

De bepaling van partikulaire organische koolstof door middel van de  
Coleman C-H analyzer

door

J. Nieuwenhuize, J.M. van Liere en M.L.P. van Esbroek

Delta Instituut voor Hydrobiologisch Onderzoek

Yerseke

Rapporten en Verslagen nr. 1978-5.

Rechten voorbehouden. Van "Rapporten en Verslagen" is herdruk of aanhaling slechts toegestaan met uitdrukkelijke toestemming van de auteur.

Inhoud	pag.
I. Inleiding	1
II. Materiaal en methode	2
II.1. Blankowaarden	2
II.2. Waterstof	3
II.3. Calibratie	3
II.4. Verbrandingstemperatuur voor grond + CaCO <sub>3</sub>	3
II.5. Intercalibratie	4
III. Analyse van anaerobe sedimenten	4
IV. Nauwkeurigheid duplobepalingen	5
V. Partikulaire organische koolstof in plankton en zwevend materiaal	6
VI. Samenvatting en conclusies	7
VII. Summary	8
VIII. Dankbetuiging	8
IX. Literatuur	8
Tabellen	9
Figuren	17
Bijlagen	22

## I. Inleiding

Reeds gedurende een aantal jaren wordt op het Delta Instituut de bepaling van organische koolstof in de bodem uitgevoerd volgens de methode van Kurmies, zoals beschreven in diverse handboeken (o.a. Hofstee en Fien, 1971). De methode berust op de zogenaamde natte oxidatie, waarbij aan een hoeveelheid bodemmateriaal een mengsel van zwavelzuur en kaliumdichromaat wordt toegevoegd. De overmaat kaliumdichromaat wordt potentiometrisch teruggetitreerd met ferroammoniumsulfaat (Mohr's zout).

In oude, volledig geëereerde gronden zijn naast organische bestanddelen weinig andere oxydeerbare stoffen aanwezig. In jonge gronden, die niet of slechts ten dele geëereerd zijn, kan tevens ander oxydeerbaar materiaal aanwezig zijn (oxydeerbare zwavelverbindingen o.a.  $\text{FeS}_2$ ). Dergelijke verbindingen komen hoofdzakelijk voor in monsters afkomstig van schorren, slikken en de onderwaterbodem, dus in vele gevallen van plaatsen waar door ons onderzoek verricht wordt. Bij de monsters, die volgens de natte oxidatiemethode onderzocht zijn, zal een hoger percentage organische koolstof kunnen worden berekend dan in werkelijkheid in de bodem aanwezig is. Een ander nadeel van de natte oxidatiemethode is het vrij grote verschil tussen de duplobepalingen. Bij ongeveer 20% van de monsters is het verschil tussen de duplobepalingen groter dan 10%.

In opdracht van de projectleider van de werkgroep "Koolstofkringloop in de Grevelingen" is gezocht naar een betrouwbare koolstofbepaling, die zowel voor bodemmonsters als ook voor plantaardig en dierlijk materiaal en in het water zwevend dood organisch materiaal gebruikt kan worden. De rol die de partikulair organische koolstof, zowel dood als levend, speelt in het Grevelingen oecosysteem is in Fig. 1 schematisch weergegeven.

Kotsch (1976) gebruikte standaardmonsters met een bekende hoeveelheid organische koolstof en analyseerde die zowel door middel van de natte oxidatiemethode als door de methode van de droge verbranding via een koolstofanalyseapparaat. Uit zijn resultaten blijkt dat de "Carbonalyzer" (Perkin-Elmer Elemental Analyzer Model 240) de nauwkeurigste uitkomsten produceert.

Gross (1971) vergeleek een aantal "Carbonanalyzers" en vond dat de bepalingen gedaan met de Coleman C-H analyzer goed vergelijkbaar waren met die van andere typen "Carbonanalyzers".

In dit rapport wordt deze Coleman C-H analyzer getest voor grondmonsters, plantaardig materiaal en zwevend materiaal.

## II. Materiaal en methode (cf. bijlage I)

De Coleman C-H analyzer is een automatisch verbrandingsapparaat voor de bepaling van koolstof en waterstof in materialen die ontleden beneden een temperatuur van 1100 °C. Het materiaal wordt verbrand in een stroom van gedroogde CO<sub>2</sub> vrije zuurstof. De verbrandingsgassen worden gevoerd via een katalysator (koperoxide) om de oxidatie van CO naar CO<sub>2</sub> volledig te laten verlopen, en vervolgens via zilvertanadaat en zilvergas om de halogenen en zwavelverbindingen kwantitatief te verwijderen. Water en CO<sub>2</sub> worden geabsorbeerd in voorafgewogen absorptiebuisen, die na de verbranding van het monster weer gewogen worden, zodat de hoeveelheid waterstof en koolstof die geoxideerd zijn tijdens de analyse bepaald kan worden.

### II.1. Blankowaarden

Coleman geeft in de "Operation Directions" een blankowaarde op van 250 µg of minder voor H<sub>2</sub>O en 150 µg of minder voor CO<sub>2</sub> per analyse. De blankowaarden worden bepaald uit de gewichtsvermeerdering van de CO<sub>2</sub>- en H<sub>2</sub>O absorptiebuisen die voor en na een verbrandingscyclus worden gewogen. Bij het bepalen van blankowaarden is in de verbrandingsbuis een weegschuitje en een hoeveelheid koperoxide (grofkorrelig) gebracht, die juist het weegschuitje bedekt.

Belangrijk is bij het begin van een aantal analyses voor C en H<sub>2</sub>O te weten hoeveel blanko's bepaald moeten worden en/of de blankowaarden afhankelijk zijn van de te gebruiken verbrandingsbuisen.

