

NN31545.1280

A
TA 1280

juni 1981

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding
Wageningen

**DE COMPLEXATIE VAN ZWARE METALEN
MET HOOG- EN LAAG MOLECULAIRE STOFFEN
GESCHEIDEN MET BEHULP VAN GELPERMEATIE**

A.C. v.d. Peppel

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatiemiddelen, dus geen officiële publikaties.

Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek nog niet is afgesloten.

Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut in aanmerking

JSN 256056 *

I N H O U D

	blz.
1. INLEIDING	1
2. GELPERMEATIE	2
2.1. Theorie gelpermeatie	2
2.2. Sephadex kolom	2
2.3. HPLC kolom	2
2.4. Voordelen HPLC kolom	2
3. BESCHRIJVING GEANALYSEERD PERCOLATIEWATER	3
3.1. Stort te Tilburg	3
3.2. Stort te Wijster	3
4. SCHEIDING OP DE VLOEISTOFCHROMATOOGRAAF	4
4.1. Methode op de HPLC	4
4.2. Resultaten en discussie van de HPLC	5
4.2.1. TOC bepaling	5
4.2.2. Zinkbepaling	6
4.2.3. IJzerbepaling	7
4.2.4. Koperbepaling	7
4.2.5. Oorzaken afwijkingen concentratie influent en som van de concentraties van de fracties	8
5. SCHEIDING OP DE SEPHADEX KOLOM	10
5.1. Methode op de Sephadex kolom	10
5.2. Resultaten van de Sephadex kolom	10
5.2.1. TOC bepaling	10
5.2.2. Zinkmeting in het percolatiewater van het stort te Tilburg	11

	blz.
5.2.3. IJzermeting in het percolatiewater van het stort te Tilburg	12
5.2.4. Zinkmeting in het percolatiewater van het stort te Wijster	12
5.2.5. IJzermeting in het percolatiewater van het stort te Wijster	13
5.3. Discussie Sephadex kolom	13
6. CONCLUSIES EN SAMENVATTING	17
7. SUGGESTIES VOOR VERDER ONDERZOEK	17
8. LITERATUUR	19

1. INLEIDING

Een groot deel van het vaste afval in Nederland wordt in of op de bodem gestort. Door het stort percoleert regenwater. In dit percolatiewater bevinden zich oplosbare organische stoffen, zware metalen en afbraakproducten van biologisch afbreekbare stoffen.

Het percolatiewater komt uiteindelijk in de bodem terecht en kan verontreiniging van het grondwater veroorzaken.

De zware metalen complexeren met organische stoffen. Veel van deze organische stoffen zijn zuren. Deze zuren zijn te verdelen in twee groepen, namelijk de humuszuren met een hoge molecuulmassa en de fulvozuren en lagere vetzuren met een lage molecuulmassa (HARMSSEN, 1980). De humuszuren en de fulvozuren zijn natuurlijke organische zuren. Voor de studie van de mobiliteit van zware metalen in de bodem is het van belang te weten met welke soort organische stoffen de zware metalen complexeren.

Door HARMSSEN (1980) is de scheiding van de hoog moleculaire stoffen en de laag moleculaire stoffen uitgevoerd met behulp van gelpermeatie. Het nadeel van het gebruik van een conventionele Sephadex kolom is dat de tijdsduur per analyse circa 24 uur is. Er is daarom nagegaan of er gebruik kan worden gemaakt van de vloeistofchromatograaf (HPLC) met bijbehorende kolom. Hiermee is de analyseduur maar circa 20 minuten.

2. GELPERMEATIE

2.1. Theorie gelpermeatie

Gelpermeatie is een techniek om moleculen te scheiden op molecuulgrootte. De kolom bestaat uit een gel waarin zich allemaal kleine ruimtes bevinden. Grote moleculen kunnen zich alleen maar door de grote tussenruimtes bewegen en zijn snel aan het einde van de kolom. Kleine moleculen hebben de beschikking over veel tussenruimtes en komen daardoor laat uit de kolom.

2.2. Sephadex kolom

De gebruikte Sephadex kolom is gemaakt van Sephadex G-75 Superfine met een particle size: 10-40 μ . De kolom is 48 uur ingeklonken bij een doorstromingsnelheid van 2 ml/uur. Dit is de loopsnelheid van het eluens. De lengte van de kolom is 60 cm, de diameter 1 cm.

2.3. HPLC kolom

De gebruikte HPLC kolom is van het type MicroPak TSK G2000SW. Deze 30 cm lange kolom wordt voorafgegaan door een 5 cm lange voorkolom van het type MicroPak TSK GSWP. Deze voorkolom heeft een soortgelijke vulling als de kolom. Het effluent van de kolom wordt op organische stof gedetecteerd door een VARICHROM-spectrofotometer met doorstroomcuvet bij 254 nm. De gebruikte vloeistofchromatograaf is van het type VARIAN 5020 LC.

