERUMO, code SS20ES.
- 4.1.9 Waterstofsulfide-opvangvat, gemerkt 1A; 250 ml gaswasfles.
- 4.1.10 Gaswasfles gevuld met 200 ml 0.5N natronloog (2.12).
- 4.1.11 Uitblaasvat; 250 ml gaswasfles.
- 4.1.12 Zoutzuurvoorraadvat; 250 ml DURAN® Schott fles, gevuld met zoutzuur 6N (2.14).
- 4.1.13 Zoutzuurdoseerspuit; 20 ml kunststof injectiespuit, TERUMO, code SS20ES.
- 4.1.14 Waterstofsulfide-opvangvat, gemerkt 2A; 250 ml gaswasfles.

4.2 Testen van de opstelling

Als controle op het functioneren van de opstelling wordt, voorafgaande aan de feitelijke AVS-bepalingen, de sulfide-recovery bepaald van een oplossing met een bekende natriumsulfide-concentratie. De procedure hiervoor is als volgt:

- Vul de waterstofsulfide-opvangvaten (4.1.9 en 4.1.14) met 102.0 g (\equiv 100.0 ml) natronloog 0.5N (2.12) en monteer deze in de opstelling.
- Voeg 100 g milliQ-water (2.1) en een roervlo toe aan de uitblaasvaten (4.1.6 en 4.1.11), en sluit deze aan op de opstelling.
- Controleer of alle schroefdopverbindingen goed gesloten zijn.
- Stel de gasflowregelaar (4.1.2) in op ca. stand 130. Leid gedurende 10 minuten stikstofgas door. Zet vervolgens de stikstofstroom uit.
- Voeg via een zij-opening van beide uitblaasvaten 200 μ l van de natriumsulfide-oplossing (2.18) toe m.b.v. een Pipetman P1000. Sluit de uitblaasvaten weer goed af en zorg ervoor dat de roervlo vrij kan ronddraaien.
- Stel de gasflowregelaar in op ca. stand 130. Leid gedurende 5 minuten de stikstofstroom door de opstelling. Zet vervolgens de stikstofstroom uit.
- Open de slangeklem tussen het zoutzuurvoorraadvat (4.1.7) en de zoutzuurdoseerspuit (4.1.8). Vul de spuit met ca. 17 ml zoutzuur 6N. Sluit de slangeklem. Doe het zelfde met 4.1.12. en 4.1.13
- Open de slangeklem tussen de zoutzuurdoseerspuit (4.1.8) en het uitblaasvat (4.1.6) en voeg het zuur aan het vat toe. Sluit de slangeklem. Doe het zelfde met 4.1.13 en 4.1.11.
- Stel de gasflowregelaar wederom in op ca. stand 130. Leid gedurende 45 minuten de stikstofstroom door de opstelling. Zet vervolgens de stikstofstroom uit.
- Maak de opstelling vrij van overdruk door het openen van alle vaatjes. Begin bij het vat dat het verst verwijderd is van de stikstoffles, en werk vervolgens "naar voren".
- Demonteer de waterstofsulfide-opvangvaten en sluit deze goed af.

Voor de bepaling van de sulfideconcentratie in de sulfide-opvangvaten wordt aan twee maatkolven van 50 ml achtereenvolgens toegevoegd:

- ca. 35 ml milliQ-water (2.1).
- 5.00 ml uit het waterstofsulfide-opvangvat 1A respectievelijk 2A m.b.v. een Pipetman 5000. Spoel de wand na met milliQ-water.
- 1.00 ml DPD-oplossing (2.16) m.b.v. een Pipetman P1000. Spoel de wand na met milliQ-water.
- 1.00 ml kaliumdichromaat-oplossing (2.17) m.b.v. een Pipetman P1000. Spoel de wand na met milliQ-water.
- milliQ-water tot aan de ijkstreep.