In Tabel I zijn blankowaarden vermeld van drie verbrandingsbuisen, waarvan eerst drie blanko's bepaald zijn van buis 1, daarna drie blanko's van buis 2 en vervolgens drie blanko's van buis 3. Tevens zijn in Tabel I vermeld blankowaarden van achtereenvolgens buis 1, 2 en 3 en dit is éénmaal herhaald. De verbrandingstemperatuur bedroeg 600 °C.

Uit de resultaten blijkt dat er geen significant verschil (0.0-0.3 mg CO<sub>2</sub>) is indien er eerst drie blankowaarden van buis 1 worden bepaald of dat van buis 1, 2 en 3 achtereenvolgens de blankowaarde bepaald wordt. De experimenten zijn op verschillende dagen gevoerd.

Het lijkt aan te bevelen om het laatste als gebruikelijk te houden, en de drie buizen éénmaal een hele verbrandingscyclus te gebruiken.

In Tabel II zijn blankowaarden vermeld van enkele soorten membraan-

filters en van glasvezelfilters. De membraanfilters worden gebruikt voor het affiltreren van bacteriën, de glasvezelfilters voor het affiltreren van zeewater, teneinde in de residuën partikulair organische koolstof te bepalen.

Uit de resultaten blijkt, dat alleen de filters van het merk Nucleopore en filters van het merk Unipore goed te gebruiken zijn, de Uniporefilters geven de best reproduceerbare getallen. De blankowaarden van de glasvezelfilters nr 6 van S & S zijn laag. Indien mogelijk zou gewerkt moeten worden met filters van 25 mm in plaats van filters van 50 mm.

## II.2. Waterstof

De Coleman C-H analyzer is tevens gebouwd voor de bepaling van waterstof. Vanwege het feit dat voor deze bepaling binnen het Delta Instituut geen belangstelling bestaat, zijn slechts enkele experimenten verricht. Uit experimenten met de temperatuur blijkt, dat de verbrandingstemperatuur tussen de 850 en 920 °C moet zijn. Bij lagere temperatuur condenseert de waterstof in de verbrandingsbuis en resulteert zodoende in te lage waarnemingen. In Tabel III zijn enkele cijfers vermeld van analyses met acetanilide en tevens de procenten "recovery" (teruggevonden percentage).

## II.3. Calibratie

Bij de koolstofbepaling is eerst uitvoerig begonnen het koolstofgehalte in standaarden van zuivere chemicaliën, die chloride, stikstof en zwavelverbindingen bevatten, te bepalen, teneinde vast te stellen of deze storend werken. In Tabel IV zijn de resultaten van deze analyses weergegeven. Een gemiddeld percentage "recovery" van de drie organische verbindingen is berekend met als resultaat 97,24%. Uit de resultaten blijkt tevens dat de aanwezigheid van chloride en zwavelverbindingen geen invloed heeft op het koolstofgehalte. Er blijkt geen significant verschil te bestaan in het percentage "recovery", als van een organische verbinding een variërende hoeveelheid materiaal ingewogen wordt (2,5 mg-26,5 mg, Tabel IV).

## II.4. Verbrandingstemperatuur voor grond en CaCO<sub>3</sub>

Alhoewel in sediment het koolstofgehalte hoofdzakelijk bestaat uit organische stof, is de situatie toch gecompliceerd omdat koolstof uit ver-

schillende vormen bestaat. In het Deltagebied bevat het sediment hoofdzakelijk anorganische koolstof, zoals carbonaten (o.a.  $\text{CaCO}_3$ ).

Omdat wij met behulp van de Coleman C-H analyzer alleen organische koolstof willen bepalen, is nagegaan bij welke temperatuur anorganische koolstof mee bepaald wordt. Dit is gedaan met zuiver  $\text{CaCO}_3$  dat bij verschillende temperaturen verbrand werd (Fig. 2).  $\text{CaCO}_3$  bevat 12% koolstof. Uit Fig. 2 blijkt dat bij  $640^\circ\text{C}$  geen  $\text{CO}_2$  afkomstig van anorganische koolstof mee bepaald wordt. Bij  $680^\circ\text{C}$ , wordt 1,2%, bij  $760^\circ\text{C}$  wordt 7,0% en bij  $880^\circ\text{C}$  wordt ongeveer 10% koolstof afkomstig van  $\text{CaCO}_3$  bepaald. Bij een temperatuur hoger dan  $900^\circ\text{C}$  bleek de verbrandingsbuis stuk te gaan. Over het algemeen kan uit deze resultaten vastgesteld worden dat een verbrandingstemperatuur van  $640^\circ\text{C}$  aangehouden moet worden om alleen organische koolstof te bepalen.

#### II.5. Intercalibratie

Vergeleken zijn 23 monsters, die geanalyseerd zijn op het bodemkundig laboratorium van de Rijksdienst voor de IJsselmeerpolders (RYP) en op het bodemkundig laboratorium van het Delta Instituut. De RYP heeft totaal koolstof (elementair, volgens Ter Meulen) en anorganische koolstof bepaald (volgens Scheibler) en daaruit organische koolstof berekend. Wij hebben direct organische koolstof bepaald. De resultaten zijn vermeld in Tabel V. Van deze gegevens is de regressiecorrelatie berekend en de regressielijn getekend (Fig. 3). Uit de berekeningen blijkt dat de methoden zeer significant met elkaar overeenkomen ( $P < 0,001$ ). De RYP vond in deze 23 monsters gemiddeld 2,25% organische koolstof en wij gemiddeld 2,27% organische koolstof. Uit deze gegevens blijkt dat een verbrandingstemperatuur van  $640^\circ\text{C}$  op de Coleman C-H analyzer een juist gekozen temperatuur is en dat de directe bepaling van organische koolstof zeer significant overeenkomt met de indirecte koolstofbepaling zoals die bij de RYP uitgevoerd wordt.