Het nut van het gebruik van een voorkolom en de opbouw van de vloeistofchromatograaf is eerder beschreven (VAN DE PEPPEL, 1981).

2.4. Voordelen HPLC kolom

De te verwachten voordelen van de HPLC kolom boven de Sephadex kolom zijn

- de tijdsduur. Een scheiding op de Sephadex kolom duurt 24 uur, een scheiding op de HPLC kolom duurt maar 20 minuten. Hierdoor is het mogelijk meerdere bepalingen in korte tijd te doen.

Het is dan mogelijk voor elk te onderzoeken metaal meerdere bepalingen uit te voeren, waardoor de resultaten beter betrouwbaar zijn.

- De loopsnelheid van het eluens wordt door de HPLC pomp beter constant gehouden dan door de pomp die bij de Sephadex kolom is gebruikt.
- Uit voorgaande experimenten blijkt dat de Sephadex kolom bij de gebruikte monsters een korte levensduur heeft.
- De op het lab gebruikte Sephadex kolom beschikt in tegenstelling tot de HPLC kolom niet over een automatische loop injectie, waardoor de opgebrachte hoeveelheid monster bij de Sephadex kolom minder goed reproduceerbaar is.

3. BESCHRIJVING GEANALYSEERD PERCOLATIEWATER

3.1. Stort te Tilburg

Het stort te Tilburg bevindt zich in de verzuringsfase (HOEKS en HARMSSEN, 1981). De verzuringsfase is de fase dat in het stort organische stoffen worden afgebroken tot vluchtige zuren zoals azijnzuur, propionzuur, boterzuur en capronzuur. Voor het percolatiewater betekent dit dat er veel van deze zuren in voorkomen. De TOC (Total Organic Carbon) van dit percolatiewater is relatief hoog (6500 mg C l^{-1} en kan oplopen tot $20\ 000 \text{ mg C l}^{-1}$). Ook de concentraties zware metalen zijn hoog (ijzer circa 650 mg.l^{-1} , zink circa 10 mg.l^{-1}).

3.2. Stort te Wijster

Het stort in Wijster bevindt zich in de methanogene fase. De methanogene fase is de fase die volgt op de verzuringsfase. In de methanogene fase worden organische stoffen afgebroken tot onder andere CH_4 en CO_2 . In deze fase worden ook de grote organische zuren (humuszuren) gevormd. Voor het percolatiewater betekent dit dat als gevolg van uitspoeling en biologische afbraak er geen vluchtige organische zuren meer in voorkomen.

Mede hierdoor is ook de TOC afgenomen tot circa 2100 mg.l^{-1} . Ook de concentraties zware metalen zijn in vergelijking tot een stort in de verzuringsfase sterk afgenomen (ijzer circa 20 ppm, zink circa 1 ppm).

4. SCHEIDING OP DE VLOEISTOFCHROMATOOGRAAF

4.1. Methode op de HPLC

Van het percolatiewater is $200 \mu\text{l}$, na filtratie door een $1,2 \mu\text{m}$ membraamfilter, gebracht op de HPLC kolom. De loopsnelheid van het eluens door de kolom is 1 ml min^{-1} . Als eluens kan in tegenstelling tot de Sephadex kolom geen zuiver water worden gebruikt. Het blijkt dat wanneer er zuiver water als eluens is gebruikt er gelijk nadat het dode volume is uitgespoeld niet alleen humuszuren uit de kolom komen, maar ook een gedeelte van de fulvozuren al uit de kolom komt. Als oorzaak hiervan wordt genoemd de coulombische repulsie tussen de gel en de oplossing. Om dit effect tegen te gaan moet als eluens een $0,1 \text{ M}$ zoutoplossing worden gebruikt (SAITO en HAYANO, 1979). Als zout is KNO_3 toegevoegd omdat deze stof niet complexeert met enig metaal en de totale complexvorming dus niet beïnvloedt.

Om het zuurstof uit het eluens te verdrijven is dit van tevoren gekookt. Tijdens de analyse is helium door de oplossing geleid. In het eluens mag zich geen zuurstof bevinden omdat dit oxidatie van ijzer in de kolom veroorzaakt.

Na de kolom is een UV-spectrofotometer met doorstroomcuvet opgesteld die het effluent bij 254 nm op organische stof detecteert. Hiermee kan onmiddellijk worden bekeken hoe de scheiding is verlopen.

Na de spectrofotometer is het effluent in fracties van 1 ml opgevangen door een ISCO model 1200 fractie collector. Deze hoeveelheid is genoeg om per analyse één metaal te bepalen.