Van de verkregen meetoplossingen wordt de extinctie gemeten bij 670 nm in een glazen cuvet van 10 mm weglengte. De sulfide-concentratie wordt berekend zoals beschreven in SOP nr. ECO/205 §5.2. Bereken de recovery voor beide uitblaasvaten zoals beschreven in §5.1 van deze SOP en noteer deze op de daartoe bestemde logkaart (zie bijlage 2). De recovery dient $\geq 80\%$ te zijn. Indien dit percentage niet behaald wordt, moet de opstelling op lektheid worden onderzocht. Vervolgens wordt de opstelling opnieuw getest volgens de beschreven procedure.

Vermeld in het labjournaal:

- de datum waarop het experiment is uitgevoerd.
- de naam van de uitvoerder.
- de gemeten extinctie van de meetoplossingen.
- eventuele afwijkingen in de uitvoering t.o.v. deze SOP.

Vermeld op de logkaart:

- de datum waarop het experiment is uitgevoerd.
- de bepaalde recovery voor beide opvangvaten.

4.3 AVS/SEM-bepaling

Met de hierboven beschreven opstelling wordt één sediment/grondmonsters simultaan in duplo geanalyseerd op het AVS- en SEM-gehalte. De procedure hiervoor is als volgt:

- Vul de waterstofsulfide-opvangvaten (4.1.9 en 4.1.14) met 102.0 g (\equiv 100.0 ml) natronloog 0.5N (2.12) en monteer deze in de opstelling.
- Voeg 100 g milliQ-water (2.1) en een roervlo toe aan de uitblaasvaten (4.1.6 en 4.1.11), en sluit deze aan op de opstelling.
- Stel de gasflowregelaar (4.1.2) in op ca. stand 130. Leid gedurende 10 minuten stikstofgas door. Zet vervolgens de stikstofstroom uit.
- Koppel de uitblaasvaten weer los; weeg hierin m.b.v. van de bovenweger ca. 4 gram nat sediment/grond (M_{sed}) af. Sluit de uitblaasvaten aan op de opstelling. Zorg dat de roervlo goed kan ronddraaien.
- Controleer of alle schroefdopverbindingen goed gesloten zijn.
- Stel de gasflowregelaar in op ca. stand 130. Leid gedurende 5 minuten de stikstofstroom door de suspensie. Zet vervolgens de stikstofstroom uit.
- Open de slangeklem tussen het zoutzuurvoorraadvat (4.1.7) en de zoutzuurdoseerspuit (4.1.8). Vul de spuit met ca. 17 ml zoutzuur 6N. Sluit de slangeklem. Doe het zelfde met 4.1.12. en 4.1.13

- Open de slangeklem tussen de zoutzuurdoseerspuit (4.1.8) en het uitblaasvat (4.1.11) en voeg het zuur in eerste instantie **ZEER LANGZAAM** toe aan het vat. Indien er geen of weinig gasontwikkeling (meer) ontstaat, kan het zuur versneld worden toegevoegd. Sluit de slangeklem. Voer het zelfde uit met 4.1.13 en 4.1.11.
- Stel de gasflowregelaar wederom in op ca. stand 130. Leid gedurende 45 minuten de stikstofstroom door de suspensie. Zet vervolgens de stikstofstroom uit.
- Maak de opstelling vrij van overdruk door het openen van alle vaatjes. Begin bij het vat dat het verst verwijderd is van de stikstoffles, en werk vervolgens "naar voren".
- Demonteer de waterstofsulfide-opvangvaten en sluit deze goed af. Bepaal in deze oplossingen de sulfideconcentratie zoals beschreven staat in §4.5 en §4.6.
- Giet de inhoud van de uitblaasvaten over in een kunststof centrifugebuis en centrifugeer deze gedurende 10 minuten bij 5000 rpm. Giet het supernatant voorzichtig over in een schone, vooraf gewogen, polyethenen fles. Weeg de flessen na vullen nogmaals en bereken de volumina supernatant. Neem aan dat 1.00 g overeenkomt met 1.00 ml. Codeer deze flessen op een eenduidige manier en laat de inhoud analyseren op de metalen: cadmium, ijzer, koper, lood, mangaan, nikkel en zink.