#### III. Analyse van anaerobe sedimenten

In het verleden werd op het bodemkundig laboratorium de natte oxidatiemethode voor de bepaling van organische stof toegepast. Nadeel van deze methode is dat in jonge ongeëreerde sedimenten oxydeerbare zwavelverbindingen (o.a.  $\text{FeS}_2$ ) een bepaalde hoeveelheid oxidatiemiddel verbruiken, waar-

door een hoger percentage organische koolstof berekend wordt, dan in werkelijkheid in de bodem aanwezig is. In 19 monsters uit een Inlaag tussen Kattendijke en Wemeldinge, een oud geëreerd terrein werd organische koolstof bepaald volgens de natte oxidatiemethode (zie bijlage III) en tevens werden deze monsters geanalyseerd volgens de droge verbrandingsmethode met behulp van de Coleman (Tabel VI). Van deze gegevens werd de regressiecorrelatie berekend en de regressielijn getekend (Fig. 4). Uit de resultaten blijkt dat er een zeer significante correlatie bestaat tussen de twee methoden ( $P < 0,001$ ). In 20 ongeëreerde monsters, afkomstig van het Schor ten noorden van de Stroodorpepolder werd eveneens organische koolstof volgens beide methoden bepaald (Tabel VII). Van deze gegevens is de regressiecorrelatie berekend en de regressielijn getekend (Fig. 5). Ook hier is een zeer significante correlatie tussen de beide methoden aangetoond ( $P < 0,001$ ). Het verband tussen de twee methoden is in geëreerde grond echter anders dan in ongeëreerde grond. De toets op evenwijdigheid wijst uit dat de richtingscoëfficiënten niet gelijk zijn ( $F = 17,34$ ,  $P < 0,001$ ). In Fig. 6 zien we bovendien dat de lijn van de ongeëreerde grond lager ligt dan die van de geëreerde grond. D.w.z. dat bij ongeëreerde grond de resultaten met de droge verbranding lager liggen dan met de natte oxidatiemethode, terwijl dit met geëreerde grond niet het geval is.

#### IV. Nauwkeurigheid duplobepalingen

Daarna werd een begin gemaakt met het analyseren van sediment- en gewasmonsters.

Van 58 sedimentmonsters is de student t toets voor gepaarde waarnemingen uitgevoerd, de resultaten zijn als volgt:  $\bar{a} = 0.9065$ ,  $\bar{b} = 0.9062$ ,  $t = 0.0394$ ,  $P > 0.05$  ns. Uit de resultaten blijkt dat de duplobepalingen niet significant verschillend van elkaar zijn.

Tevens werd van deze 58 sedimentmonsters het percentage verschil tussen de duplobepalingen berekend, waaruit tussen bepaalde grenzen het maximale toelaatbare verschil tussen de duplobepalingen als volgt werd vastgesteld: van 0.00% - 1.00% org. C: 15% van de gevonden waarde; van 1.00% - 2.00% org. C: 7% van de gevonden waarde en > 2.00% org. C: 5% van de gevonden waarde.



Ook werd organische koolstof bepaald in enige honderden gewasmonsters, van 45 monsters werd de student t toets voor gepaarde waarnemingen uitgevoerd, de resultaten zijn als volgt:  $\bar{a} = 28.27$ ,  $\bar{b} = 28.04$ ,  $t = 1,9954$ ,  $P > 0.05$  ns. Uit deze toets blijkt dat het verschil tussen de duplobepalingen in gewasmonsters niet significant afwijkend van elkaar zijn. Eveneens werd van deze 45 monsters het percentage verschil tussen de duplobepalingen berekend. Hieruit werd tussen bepaalde grenzen het maximale toelaatbare verschil als volgt vastgesteld. Tot nu toe zijn in alle gewasmonsters gehalten gevonden van meer dan 20% organische koolstof en waarvoor dan geldt het maximale toelaatbare verschil van 4% van de gevonden waarde. Het maximale toelaatbare verschil tussen de duplobepalingen wordt berekend van het gemiddelde.

#### V. Partikulair organische koolstof in plankton en zwevend materiaal (bijlage II)

Een plankton netmonster, genomen in het Grevelingenmeer in augustus 1977 en hoofdzakelijk bestaande uit diatomeeën (voornamelijk van het geslacht Chaetoceros), werd verkregen door ca. 200 liter water te filteren door een 63  $\mu\text{m}$  gaas. Op het lab werd het monster direkt afgefilterd via een glasvezelfilter nr 6 van S & S. Het residu werd gedroogd bij 70<sup>o</sup> C, waarin organische koolstof werd bepaald op dezelfde manier als dat in sediment en plantaardig materiaal gedaan is. De resultaten van dit experiment zijn: 16,2%, 15,8% en 16,3% org. C.

In het Brielse Meer werden een aantal watermonsters van de volgende diepten genomen: 0.25 m, 0.75 m, 1.50 m, 2.50 m, 4.00 m, 8.00 m en 12.00 m. De watermonsters bevatten hoofdzakelijk Microcystis aeruginosa en Aphanizomenon flos-aquae. De monsters werden afgefilterd over glasvezelfilters, die vooraf met ged. H<sub>2</sub>O gespoeld werden, daarna gedroogd en gewogen zijn. Na filtratie zijn de monsters gedroogd bij 70<sup>o</sup> C en weer gewogen. In het materiaal werd het percentage organische koolstof bepaald. Uit de resultaten blijkt dat het gehalte organische koolstof afneemt met de diepte (Fig. 7).