4.2. Resultaten en discussie van de HPLC

4.2.1. TOC bepaling

In beide percolatiewatermonsters is het TOC en de TOC verdeling bepaald (fig. 1). Het TOC is gemeten met een Beckman model 915 A TOC Analyzer met als detector een Beckman model 865 Infrared Analyzer.

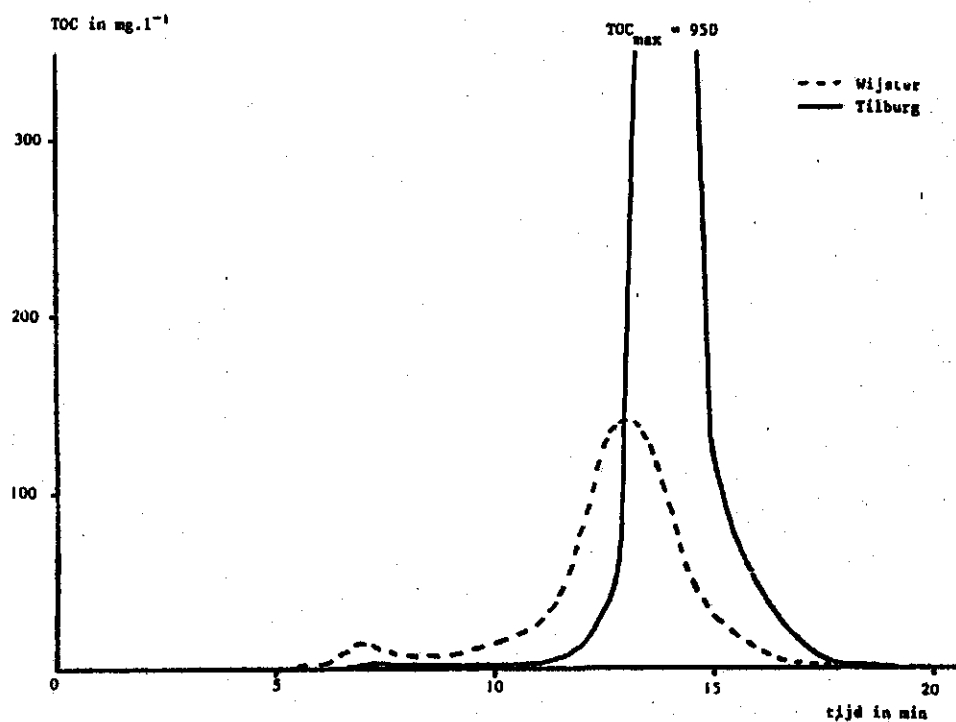


Fig. 1. TOC waarden in de fracties van de op de HPLC gescheiden percolatiewatermonsters (loopsnelheid 1 ml min^{-1} , elke minuut gefractioneerd)

De som van de TOC-gehaltenes van de fracties vermenigvuldigd met 5* moet gelijk zijn aan het TOC van het influent. Bij beide percolatiewatermonsters komt dit goed overeen (zie tabel 1).

*vermenigvuldigd met 5 omdat er $200 \mu\text{l}$ is opgebracht en er gemeten is in fracties van 1 ml

Tabel 1. TOC-gehalten in mg l^{-1} en TOC-verdeling van het percolatie water

	Tilburg	Wijster
M > 50 000	0,8%	6%
50 000 > M > 3000	0,2%	4,8%
M < 3000	99 %	89,2%
som fracties	6350	2165
influent	6510	2320

Bij de eerste piek (in fig.1) ligt de molecuulmassa boven de 50 000 en bij de tweede piek ligt de molecuulmassa onder de 3000 (HARMSSEN, 1980). In de tabellen waar de metaalverdeling is beschreven is deze, zoals bij de TOC verdeling, in drie groepen verdeeld, namelijk molecuulmassa > 50 000, 50 000 > molecuulmassa > 3000 en molecuulmassa < 3000.

4.2.2. Zinkbepaling

In beide percolatiewatermonsters is de verdeling van de complexatie van zink bekeken. De zinkconcentraties zijn gemeten met een AAS met gebruikmaking van de vlam. De meetresultaten staan vermeld in tabel 2.

Tabel 2. Zinkgehalten in mg l^{-1} en zinkverdeling in het percolatiewater

	Tilburg	Wijster
M > 50 000	16,8%	40,2%
50 000 > M > 3000	13,2%	10,1%
M < 3000	70,0%	49,7%
som fracties	178,5	9,45
influent	10,2	0,85

Opvallend hier is het grote verschil tussen de totale hoeveelheid zink in de fracties en de hoeveelheid zink in het originele monster bij beide bepalingen. Omdat de bepalingen enkele malen zijn uitgevoerd zijn meetfouten uitgesloten.

4.2.3. IJzerbepaling

In beide monsters is de verdeling van de complexatie van ijzer bekeken. De ijzerconcentraties zijn gemeten met een AAS met gebruikmaking van de vlam. De meetresultaten staan vermeld in tabel 3.