Vermeld in het labjournaal:

- de code van het sediment/grondmonster waarmee dit gekarakteriseerd is.
- de hoeveelheden in behandeling genomen nat sediment/grond (M_{sed}).
- de massa van de lege polyethenen flessen.
- de massa van de polyethenen flessen plus supernatant.
- de code die aan het supernatant gegeven is.
- de datum waarop het experiment is uitgevoerd.

4.4 Drooggewichtbepaling van sediment/grond

Bepaal de massa van drie lege glazen Petrischalen (M_0). Codeer de schalen op onder- en bovenkant. Voeg aan de schalen 5-10 g nat sediment/grond toe. Bepaal opnieuw de massa van de schalen (M_{nat}). Droog de inhoud gedurende 24 uur bij 95 °C. Bepaal nogmaals de massa van de schalen (M_{droog}).

Bereken de fractie droogstof (f_{DS}) met de formule:

$$f_{\text{DS}} = (M_{\text{droog}} - M_0) / (M_{\text{nat}} - M_0) * 100 \%$$

Bepaal de gemiddelde waarde van de drie waarnemingen, en gebruik dit gemiddelde bij verdere berekeningen.

Vermeld in het labjournaal:

- de massa van de drie lege glazen Petrischalen (M_0).
- de massa van de schalen plus nat sediment/grond (M_{nat}).
- de massa van de schalen na drogen (M_{droog}).

4.5 Bepalen van de verdunningsfactor

In het algemeen is de sulfideconcentratie in de waterstofsulfide-opvangvaten te hoog om deze direct te kunnen meten. Deze oplossingen dienen dus verdund te worden. Omdat de benodigde verdunningsfactor vooraf onbekend is, wordt een methode van "trial and error" gevolgd. Een eerste

poging wordt gedaan door de oplossing van de opvangvaten 100 maal te verdunnen.

Aan een maatkolf van 50 ml wordt achtereenvolgens toegevoegd:

- ca. 35 ml milliQ-water (2.1).
- 0.45 ml natronloog 5.0N (2.13) m.b.v. een Pipetman. Spoel de wand na met milliQ-water.
Deze toevoeging is nodig om de zuurgraad van de oplossing aan te passen, en is afhankelijk van de verdunningsfactor (zie tabel 2, derde kolom).
- 0.50 ml van het monster. Spoel de wand na met milliQ-water.
- 1.00 ml DPD-oplossing (2.16). Spoel de wand na met milliQ-water.
- 1.00 ml kaliumdichromaat-oplossing (2.17). Spoel de wand na met milliQ-water.
- milliQ-water tot aan de ijkstreep.

Van deze oplossingen worden de extincties gemeten, zoals beschreven in SOP nr. ECO/205. Afhankelijk van de gemeten extinctiewaarde dient er een tweede, en eventueel nog een derde, doorverdunding gemaakt te worden om in het ideale bereik van de ijklijn te kunnen meten ($300 < E_{\text{gemeten}} < 800$). Uit tabel 1 kunnen de verdunningsfactoren worden afgelezen die gebruikt dienen te worden voor de tweede, en eventueel derde, doorverdunding. In tabel 2 is een overzicht gegeven van de hoeveelheid monster, de soort en de hoeveelheid zuurgraadregelaar die toegevoegd dienen te worden bij de verschillende verdunningsfactoren.

Tabel 1: Overzicht van de te bereiden doorverdundingen bij verschillende waarden voor E_{gemeten} .

E_{gemeten} bij 100-voudige verdunning	Verdunningsfactor 2 ^e verdunning	E_{gemeten} bij 2 ^e verdunning	Verdunningsfactor 3 ^e verdunning	E_{gemeten} bij 3 ^e verdunning
50-85	5	50-200	1.25	50-650
		200-300	2	425-675
		300-750	n.v.t.	
85-200	10	400-800	n.v.t.	
		800-1550	20	425-800
200-300	50	350-550	n.v.t.	
300-800	n.v.t.			
>800	200	425->800	500	>350

Tabel 2: Overzicht van de benodigde hoeveelheden monster en zuurgraadregelaar bij verschillende verdunningsfactoren.