## VI. Samenvatting en conclusies

In het verleden werd organische koolstof in sediment bepaald volgens de natte oxidatiemethode, het nadeel hiervan was dat in ongeëtereerde sedimenten oxydeerbare zwavelverbindingen mee bepaald worden, waardoor een hoger gehalte organische koolstof berekend wordt dan in werkelijkheid in de bodem aanwezig is. Met behulp van de Coleman-C-H analyzer is geprobeerd partikulaire organische koolstof in sediment, plantaardig materiaal en zwevend materiaal in zeewater te bepalen. Allereerst zijn blankowaarden van een aantal soorten membraanfilters bepaald, hiervan bleek dat de Uniporefilters goed te gebruiken zijn en de best reproduceerbare getallen gaven. Wat betreft de glasvezelfilters zijn de filters nr. 6 van S & S goed te gebruiken. De blanco's van deze filters variëren tussen 0,1 en 0,2 mg organische koolstof.

Na analyse van drie organische verbindingen, die chloride- en zwavelverbindingen bevatten, werd gemiddeld 97,24% C teruggevonden. Uit enkele experimenten met acetanilide, waarin waterstof bepaald werd, werd gemiddeld 97% H teruggevonden.

Uit experimenten met zuivere  $\text{CaCO}_3$  bleek bij een verbrandingstemperatuur van  $640^\circ\text{C}$  geen  $\text{CO}_2$  afkomstig van  $\text{CaCO}_3$  mee bepaald te worden. Bij  $680^\circ\text{C}$  wordt ongeveer 1,2%, terwijl bij  $880^\circ\text{C}$  ongeveer 10% C afkomstig van  $\text{CaCO}_3$  meebepaald wordt. Bij de bepaling van organische koolstof mag de verbrandingstemperatuur dus niet hoger zijn dan  $640^\circ\text{C}$ .

23 monsters waarin door de RYP totaal koolstof en anorganische koolstof geanalyseerd werd en daaruit organische koolstof berekend, werden vergeleken met de directe organische koolstofbepaling met behulp van de Coleman C-H analyzer op het Delta Instituut.

Uit de resultaten werd berekend dat er een zeer significante correlatie tussen beide methoden bestaat ( $r = 0,9971$ ,  $P < 0,001$ ).

In een aantal geëtereerde en ongeëtereerde monsters werd organische koolstof bepaald door middel van de natte oxidatiemethode en met behulp van de Coleman C-H analyzer. Bij beide typen monsters is een grote correlatie tussen beide methoden ( $P < 0,001$ ). Het verband echter tussen de twee methoden is in geëtereerde grond anders dan in ongeëtereerde grond. In ongeëtereerde grond liggen de resultaten met de droge verbranding lager dan met de natte oxidatiemethode, terwijl dit met geëtereerde grond niet het geval is (Fig. 6).

De student t toets voor gepaarde waarnemingen is uitgevoerd van een aantal sediment- en gewasmonsters, uit de resultaten bleek zowel bij sediment als bij gewas dat de duplobepalingen niet significant verschillend van elkaar zijn ( $P > 0.05$  ns).

#### VII. Summary

The Coleman C-H analyzer was used to determine the particulate organic carbon content in sediment samples, suspended matter and plant material, all from saline localities. The determination of particulate organic carbon by means of the combustion method (Coleman C-H analyzer) was compared with the wet oxidation method of Kurmies. It is demonstrated that for samples containing sulphide substances, as occurs in various aquatic sediments, the Coleman analyzer only determines the organic carbon, while by the Kurmies method these sulphides are included. For calcereous soils it was verified that for temperatures of  $640^{\circ}$  C there was no loss of inorganically derived  $\text{CO}_2$  while the oxidation was optimal (97%).

#### VIII. Dankbetuiging

Dr. E.K. Duursma en Dr. P.H. Nienhuis corrigeerden het manuscript. Dr. A.G. Vlasblom en H.J. Blok gaven statistische adviezen. De auteurs danken hen hartelijk voor hun hulp.

#### IX. Literatuur

- Anonymous. Bedienungsanleitung - "Pulverisette- 5". BA-030876
- Anonymous, 1963. Publikatie van de Arbeidsinspectie. P. No 14.
- Anonymous, 1976. Operation directions Coleman Carbon Hydrogen Analyzer Model 33.
- Gross, M.G., 1971. Carbon determination. In: Procedures in sedimentary petrology, (ed. R.E. Carver) pp. 573-596. Wiley-Interscience, London.
- Hofstee, J. & H.J. Fien, 1971. Analysemethoden voor grond, gewas, water en bodemvocht, uitgegeven door de R.Y.P. Kampen, pag. 1-52.
- Kotsch, R.W., F.M. D'Itri and S.B. Upchurch, 1976. A direct method for measuring inorganic and organic carbon in recent sediments. J. of Sed. Petr. 46: 1026-1030.

Tabel I. Blankowaarden voor CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O met 3 waarden per verbrandingsbuis

	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> O
Buis 1	1.3	2.7
	0.2	2.7
	0.1	3.0
Buis 2	0.1	2.8
	0.0	3.0
	0.3	3.0
Buis 3	0.3	3.1
	0.2	2.3
	0.0	2.3

Blankowaarden voor CO<sub>2</sub> met steeds 1 waarde per verbrandingsbuis

	mg CO <sub>2</sub>
Buis 1	1.3
Buis 2	0.3
Buis 3	0.1
Buis 1	0.1
Buis 2	0.2
Buis 3	0.1

Tabel II. Blankowaarden van enkele soorten membraanfilters (25 mm  $\phi$ ) en van glasvezelfilters (50 mm  $\phi$ ).