Tabel 3. IJzergehaltes in mg l^{-1} en ijzerverdeling in het percolatiewater

	Tilburg	Wijster
M > 50 000	1,1%	54,7%
50 000 > M > 3000	0 %	13,6%
M < 3000	98,9%	31,7%
som fracties	45,5	13,75
influent	680	20,5

Weer valt het verschil op tussen de gevonden totale hoeveelheid ijzer in de fractie en de ijzerconcentratie van het originele monster (vooral bij het percolatiewater afkomstig uit Tilburg). Een ander opvallend feit is dat bij de ijzermeting de som van de concentraties in de fracties lager is dan de concentratie ijzer in het influent, terwijl dit bij de zinkmeting juist andersom is.

4.2.4. Koperbepaling

In beide monsters is de verdeling van de complexatie van koper bekeken. De koperconcentraties zijn gemeten met een AAS met gebruikmaking van een koolstofoven. De meetresultaten staan vermeld in tabel 4.

Tabel 4. Kopergehaltenes in mg l^{-1} en koperverdeling in het percolatiewater

	Tilburg	Wijster
M > 50 000	4%	13,8%
50 000 > M > 3000	19%	10,3%
M < 3000	77%	75,9%
som fracties	3,245	0,145
influent	0,690	0,068

Ook hier bestaat er weer verschil tussen de som van de hoeveelheden in de fracties en de concentratie van het influent. Net als bij de zinkmeting is de som van de concentraties in de fracties hoger dan de concentratie in het influent.

4.2.5. Oorzaken afwijkingen concentratie influent en som van de concentraties van de fracties

Bij alle drie de bepalingen is een verschil gevonden tussen de concentratie metaal in het influent en de som van de concentraties van de fracties. Bij de koper- en zinkmeting is er meer teruggevonden dan er op de kolom is gebracht, bij de ijzermeting is er minder teruggevonden dan er op de kolom is gebracht.

De oorzaak van het feit, dat er meer metaal is teruggevonden dan er is opgebracht is dat er zich in de kolomvulling metalen bevinden. Deze metalen complexeren in de kolom met de opgebrachte organische stoffen en spoelen hiermee uit de kolom. Van ijzer is er minder teruggevonden dan er op de kolom is gebracht. De oorzaak hiervan is dat er ijzer in de kolom neerslaat. Als er zuurstof in de kolom komt kan dit leiden tot oxidatie van Fe^{2+} tot Fe^{3+} . Dit Fe^{3+} slaat onmiddellijk neer. Aan dit neergeslagen ijzer(III)oxyde adsorbeert Fe^{2+} (VAN BEEK, 1980). Als er dus een kleine hoeveelheid ijzer is neergeslagen blijft er steeds meer neerslaan. Van tevoren was het niet bekend dat er zich in de kolomvulling metalen bevinden, omdat de samenstelling van deze vulling fabrieksgeheim is.

Om een beeld te krijgen van de hoeveelheid metaal, die zich in de kolom bevindt is de kolom doorgeleid met een oplossing van azijnzuur, natriumacetaat en citroenzuur in water. Azijnzuur en natriumacetaat dienen als buffer om de pH boven de 4 te houden (bij een lagere pH wordt de kolom beschadigd). Het citroenzuur is toegevoegd omdat dit goed complexeert met metalen die daardoor beter van de kolomvulling desorberen. Nadat circa 40 percolatiewatermonsters op de kolom zijn gebracht zijn de volgende hoeveelheden uitgespoeld metaal gemeten (tabel 5).

Tabel 5. Hoeveelheden uit de kolom gespoeld metaal

Metaal	Hoeveelheid	Vermoedelijke herkomst
zink	0,03 mg	oorspronkelijk aanwezig
koper	0,01 mg	oorspronkelijk aanwezig
ijzer	2,26 mg	afkomstig uit monsters

Er is berekend dat ongeveer $2,4 \pm 0,5$ mg ijzer uit de percolatiewatermonsters op de kolom is achtergebleven. De gemeten hoeveelheid komt hier goed mee overeen.

Een ander probleem is de adsorptie van organische stof, waarschijnlijk lagere vetzuren, aan de kolom. Bij het percolatiewater uit Tilburg is gemeten dat na circa 40 minuten nog organische stof uit de kolom komt (UV-spectrofotometrisch bepaald bij 254 nm). Na circa 20 minuten zou alle stof uit de kolom moeten zijn. Door deze adsorptie wordt de analysetijd verlengd. Het is ook mogelijk dat er nog organische stof, gecomplexed met een metaal, geadsorbeerd blijft en pas veel later desorbeert. Dit beïnvloedt op elkaar volgende bepalingen.

