

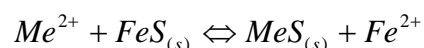
## ACID VOLITILE SULFIDE (AVS) / SIMULTANEOUSLY EXTRACTED METALS (SEM)

### 1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Bepaling van het AVS-gehalte in pasteuze onderwaterbodems. Het beschreven analyseprocédé is toepasbaar indien het sulfide gehalte in het te analyseren monster hoger is dan 5 µg sulfide met een maximum af te wegen hoeveelheid monster van 10 g.

### 2 PRINCIPE

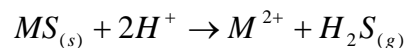
Om de toxiciteit van metalen (Cd, Cu, Ni, Pb en Zn) met betrekking tot sedimentkwaliteit te voorspellen wordt gebruik gemaakt van AVS (acid volatile sulfide) methode. Het achterliggend idee van deze theorie is dat (spoor)metalen reageren met FeS (de belangrijkste component van AVS) met vorming van metaalsulfide (MeS) volgens:



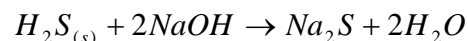
Volgens het AVS model, zullen geen merkbare concentraties van Cd, Cu, Ni, Pb en Zn worden geobserveerd in het poriënwater zolang het "FeS-reservoir" niet is uitgeput. Omdat de oplosbaarheid van de metaalsulfides zeer laag is, wordt verondersteld dat sedimenten met een overmaat aan FeS (AVS) niet toxisch zijn voor biota. Daar waar de som van de zuur extraheerbare metalen (Cd, Cu, Ni, Pb en Zn) groter is dan het AVS gehalte, en in afwezigheid van andere bindingsfasen, kan de metaal concentratie in het poriënwater wel hoog zijn en kan toxiciteit verwacht worden.

De toegepaste analyse methode voor de extractie van AVS is gebaseerd op de methode gehanteerd door EPA-US (Environmental Protection Agency) in de Verenigde Staten en door het RIVM (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne) in Nederland.

Door aanzuring zullen de aanwezige metaalsulfiden dissociëren in metaalionen en H<sub>2</sub>S gas. In het zure supernatans worden na filtratie de zware metalen bepaald. (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn). De molaire som ervan vormt het SEM gehalte (Simultaneously Extracted Metals). De zware metalen worden gemeten met ICP-AES (inductief gekoppeld plasma - atoom emissie spectrometrie).



Het H<sub>2</sub>S-gas wordt doorheen een NaOH oplossing geleid waar zich Na<sub>2</sub>S vormt. Het sulfidegehalte wordt spectrometrisch bepaald met dimetyl-p-fenyleendiaminehydrochloride als kleurreagens. De meting gebeurt bij een golflengte van 660 nm.



Indien de verhouding van SEM over AVS kleiner is dan 1 wordt volgens de hypothese verondersteld dat de zware metalen in gebonden toestand voorkomen in de anaerobe waterbodem en dus niet biobeschikbaar zijn.

Tien gram gehomogeniseerd nat staal (overeenstemmend met 5 g droge stof) wordt samen met 100 ml gedemineraliseerd water in de centraal opgestelde reactiekolf gebracht. Vervolgens wordt de afgesloten opstelling gedurende 5 min met N<sub>2</sub> gas doorgeblazen. Twintig ml 6M HCl wordt via de drukcompenserende toevoegtrechter aan het staal toegevoegd. Het staal wordt gedurende 90 min,

bij kamertemperatuur omgeroerd, onder continu doorblazen met  $N_2$ -gas. Het vrijgestelde  $H_2S$  wordt geabsorbeerd in 50 ml 0.5 N NaOH.