Type	mg org. C.	Opmerkingen
Millipore type EG, 0,2 $\mu\text{m}$	9.3	Filters breken bij vouwen, voor het in- brengen in de verbrandingsbuis
	9.8	
	10.1	
	10.0	
	10.2	
Nucleopore, 0,2 $\mu\text{m}$	4.1	Filters zijn goed te vouwen
	3.8	
	3.9	
	3.9	
	4.0	
Sartorius membraan- filters, type SM 11307 0,2 $\mu\text{m}$	4.8	Filters breken bij het vouwen
	4.5	
	3.9	
	4.1	
	3.9	
Selectron, S & S type BA/1, 0,2 $\mu\text{m}$	4.2	Filters breken bij het vouwen
	3.8	
	4.2	
	3.9	
	2.9	
Glasvezelfilters, S & S, nr. 6	0.1	Filters zijn vrij groot voor inbrengen in de verbrandingsbuis, beter zou zijn filters van 25 mm $\phi$ .
	0.2	
	0.2	
	0.1	
Unipore, 0,2 $\mu\text{m}$  Batch 1	2.9	Filters zijn goed te vouwen
	2.7	
	2.7	
	2.8	

Vervolg Tabel II.

Type	mg org C.	Opmerkingen
	2.8	Gemiddelde batch 1 = 2,8 mg
	2.6	
	2.7	
Batch 2	2.7	
	2.8	
	3.0	Gemiddelde batch 2 = 2,8 mg

Tabel III. Percentage waterstof en percentage "recovery" van zuivere acetanilide, geanalyseerd bij een verbrandingstemperatuur van 850° C-920° C.

Verbinding	% H	% recovery
Acetanilide	6.9	103
	6.7	100
	6.4	95
	6.4	95
	6.7	100
	6.6	99
	6.2	93

Tabel IV. Percentage koolstof en percentage "recovery" van zuiver organische verbindingen, ingewogen organische verbinding varieerde van 2,5 mg - 26,5 mg, geanalyseerd bij een verbrandingstemperatuur van 600-640° C.

Verbinding	N	% C	% recovery
acetanilide	35	69,12	97,22
hexachloorbenzol	15	24,50	96,91
toluolsulfonyl- chloride	5	43,00	97,59
gemiddeld	55	-	97,24

N = aantal uitgevoerde analyses.

Alle verbindingen zijn geanalyseerd in kristalvorm (direkt uit de fles).

Tabel V. Percentage organische koolstof in grondmonsters geanalyseerd door het DIHO (direkt) en door de RYP (indirekt).

labnr.	% CaCO <sub>3</sub>	% org. C. DIHO	% org. C. RYP
78941	13.1	2.66	2.4
78942	9.70	1.31	1.2
78943	9.40	0.95	0.9
78944	13.1	2.15	2.2
78945	9.60	1.10	1.2
78946	9.65	0.85	0.9
80524	6.95	4.33	4.2
80526	3.40	1.05	1.2
80531	3.30	0.14	0.1
80534	6.15	2.99	2.7
80535	5.25	0.60	0.5
80536	14.2	7.41	7.3
80537	6.60	4.89	4.9
80540	12.4	3.82	3.7
80544	3.00	0.19	0.2
80554	7.50	1.91	1.9
80555	11.4	3.11	3.2
80556	12.0	3.02	2.9
80557	8.70	2.84	3.2
80558	6.95	2.68	2.8
80559	9.95	3.80	3.8
80563	2.45	0.34	0.3
80564	2.25	0.15	0.1



Tabel VI. Percentage organische koolstof, vergeleken zijn de natte oxidatie methode volgens Kurmies en de droge verbrandingsmethode met behulp van de Coleman C-H analyzer (geëereerd terrein)

labnr.	% org. C. vlg. Kurmies	% org. C. elementair
11849	7.9	8.2
11850	3.2	3.4
11853	2.7	2.7
11854	1.2	1.3
11860	6.5	6.8
11866	1.8	1.8
11879	6.1	6.6
11889	5.0	5.4
11892	11.1	12.1
11910	16.9	16.8
11913	4.5	4.0
11917	8.3	8.0
11926	5.4	5.8
11946	1.5	1.6
11970	0.6	0.7
12046	1.0	1.1
12126	1.6	1.8
12182	1.5	1.6
12205	6.0	5.1

Tabel VII. Percentage organische koolstof, vergeleken zijn de natte oxidatiemethode volgens Kurmies en de droge verbrandingsmethode met behulp van de Coleman C-H analyzer (ongeaëreerd terrein).