Er kan geconcludeerd worden dat het gebruik van de HPLC kolom niet voldoet bij deze bepalingen. Hierom zijn de bepalingen toch op de Sephadex kolom uitgevoerd.

5. SCHEIDING OP DE SEPHADEX KOLOM

5.1. Methode op de Sephadex kolom

Van het percolatiewater is 1 ml, na filtratie door een 1,2 μm membraamfilter, gebracht op de Sephadex kolom. De loopsnelheid van het eluens water is 2 ml uur⁻¹. Na de kolom staat een UV-spectrofotometer opgesteld die het effluent bij 254 nm op organische stof detecteert. Hiermee kan tijdens de analyse worden bekeken of de scheiding goed verloopt. Het effluent van de kolom is opgevangen in fracties van 1,5 ml, net genoeg om twee metalen in te bepalen. Net als bij de HPLC methode is het eluens van tevoren gekookt en tijdens de analyse door heliumdoorleiding zuurstofvrij gehouden.

5.2. Resultaten van de Sephadex kolom

5.2.1. TOC bepaling

In beide monsters is het TOC-gehalte en de TOC-verdeling bepaald (zie fig. 2). De resultaten staan vermeld in tabel 6.

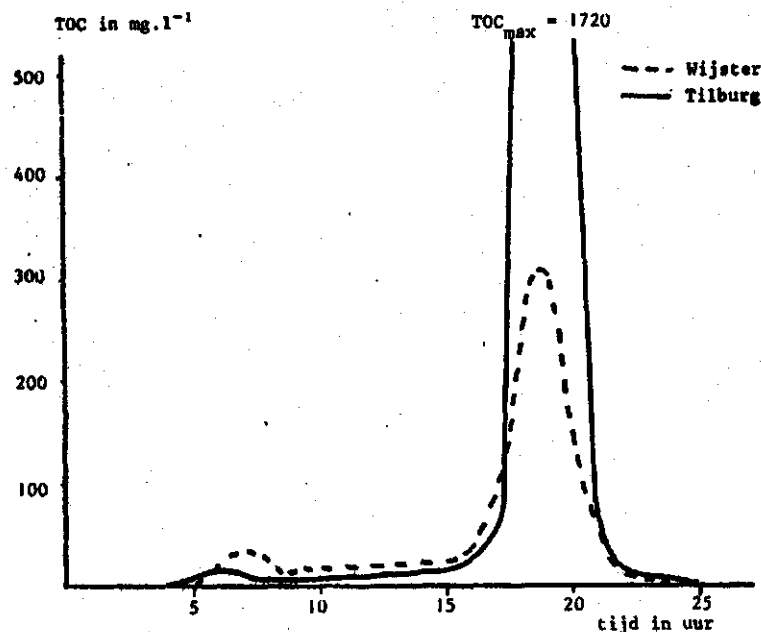


Fig. 2. TOC-waarden in de fracties van de op de Sephadex kolom gescheiden percolatiewatermonsters (loopsnelheid 2 ml uur⁻¹, elke 45 minuten gefractioneerd)

Tabel 6. TOC-gehaltenes in mg l^{-1} en TOC-verdeling van het percolatiewater

	Tilburg	Wijster
M > 50 000	2,2%	6,6%
50 000 > M > 3000	3,3%	16,5%
M < 3000	94,5%	76,9%
som fracties	6966	2200
influent	6950	2385

5.2.2. Zinkmeting in het percolatiewater van het stort te Tilburg

Op de kolom is achtmaal een percolatiewatermonster gebracht. Van drie metingen zijn de resultaten niet bruikbaar omdat er 's nachts tijdens de analyse een defect ontstond aan de fractie-collector. De wel bruikbare resultaten zijn weergegeven in de tabellen 7, 8, 9 en 10. De hierbij gegeven nummers geven aan de hoeveelste analyse dit op de kolom is.

In het percolatiewater uit Tilburg is driemaal de verdeling van de complexatie van zink bekeken. De meetresultaten staan vermeld in tabel 7.

Tabel 7. Zinkgehalte in mg l^{-1} en zinkverdeling van het Tilburgse percolatiewater

	2	5	8
M > 50 000	0%	0,6%	10%
50 000 > M > 3000	0,3%	0,4%	7,9%
3000 > M	99,7%	99 %	82,1%
som fracties	12,9	11,6	15
influent	10,0	9,5	10

De opgebrachte- en teruggevonden hoeveelheden komen hier redelijk met elkaar overeen.

5.2.3. IJzermeting in het percolatiewater van het stort te Tilburg

In het percolatiewater uit Tilburg is driemaal de verdeling van de complexatie van ijzer bekeken. De meetresultaten staan vermeld in tabel 8.