Verdunningsfactor	Volume monster (ml)	Volume zuurgraadregelaar (ml)
1.25	40.0	0.48 ml geconcentreerd zwavelzuur (2.7)
2	25.0	1.83 ml verdund zwavelzuur (2.15)
5	10.0	0.46 ml verdund zwavelzuur (2.15)
10	5.0	-
20	2.5	0.25 ml natronloog 5.0N (2.13)
50	1.0	0.40 ml natronloog 5.0N (2.13)
100	0.5	0.45 ml natronloog 5.0N (2.13)
200	0.25	0.48 ml natronloog 5.0N (2.13)
500	0.10	0.49 ml natronloog 5.0N (2.13)

4.6 Prepareren van de meetoplossing

Met de bepaalde verdunningsfactoren verkregen uit §4.5 worden de uiteindelijke meetoplossingen aangemaakt. Bij verdunningsfactoren van 2 of meer, gebeurt dit in drievoud. Bij een verdunningsfactor van 1.25 is, gezien de hoeveelheid beschikbaar monster slechts een bepaling in tweevoud mogelijk.

Aan 50-ml maatkolven wordt, afhankelijk van de verdunningsfactor, een hoeveelheid milliQ-water toegevoegd. Aan de hand van tabel 2 worden de hoeveelheid monster, de soort en de hoeveelheid zuurgraadregelaar toegevoegd. Vervolgens wordt aan de kolven toegevoegd:

- 1.00 ml DPD-oplossing (2.16). Spoel de wand na met milliQ-water.
- 1.00 ml kaliumdichromaat-oplossing (2.17). Spoel de wand na met milliQ-water.
- milliQ-water tot aan de ijkstreep.

Na minimaal 15 minuten wordt de extinctie van de oplossingen gemeten. De sulfideconcentratie (C_m) in de meetoplossingen wordt berekend zoals beschreven in §5.2 van SOP nr. ECO/205. De SEM- en AVS-gehalten kunnen berekend worden volgens de formules gegeven in §5.2 en §5.3 van deze SOP.

Vermeld in het labjournaal:

- o de gebruikte verdunningsfactoren van alle meetoplossingen.
- o de gemeten extinctiewaarden van de meetoplossingen.

Alle gegevens die worden genoteerd, dienen te worden voorzien van een paraaf van de uitvoerder of de onderzoeksleider.

5. BEREKENING

5.1 RECOVERY

De sulfide-recovery kan als volgt worden berekend:

$$\text{Recovery} = ((C_m * 50/5 * 100/50 * 1/200) / C_s) * 100 \% =$$

$$(C_m / 10 * C_s) * 100 \%$$

Recovery = De sulfide-recovery in %.

C_m = De berekende sulfideconcentratie in de meetoplossing ($\mu\text{g S}^{2-}/50 \text{ ml}$).

50/5 = Toegepaste verdunningsfactor.

100/50 = Volume monster / volume meetoplossing.

1/200 = Omrekeningsfactor van 200 μl naar 1 ml.

C_s = De sulfideconcentratie van oplossing 2.18 zoals berekend in §5 van SOP nr. ECO/228 (mg sulfide/ml oplossing).

5.2 SEM

Reken de resultaten van de metaalanalyses om in μmol per liter en sommeer deze vervolgens tot Σm . Bereken SEM m.b.v. de formule:

$$\text{SEM } (\mu\text{mol/g droog stof}) = \Sigma m (\mu\text{mol/l}) * \text{volume supernatant (l)} / (M_{\text{sed}} * f_{\text{DS}})$$

5.3 AVS

Bereken het AVS-gehalte van het sediment/grondmonster in $\mu\text{mol sulfide/g}$ droog sediment/grond voor alle meetoplossingen m.b.v. de volgende formule:

$$\text{AVS} = (V_m * C_m * \text{verdunningsfactor} * 100/50 / M_s) / (M_{\text{sed}} * f_{\text{DS}})$$

AVS = Het AVS-gehalte van het sediment/grondmonster in $\mu\text{mol sulfide/g}$ droog stof.