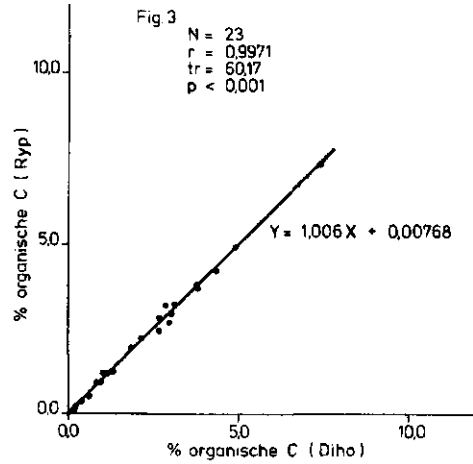
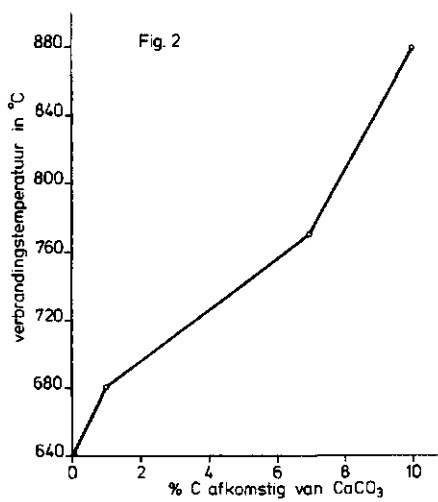
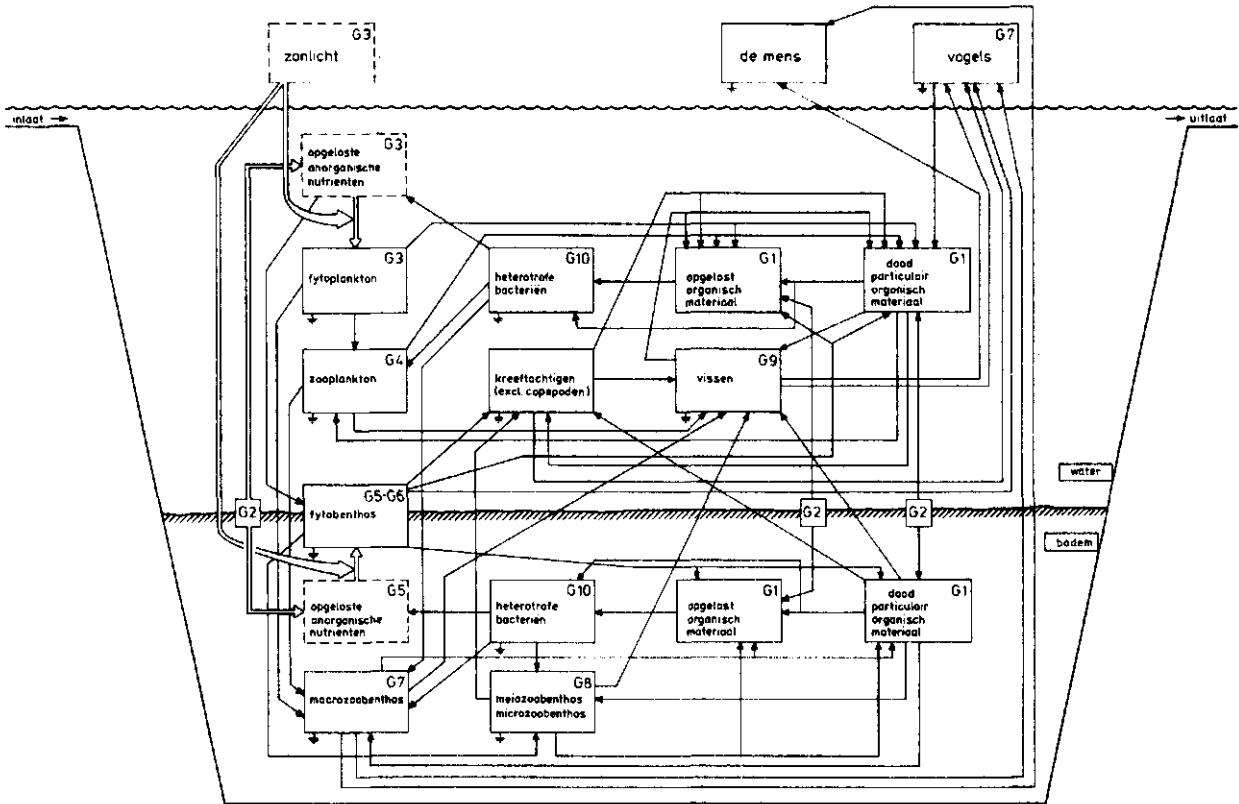
nr.	% org. C. vlg. Kurmies	% org. C. elementair
1	6.83	5.79
2	6.73	5.46
3	9.85	7.74
4	7.12	5.23
5	6.81	5.51
6	6.10	4.42
7	9.84	7.78
8	6.83	5.28
9	8.17	6.36
10	7.14	5.47
11	5.40	4.23
12	5.88	4.86
13	4.66	4.26
14	5.62	4.60
15	7.41	6.26
16	6.69	5.91
17	6.60	5.34
18	6.38	5.13
19	6.65	5.61
20	6.96	5.95

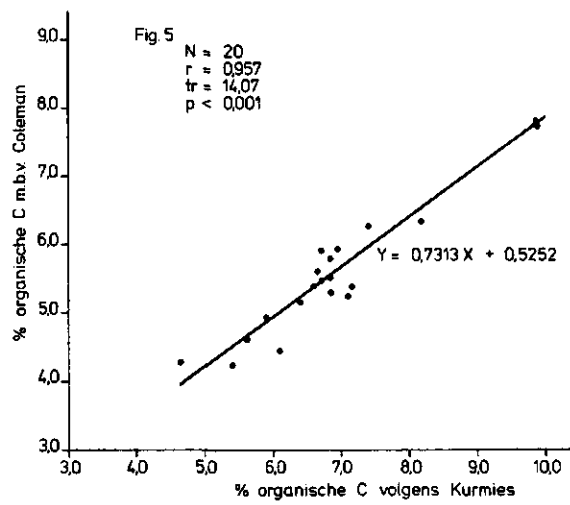
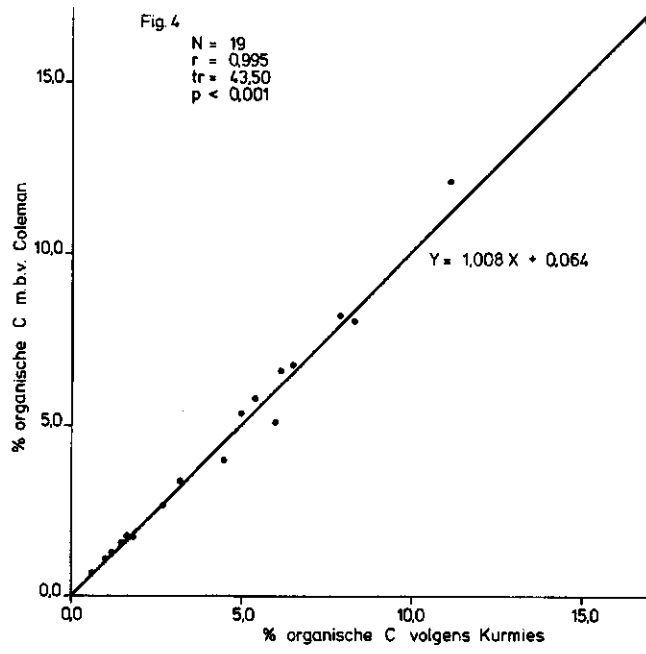
Legenda figuren