Tabel 8. IJzergehalte in mg l^{-1} en ijzerverdeling van het Tilburgse percolatiewater

	2	5	8
M > 50 000	0,7%	1,7%	2,4%
50 000 > M > 3000	0,3%	0,1%	0,4%
M < 3000	99 %	98,2%	97,2%
som fracties	609,9	644,7	447
influent	585	750	640

De opgebrachte en teruggevonden hoeveelheden komen hier in het begin goed met elkaar overeen, naderhand wordt het verschil groter.

5.2.4. Zinkmeting in het percolatiewater van het stort te Wijster

In het percolatiewater uit Wijster is tweemaal de verdeling van de complexatie van zink bekeken. De meetresultaten staan vermeld in tabel 9.

Tabel 9. Zinkgehalte in mg l^{-1} en zinkverdeling van het percolatiewater uit Wijster

	4	7
M > 50 000	24,2%	27,4%
50 000 > M > 3000	25,7%	14,3%
M < 3000	50,1%	58,3%
som fracties	6,2	6,09
influent	1,0	0,95

Bij deze bepaling is duidelijk meer zink teruggevonden dan er op de kolom is gebracht.

5.2.5. IJzermeting in het percolatiewater van het stort te Wijster

In het percolatiewater uit Wijster is tweemaal de verdeling van de complexatie van ijzer bekeken. De resultaten staan vermeld in tabel 10.

Tabel 10. IJzergehalte in mg l^{-1} en ijzerverdeling van het percolatiewater uit Wijster

	4	7
M > 50 000	47,6%	47,3%
50 000 > M > 3000	27,0%	29,8%
M < 3000	25,4%	22,9%
som fracties	27,9	41,9
influent	25	19

Bij de eerste bepaling is er evenveel teruggevonden als er is opgebracht. Bij de tweede bepaling is duidelijk meer ijzer teruggevonden dan dat er is opgebracht.

5.3. Discussie Sephadex kolom

De resultaten van de TOC metingen komen goed overeen met de TOC metingen bij de HPLC methode. Het percentage organische stof tussen de twee pieken is bij de Sephadex methode hoger dan bij de HPLC methode. De oorzaak hiervan is dat bij de HPLC methode de pieken dichter op elkaar volgen. Het grootste deel van het percentage organische stof dat bij de Sephadex methode tussen de pieken is gevonden, is bij de HPLC methode in de tweede piek gevonden.

Door HARMSSEN (1980) is in dezelfde soorten percolatiewater ook de TOC bepaald. In het percolatiewater afkomstig van een stort in de verzuringsfase is dezelfde TOC verdeling gevonden. In het percolatie-

water afkomstig van een stort in de methanogene fase vond HARMSSEN bij $M > 50\ 000$ 12% (6%) en bij $50\ 000 > M > 3000$ 20% (16,5%).

Het percolatiewater is afkomstig van dezelfde monsterplaats, maar de monsters zijn een jaar na elkaar genomen. Dit is in overeenstemming met de conclusie van CHIAN (1977) dat het percentage hoog moleculaire stoffen na verloop van tijd afneemt.

Bij de zinkbepaling in het Tilburgse percolatiewater is bij de 2e en 5e analyse iets meer teruggevonden dan er opgebracht is. Bij de 8e analyse is duidelijk meer teruggevonden dan er opgebracht is. De oorzaak hiervan is dat de kolom iets verstopt is geraakt. De pomp moet hierdoor harder trekken om de loopsnelheid van $2\ \text{ml}\ \text{uur}^{-1}$ vast te houden. Hierdoor is vast kolommateriaal, waarin zich zink bevindt, meegekomen. Dat er vaste deeltjes uit de kolom kwamen was te constateren met de UV detector. Deze gaf als er een vast deeltje in de meetcuvet kwam een scherpe piek.

Bij de ijzerbepaling in het Tilburgse percolatiewater is bij de 2e analyse een gelijke hoeveelheid teruggevonden als dat er opgebracht is, maar bij de 5e en 8e analyse is er duidelijk minder teruggevonden dan er opgebracht is. De oorzaak hiervan is, net als bij de HPLC methode, de oxidatie van Fe^{2+} tot Fe^{3+} . Dit Fe^{3+} slaat neer en hierop adsorbeert Fe^{2+} . Boven in de kolom blijkt zuurstof in de kolom te kunnen komen, want daar slaat het ijzer neer. Dit neerslag was te zien aan de rood-bruine kleur bovenin de kolom. De oorzaak van het verschil in de ijzerconcentraties van het influent is dat bij de filtratie de ene keer meer ijzer oxideert dan de andere keer. Het geoxideerde ijzer is neergeslagen en blijft dus achter op het filter.

De zinkconcentratie van het percolatiewater uit Wijster is duidelijk lager dan de som van de concentraties in de fracties. De oorzaak hiervan is dat in dit percolatiewater zich één of enkele sterke complexvormers voor zink bevinden. Deze stoffen nemen het zink dat origineel in de Sephadex aanwezig is mee de kolom uit.