### 3 OPMERKINGEN

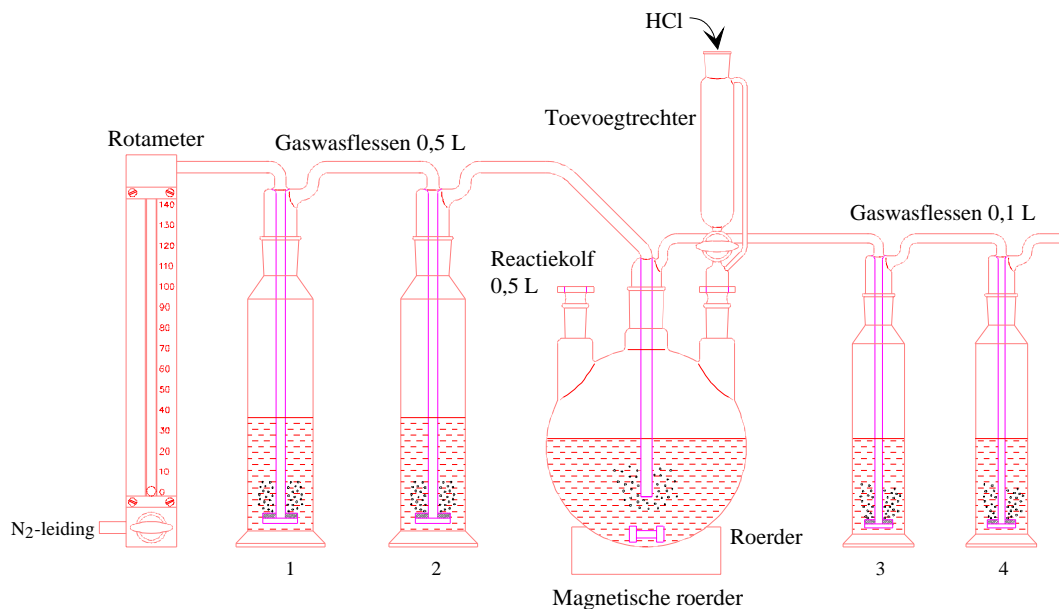
Sulfiden worden omgezet als ze in contact komen met zuurstof. Om contact met zuurstof te vermijden wordt aanbevolen om zoveel mogelijk in een zuurstofvrije kast te werken onder stikstofatmosfeer. Indien dit niet mogelijk is moet de contacttijd met zuurstof zo kort mogelijk gehouden worden.

### 4 MONSTERBEHANDELING

De stalen moeten bewaard onder stikstofatmosfeer en afgesloten van de lucht.

### 5 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 5.1.1 droogoven 105°C
- 5.1.2 analytische balans (0.1 mg)
- 5.1.3 maatkolf 100 ml
- 5.1.4 destillatietoestel (Figuur 1)
- 5.1.5 variopipet tot 5000  $\mu$ l
- 5.1.6 maatkolven 50 ml
- 5.1.7 fotometer (660 nm)



Figuur 1: Destillatie opstelling

## 6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 6.1.1 NaOH 0.5 N
- 6.1.2 HCl 6N
- 6.1.3 stikstofgas
- 6.1.4 stikstofreinigingsoplossing (zuurstoffiltrerende oplossing)  
50 ml HCl conc. en 5 g ammoniummetavanadaat (kook de oplossing tot alles is opgelost) leng aan met N<sub>2</sub>-uitgeblazen ultra puur water tot 500 ml.  
weeg 15 g zinkpoeder in de wasfles, zet juist onder water voeg 3 druppels HCl conc toe en 4 druppels kwik giet de 500 ml vanadium-oplossing bij in de wasfles.
- 6.1.5 zinkacetaat Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O p.a.
- 6.1.6 zinkacetaatoplossing: 2 g zinkacetaat wordt opgelost in 100 ml ultra puur water
- 6.1.7 dimethyl-p-phenyleendiaminehydrochloride C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> p.a.
- 6.1.8 zwavelzuur H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,84 g/ml p.a.)
- 6.1.9 amine-oplossing: 2 g dimethyl-p-phenyleendiaminehydrochloride wordt opgelost in 200 ml ultra puur water in een maatkolf van 1 l, vervolgens wordt voorzichtig 200 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,84 g/ml) toegevoegd en na afkoelen wordt aangelengd met ultra puur water tot aan de maatstreep
- 6.1.10 ijzer(III)ammoniumsulfaat, NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O p.a.
- 6.1.11 ijzeroplossing: 50 g ijzer(III)ammoniumsulfaat wordt in een maatkolf van 500 ml gebracht en er wordt 10 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,84 g/ml), aan toegevoegd, de oplossing wordt aangelengd met ultra puur water tot aan de maatstreep.
- 6.1.12 natriumsulfide (stockoplossing) ± 1 g Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O (afgedroogde kristallen) oplossen in N<sub>2</sub>-uitgeblazen water en aanlengen tot 1 liter. De lucht boven de vloeistof vervangen door stikstof (houdbaarheid min 3 maanden).

## 7 ANALYSEPROCEDURE

### 7.1 Aanmaken van een zuurstofvrij destillatieapparaat

Het destillatieapparaat vullen met 100 ml ultra puur water in de kolf en 50 ml NaOH 0.5N in de wasflessen en 20 ml HCl in de toevoegtrechter. De zuurstofvrije stikstof gedurende 15 minuten doorheen het destillatietoestel laten borrelen, zodat alle lucht vervangen is door de stikstof.