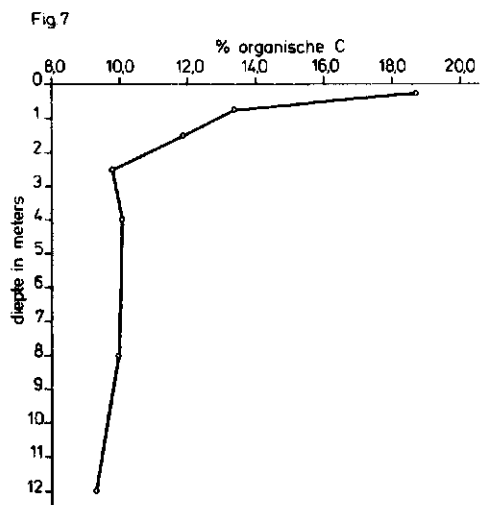
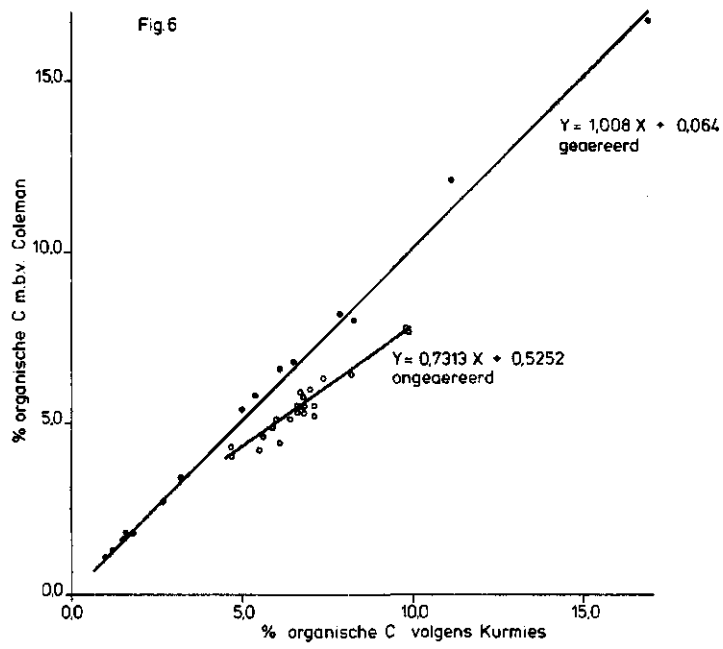
- Fig. 1. Koolstofkringloop in het Grevelingenmeer. In deze figuur is o.a. de rol die de partikulair organische koolstof in het Grevelingen-oecosysteem speelt weergegeven.
- Fig. 2. Bepaling van koolstof afkomstig van  $\text{CaCO}_3$  bij diverse verbrandingstemperaturen. De verbrandingstijd van de monsters bedroeg 6 minuten.
- Fig. 3. Regressielijn en regressiecorrelatie tussen twee methoden (direkt en indirekt) om organische koolstof te bepalen.
- Fig. 4. Regressielijn en regressiecorrelatie van aerobe sedimentmonsters, waarin partikulair organische koolstof is geanalyseerd met behulp van de Coleman C-H Analyzer en volgens de natte oxidatiemethode (Kurmies).
- Fig. 5. Regressielijn en regressiecorrelatie van anaerobe sedimentmonsters, waarin partikulair organische koolstof is geanalyseerd met behulp van de Coleman C-H Analyzer en volgens de natte oxidatiemethode (Kurmies).
- Fig. 6. Verband tussen aerobe en anaerobe sedimentmonsters, waarin partikulair organische koolstof is geanalyseerd met behulp van de Coleman C-H Analyzer en volgens de natte oxidatiemethode (Kurmies).
- Fig. 7. Partikulair organische koolstof geanalyseerd in zwevend materiaalmonsters afkomstig uit het Brielse Meer.
- Fig. 8. Coleman C-H Analyzer.
- Fig. 9. Schets verbrandingsbuis, gevuld met media.
- Fig. 10. "Flow" diagram van de zuurstof, die stroomt via het verbrandings- en absorptiesysteem.
- Fig. 11. Vulling absorptiebuisen
- 11a - "pretreat" buis
  - 11b - "scrub" buis
  - 11c -  $\text{H}_2\text{O}$  buis
  - 11d -  $\text{CO}_2$  buis

Fig. 1

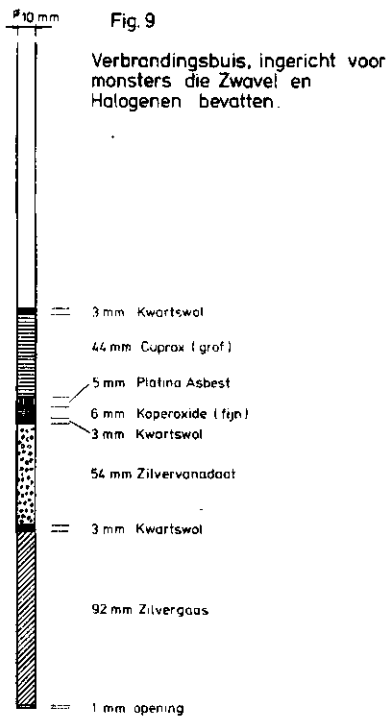
KOOLSTOFKRINGLOOP in het Grevelingenmeer