Wanneer herhaaldelijk dit water wordt opgebracht wordt uiteindelijk alle zink uit de kolom gespoeld en wordt de hoeveelheid teruggevonden die is opgebracht. Met een andere Sephadex kolom is dit nagegaan (tabel 11).

Tabel 11. De recovery van zink na herhaaldelijk opbrengen van Wijster-percolatiewatermonsters op de kolom

Aantal maal opgebracht	Recovery
1	224%
2	213%
4	135%
5	97%
6	105%

Bij de ijzerbepaling in het percolatiewater van Wijster is bij de eerste bepaling (analyse op de kolom nr. 4) evenveel teruggevonden als dat er is opgebracht. Bij de tweede bepaling is tweemaal zoveel teruggevonden dan er is opgebracht. De oorzaak hiervan is dat in de kolom geadsorbeerd ijzer gedeeltelijk met de organische stoffen uit het Wijster-percolatiewater complexeert en hiermee uit de kolom spoelt. Het ijzer wat in de kolom geadsorbeerd is, is afkomstig uit het Tilburg-percolatiewater.

De complexatie van zink en ijzer in het Tilburgse percolatiewater gebeurt met de laag moleculaire organische stoffen (tabel 7 en 8).

Zink complexeert in het percolatiewater uit Wijster met de laag moleculaire organische stoffen en ook voor een gedeelte met de stoffen met een hogere molecuulmassa dan 3000 (tabel 9). Eerder is gevonden dat zink hoofdzakelijk complexeert met de laag moleculaire stoffen (HARMSSEN, 1980). De oorzaak dat er nu ook uitspoeling is gevonden met de hoog moleculaire stoffen is dat de samenstelling van het percolatiewater in het afgelopen jaar is veranderd. Deze verandering in samenstelling is ook al geconstateerd bij de TOC verdeling. Een andere oorzaak zou kunnen zijn dat vooral de hoog moleculaire stoffen complexeren met het zink wat origineel in de kolom aanwezig is, zodat het zink vooral hiermee uitspoelt.

IJzer complexeert in het percolatiewater uit Wijster met de hoog moleculaire stoffen en ook voor een gedeelte met de stoffen met

een lagere molecuulmassa. HARMSSEN vond hoofdzakelijk complexatie van ijzer met de hoog moleculaire stoffen. Net als bij het zink is de oorzaak van dit verschil de verandering van de samenstelling van het percolatiewater. Ook complexatie van in de kolom geadsorbeerd ijzer met in het percolatiewater voorkomende organische stoffen kan een oorzaak zijn van het gevonden verschil.

Nadat de Sephadex kolom acht maal is gebruikt is deze in stukjes gesneden en is hierin de hoeveelheid ijzer en zink bepaald. Het blijkt, dat circa 10% van het opgebrachte ijzer op de kolom is achtergebleven (zie fig. 3). Van het zink is $4,5 \cdot 10^{-2}$ mg teruggevonden. Dit is gedeeltelijk geadsorbeerd zink (begin van de kolom) en gedeeltelijk origineel in de kolomvulling voorkomend zink (gehele kolom) (zie fig. 3).