### 7.2 AVS vrijzetting

Tussen de 5 à 10 g nat staal op parafilm in het destillatietoestel brengen. Na 5 minuten doorborrelen van het stikstofgas, HCl 6N via de toevoegtrechter in de kolf laten vloeien. Verder 1 à 1,5 uur laten stikstof doorborrelen onder constant roeren in de kolf. Na de proef de wasfles naspoelen met ongeveer 45 ml water en aanlengen tot 100 ml. De vloeistof in de kolf filteren over een 0.45 µm membraanfilter. Deze oplossing wordt gebruikt voor de bepaling van SEM (simultaan extraheerbare metalen).

### 7.3 Fotometrische bepaling

#### 7.3.1 Opstellen van de kalibratiecurve

De kalibratie wordt opgesteld aan de hand van 6 meetwaarden gelegen in het werkgebied van 0 tot 0.80 mg/l. De gebruikte natriumsulfideoplossing is geen primaire standaard en is onstabiel vanwege

luchtoxidatie. Deze standaardoplossing moet gesteld worden via de jodimetrische methode (zie 10). In maatkolven van 50 ml wordt achtereenvolgens toegevoegd:

- 5 ml zinkacetaat oplossing;
- 0, 25, 50, 100, 200 en 300 µl natriumsulfide standaard (~ 140 mg/l);
- aanlengen tot ongeveer 40 ml met ultra puur water;
- 5 ml amineoplossing toevoegen langs de wand van de kolf;
- voorzichtig omschudden;
- 0.25 ml ijzeroplossing toevoegen;
- omschudden;
- aanlengen tot de maatstreep met ultra puur water;
- 15 minuten wachten en meten bij 660 nm.

### 7.3.2 Meten van onbekenden

In maatkolven van 50 ml wordt achtereenvolgens toegevoegd:

- 5 ml zinkacetaat oplossing;
- x ml absorptievloeistof van het monster (aantal ml in functie van het meetbereik van de ijking);
- aanlengen tot ongeveer 40 ml met ultra puur water;
- 5 ml amineoplossing toevoegen langs de wand van de kolf;
- voorzichtig omschudden;
- 0.25 ml ijzeroplossing toevoegen;
- omschudden;
- aanlengen tot de maatstreep met ultra puur water;
- 15 minuten wachten en meten bij 660 nm

## 8 CONTROLEANALYSEN

Ter controle kan bij een reeks metingen een rendementsbepaling uitgevoerd op mangaansulfide standaard. Het rendement moet zich tussen de 90 en 100 % bevinden. De gegevens worden bijgehouden in een controlekaart.

## 9 BEREKENINGEN

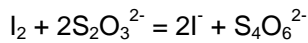
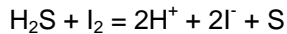
### 9.1 Sulfide concentratie in de vloeistof

De sulfide concentratie in de absorptievloeistof kan direct uit de kalibratiecurve worden afgeleid; rekening houdend met de verdunning.

### 9.2 Sulfide concentratie in het slib

$$\frac{\text{concentratie in het absorptievat} \left( \frac{\text{mgS}^{2-}}{l} \right) \times \text{totaal volume absorptievat in ml (100 ml)}}{\text{massa monster (nat)} \times \frac{(100 - \% \text{water})}{100}} = X \left( \frac{\text{mgS}^{2-}}{\text{kg.ds}} \right)$$

Formule 1

**10 STANDAARDISATIE VAN DE SULFIDEOPLOSSING****10.1 Principe****10.2 Reagentia**

- 10.2.1 Zoutzuur: HCl 6M: 51 ml geconcentreerd HCl 36 % wordt aangelengd tot 100 ml met ultra puur water.
- 10.2.2 Standaard joodoplossing: 20 à 25 g KI wordt opgelost in ultra puur water. Ongeveer 3,2 g jood wordt toegevoegd. Nadat het jood is opgelost wordt de oplossing aangelengd tot 1 l met ultra puur water. Deze oplossing wordt gestandaardiseerd t.o.v. een standaard thiosulfaatoplossing 0,0250 M met zetmeel als indicator.
- 10.2.3 Standaard thiosulfaatoplossing ( $\pm 0,025$  M): ongeveer 6,205 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wordt opgelost in ultra puur water. 0,4 g NaOH wordt toegevoegd en de oplossing wordt aangelengd tot 1 l met ultra puur water.
- 10.2.4 Zetmeeloplossing: 2 g oplosbaar zetmeel en 0,2 salicylzuur worden opgelost in 100 ml kokend ultra puur water (houdbaar  $\pm 1$  maand).