V_m = Volume van de meetoplossing (=50 ml).

C_m = De berekende sulfideconcentratie in de meetoplossing ($\mu\text{g S}^{2-} / 50 \text{ ml}$).

verdunningsfactor = Toegepaste verdunningsfactor uit tabel 2.

100/50 = Volume monster / volume meetoplossing.

M_s = Molmassa van sulfide (=32.06 $\mu\text{g}/\mu\text{mol}$).

M_{sed} = Massa in behandeling genomen nat sediment/grond (g).

f_{DS} = Fractie droog stof van het sediment/grondmonster; gemiddelde van drie waarnemingen.

Bepaal de gemiddelde waarde voor het AVS-gehalte door sommatie van de verkregen resultaten (duplo/triplo), en deze som vervolgens door het aantal waarnemingen (2/3) te delen.

6. DATAVERWERKING

Om tot een eenduidige manier van dataverwerking te komen is een spreadsheet ontwikkeld in Lotus-123/Impress. In dit zgn. AVS-formulier (AVSFORM.WK1) worden alle gegevens verwerkt die m.b.v. deze SOP en SOP nrs. ECO/205 en ECO/228 worden gegenereerd. Per monster worden

twee files aangemaakt die de filenamen AVSxxx.wk1 en AVSxxx.fmt dragen, waarbij xxx staat voor een opvolgend nummer. Deze files worden bewaard op de harde schijf van een PC. Tevens worden deze files als backup bewaard op de ECO-fileserver in een speciaal daartoe bestemde directory. Uitdraaien van de Lotus-123 files worden bewaard in een ordner. Een voorbeeld van een ingevuld AVS-formulier is als bijlage aan deze SOP toegevoegd.

Literatuur

Arthur I. Vogel; Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis, 4th edition.

SOP nr. ECO/096; Gebruikshandleiding voor de elektronische balans METTLER PE 360.

SOP nr. ECO/098; Gebruikshandleiding voor de Heraeus Minifuge GL.

SOP nr. ECO/101; Gebruiksvoorschrift voor de Heraeus T 5042 E droogstoof.

SOP nr. ECO/106; Gebruiksvoorschrift voor het Milli-Q waterzuiveringssysteem.

SOP nr. ECO/112; Gebruikshandleiding voor de pipetmannen P20, P100, P200, P1000 en P5000.

SOP nr. ECO/205; Spectrofotometrische bepaling van sulfide in water t.b.v. AVS-metingen.

SOP nr. ECO/228; Jodometrische bepaling van sulfide in water t.b.v. AVS metingen.

RIVM-regeling Klein Chemisch Afval.

AVS-ANALYSEFORMULIER

RVO code:.....

AVS monstercode:.....

Externe monstercode:

ALGEMEEN

	jodometrie	spectrometrie	AVS
data uitvoering:	_____	_____	_____
uitvoerder:	_____	_____	_____
paraaf:	_____	_____	_____
opmerking:	-	-	-
	Na2S	DPD	K2Cr2O7
data aanmaak oplossingen:	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>

JODOMETRISCHE SULFIDEBEPALING (SOP ECO/228)