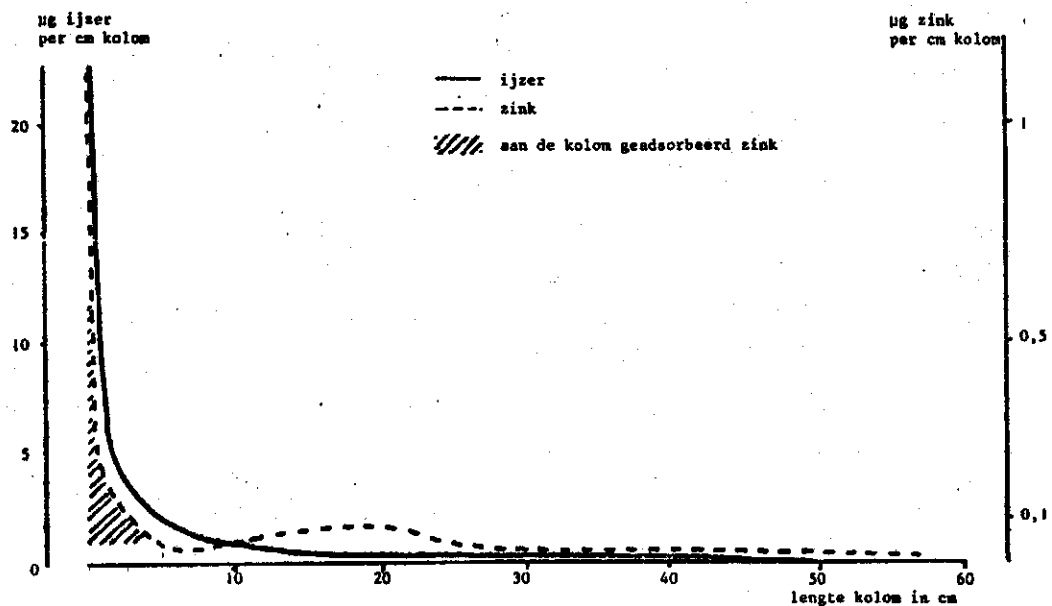


Fig. 3. Verdeling van het op de kolom geadsorbeerde ijzer en zink

6. CONCLUSIES EN SAMENVATTING

Om de complexatie van zware metalen aan hoog- en laag moleculaire organische stoffen (humus- en fulvo zuren) te bestuderen moeten deze stoffen gescheiden worden. Het is onderzocht of dit kan gebeuren met een HPLC kolom omdat dit verschillende voordelen zou hebben boven een Sephadex kolom.

Toch bleek deze HPLC kolom niet te voldoen omdat er zich in de kolomvulling metalen bevinden (Zn, Cu) die uit gaan spoelen met de opgebrachte organische stof. IJzer spoelt niet uit maar oxideert in de kolom (Fe^{2+} tot Fe^{3+}) en slaat neer. Op dit neergeslagen ijzer(III)oxyde adsorbeert Fe^{2+} , zodat er steeds minder van het in het percolatiewater opgebrachte ijzer uit de kolom komt. Voor de TOC bepaling voldoet de HPLC kolom wel.

Omdat de analyse op de HPLC kolom niet voldeed is toch gebruik gemaakt van de Sephadex kolom. Bij deze kolom worden, weliswaar in mindere mate, dezelfde moeilijkheden ondervonden als bij de HPLC kolom, maar deze kolom kan goedkoop worden vervangen. In tegenstelling tot de HPLC kolom is het neerslaan van ijzer zichtbaar in de kolom (Sephadex kolom is doorzichtig, de HPLC kolom is van metaal).

Op de Sephadex kolom zijn twee soorten percolatiewater van een vuilstort gescheiden en geanalyseerd op ijzer en zink. Het ijzer en zink complexeert in het water afkomstig van een stort in de verzuringsfase hoofdzakelijk met de laag moleculaire stoffen. In het water afkomstig van een stort in de methanogene fase complexeren ijzer en zink zowel met stoffen met een hoog- als met een laag molecuulgewicht.

7. SUGGESTIES VOOR VERDER ONDERZOEK

Voor het vervolg van dit onderzoek worden de volgende suggesties gedaan.

De analyse op de Sephadex kolom duurt nu 24 uur. Dit zou kunnen worden verkleind door gebruik te maken van een kortere kolom. De scheiding wordt hierdoor nadelig beïnvloed, maar de kwaliteit van de

scheiding op de 60 cm lange kolom is van dien aard dat wanneer deze wat minder zou worden het eindresultaat (metaalverdeling) niet of nauwelijks wordt beïnvloed.

De analyses waarbij in het effluent ijzer wordt bepaald, kunnen het beste op een nieuwe Sephadex kolom worden gedaan. Er vindt dan nog geen adsorptie van Fe^{2+} op ijzer(III)oxyde plaats.

Voordat de analyse op de kolom wordt gedaan waarbij in het effluent zink wordt bepaald is het aan te raden de kolom eerst door te leiden met enkele ml percolatiewater uit Wijster, of een andere sterke complexvormer zoals EDTA, omdat dit het zink uit de kolomvulling haalt.

Om de loopsnelheid van het eluens beter constant te houden verdient het de aanbeveling een manier te zoeken om de HPLC pomp voor de Sephadex kolom te gebruiken.

8. LITERATUUR

- BEEK, C.G.E.M. VAN, 1980. Ondergrondse ontijzering en ontmanging, eerste resultaten van onderzoek in Nederland. *H₂O* 25/80 635-638
- CHIAN, E.S.K., 1977. Stability of organic matter in landfill leachates. *Water Research* 11 : 225-232
- HARMSSEN, J., 1980. Chromatografie. ICW nota 1224
- _____ 1980. Identification of organic compounds in the leachate of a waste tip. ICW nota 1227
- _____ 1977. Onderzoek naar opgeloste organische stoffen in het percolatiewater van de vuilstortplaats Ambt-Delden
- HOEKS, J. en J. HARMSSEN, 1980. Methane gas and leachate from sanitary landfills. *Research Digest* 1980, ICW 132-139
- PEPPEL, A.C. VAN DE, 1981. De analyse van polycyclische aromaten in water met behulp van vloeistofchromatografie. ICW nota 1273
- SAITO, Y. and S. HAYANO, 1979. Application of high-performance aqueous gel permeation chromatography to humic substances from marine sediment. *J. Chrom.*, 177 (1979) 390-392