**10.3 Werkwijze**

In een erlenmeyer van 250 ml achtereenvolgens 20 ml joodoplossing, 20 ml van de sulfidenoplossing en 2 ml 6N HCl toevoegen. De overmaat aan jood wordt getitreerd met een standaard thiosulfaatoplossing. Een paar druppels zetmeeloplossing toevoegen op het einde van de titratie. De kleuromslag is van blauw naar kleurloos.

**10.4 Berekening**

$$\text{mg S}^{-2} / \text{l} = \frac{([A \times B] - [C \times D] \times S.F.) \times MM_s \times C.F.}{E}$$

Formule 2

waarin

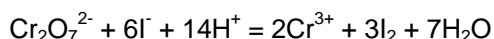
- A = hoeveelheid joodoplossing (in liter)  
 B = molariteit joodoplossing (in mol/l)  
 C = hoeveelheid thiosulfaatoplossing (in liter)  
 D = molariteit thiosulfaatoplossing (in mol/l)  
 E = hoeveelheid staal (in liter)  
 S.F. = stoechiometrische factor = 1/2  
 C.F. = correctiefactor = 1000 (omzetting van g naar mg)  
 $MM_s$  = 32,066 g/mol

**11 STANDAARDISATIE VAN EEN THIOSULFAATOPLOSSING**

De oplossing moet gesteld worden vermits ze niet stabiel is .

**11.1 Standaardisatie**

0,0200 tot 0,0400 g  $K_2Cr_2O_7$  p.a. (2 u drogen in droogstoof op 105°C en afkoelen in exsicator) wordt opgelost in 80 ml ultra puur water in een erlenmeyer. 0,2 g KI wordt al schuddend toegevoegd. Als alles opgelost is brengt men 20 ml HCl 1M in de oplossing. De erlenmeyer wordt gedurende 15 minuten in het donker gezet. Ondertussen treedt volgende reactie op:



Na deze 15 min wordt getitreerd met  $Na_2S_2O_3$ . Op het einde van de titratie (bij lichtgele kleur) worden enkele druppels zetmeelindicator toegevoegd. De kleuromslag is van blauw naar kleurloos.

**11.2 Berekening**

$$conc S_2O_3^{2-} (mol/l) = \frac{m \times S.F.}{V \times MM}$$

Formule 3

waarin

m	= massa $K_2Cr_2O_7$ (in g)
V	= volume $S_2O_3^{2-}$ (in l)
MM	= molaire massa $K_2Cr_2O_7 = 293,99$ g/mol
S.F.	= 6

**12 STANDAARDISATIE VAN EEN JOODOPLOSSING**

Joodoplossingen zijn weinig stabiel en moeten gestandaardiseerd worden voor gebruik. Jood is zeer vluchtig zelfs in een  $I_3^-$ -oplossing.

**12.1 Standaardisatie**

10,0 ml joodoplossing wordt in een erlenmeyer gepipetteerd en 2 ml HCl 6M wordt toegevoegd. De oplossing wordt getitreerd met standaard  $Na_2S_2O_3$ . Zetmeelindicator wordt toegevoegd als de oplossing licht geel gekleurd is. Titreer tot de blauwe kleur verdwijnt.

**12.2 Berekening**

$$M I_2 (mol/l) = \frac{M S_2O_3^{2-} \times V_1}{V_2 \times S.F.}$$

Formule 4

waarin

$M S_2O_3^-$  = molariteit  $S_2O_3^-$   
 $V_1$  = volume  $S_2O_3^{2-}$  (in ml)  
 $V_2$  = volume  $I_2$  (in ml)  
S.F. = 2

### 13 REFERENTIE

- Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 12, pp. 1441-1453, 1993
- ALLEN H.E., FU G., BOOTHMAN W., DI TORO D.M., and MAHONY J.D. (1991). Determination of acid volatile sulfide and selected simultaneously extractable metals in sediments. EPA ,Office Water, 1-18.
- DEN HOLLANDER H.A., en VAN DEN HOOP M.A.G.T. (1994). Meetprocedure voor de bepaling van Acid Volatile Sulfide en Simultaneously Extracted Metals in sediment en bodem. RIVM rapport n° 719101017, 1-36.