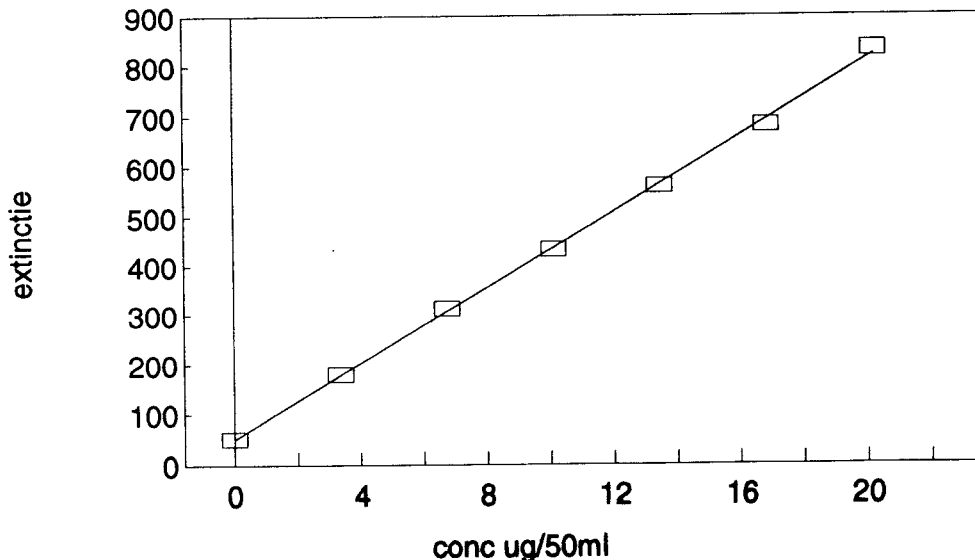
Afgewogen hoeveelheid Na2S: mg } komt overeen met: 1.64 mg S2-/ml oplossing
 opgelost in: ml }

	1	2	3	gem	std
bepaling nr:					
V(blanko) Na2S2O3 in ml:	14.168	12.686	13.018		
V(monster) Na2S2O3 in ml:	7.702	6.584	6.676		
[S2-] in mg/ml:	1.38	1.30	1.36	<input type="text" value="1.35"/>	<input type="text" value="0.03"/>

Bepaalde zuiverheid van de Na2S: %

SPECTROFOTOMETRISCHE SULFIDEBEPALING (SOP ECO/205)
 (ijklijngegevens)

V toegevoegd (ml)	conc. ug S2-/50 ml	Extinctiewaarden gemeten berekend	Regression Output:	
0.00	0.00	51 51	Constant	50.64285
0.25	3.37	180 179	Std Err of Y Est	7.821216
0.50	6.74	313 308	R Squared	0.999338
0.75	10.10	433 436	No. of Observations	7
1.00	13.47	561 565	Degrees of Freedom	5
1.25	16.84	682 693	X Coefficient(s)	38.15228
1.50	20.21	833 822	Std Err of Coef.	0.438846



AVS-ANALYSEFORMULIER (vervolg)

RVO code:.....

AVS monstercode:.....

Externe monstercode:

Drooggewichtbepaling (SOP ECO/204)

bepaling nr:

petrischaal leeg (g):

sediment nat (g):

sediment droog (g):

fds (%):

	1	2	3
	70.44	72.45	85.08
	79.93	84.84	93.51
	74.10	77.25	88.34
	38.57	38.74	38.67

gem std

38.66	0.07
-------	------

AVS-gehalten (SOP ECO/204)

Afgewogen hoeveelheid sediment (g):

Gebruikte verdunningsfactor:

Duplo	
6.03	6.47
100	100

Gemeten extincties:

AVS-gehalte:

(umol S₂-/gram droog stof)

ext 1	ext 2	ext 3
571	571	576
18.25	18.25	18.42

gem AVS std

18.31	0.08
-------	------

Gemeten extincties (duplo):

AVS-gehalte (duplo):

(umol S₂-/gram droog stof)

619	599	520
18.58	17.92	15.34

18.25	0.33
-------	------

SEM-bepaling (SOP ECO/204)

Monstercode

Massa lege fles (g):

Massa volle fles (g):

volume monster (ml):

Duplo	
M003B003	M003B004
35.72	35.72
153.63	153.63
117.91	117.91

Metaalconcentraties:

	M003B003	M003B004	M003B003	M003B004	M003B003	M003B004	Gemiddeld
	mg/l		mg/kg droog sediment		umol/g droog sediment		umol/g
Cd			0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Cu			0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Fe			0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Mn			0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ni			0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Pb			0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Zn			0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

SEM umol/g

0.00	0.00
------	------

SAMENVATTING

		std
droogstofgehalte:	38.7 %	0.1
AVS-gehalte:	18.3 umol/g	0.23
SEM-gehalte:	0.00 umol/g	0.00
SEM/AVS:	0.00 -	