Vulling van de Absorptie buizen (schaal 1:2)

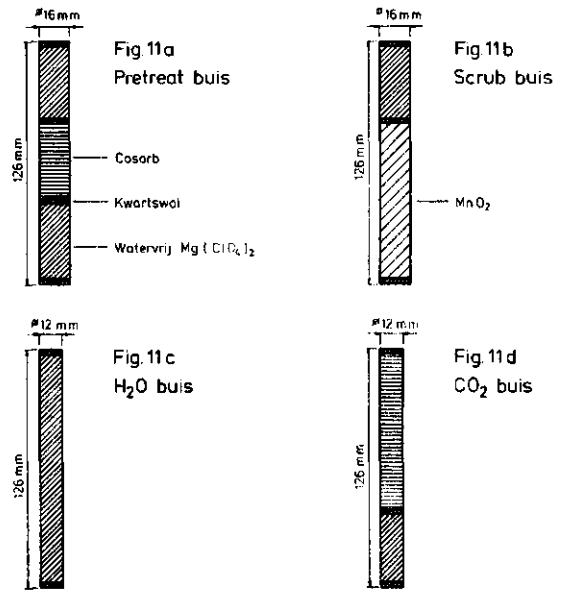
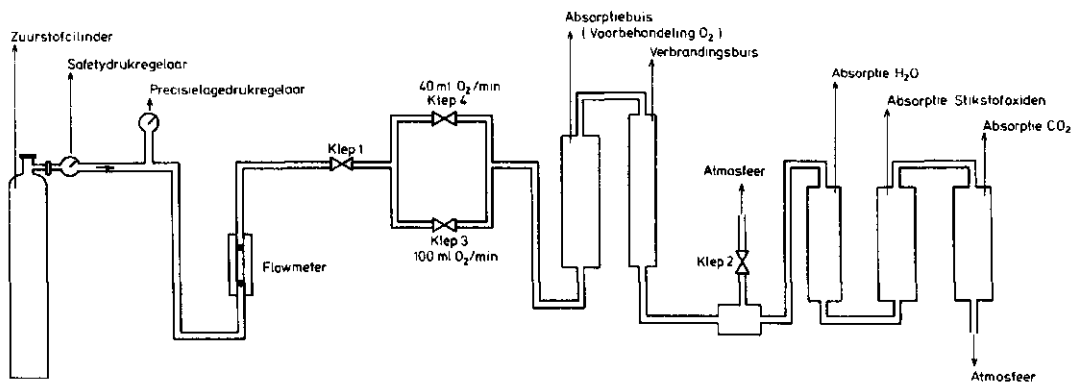


Fig 10

SCHEMATISCH DIAGRAM van de ZUURSTOF via het VERBRANDINGS - en ABSORPTIESYSTEEM.





Bijlage I. Omschrijving verbrandings- en absorptiesysteem van de Coleman C-H analyzer.

Verbrandingssysteem

Het verbrandingssysteem bestaat uit een verticaal geplaatste verbrandingsbuis en twee ovens, die gedurende iedere fase van de verbrandingscyclus motorisch bestuurd worden (Fig. 8).

De verbrandingscyclus is geheel geprogrammeerd en verloopt automatisch als het programma manueel in de startpositie is gebracht. Bovendien kan de laatste verbrandingsperiode verlengd worden van 1 tot 6 minuten door de "auxiliary timer" in te stellen. De "auxiliary timer" herhaald automatisch zijn functie, zodat deze niet bij iedere verbrandingscyclus opnieuw moet worden ingesteld.

Iedere gewenste fase van de verbrandingscyclus kan onderbroken worden door de knop "cycle delay" in de "on" positie te zetten. Het programma van de verbrandingscyclus wordt dan evenals de motors die de ovens besturen onderbroken.

De C-H analyzer continueert dus de fase, waarin de "cycle delay" is ingesteld. Bij uitschakelen van de "cycle delay" wordt het programma automatisch vervolgd op het punt waarop onderbroken werd.

De temperatuur van de ovens wordt ingesteld door de "furnace controls", die "upper" en "lower" genoemd zijn. Deze zijn instelbaar in 10 stappen voor iedere oven. De temperatuur van iedere oven is af te lezen op de temperatuurmeter en wel door de "couple selector" naar rechts te draaien voor de bovenste oventemperatuur en naar links te draaien voor de onderste oventemperatuur.

De verbrandingsbuis kan op diverse manieren met media gevuld worden. In ons geval is het aan te bevelen de buis met media te vullen, die kwantitatief zwavel en halogenen uit de verbrandingsgassen binden, omdat de sediment- en gewasmonsters die wij onderzoeken chloride bevatten. De media en de functie van de media in de verbrandingsbuis zien er dan van beneden naar boven als volgt uit (Fig. 9):

zilvergaas: 425  $\mu$ m, lengte 92 mm. Het zilvergaas absorbeert de halogenen; ieder element vormt een aparte kleur op het zilvergaas. Zilverchloride, in ons geval het meest belangrijk is grijs.

kwartswol - de functie van de kwartswol is om andere media van het zilvergaas gescheiden te houden.

zilvervanadaat - het zilvervanadaat reageert met zwavel en de halo-

genen en vormt complexe zouten. Gasvormige en zwaveloxiden, die de contact-massa van zilvervanadaat passeren worden geïsoleerd uit de gasstroom en kwantitatief gebonden door het zilvervanadaat. De kleur van het zilvervanadaat verandert bij aanwezigheid van zwavelverbindingen van donker olijfgroen naar helder geel. In warme toestand is dit het best waar te nemen, bij kamertemperatuur is de kleurverandering onduidelijk.

koperoxide - fijnkorrelig, fungeert in hete toestand als oxidatiemiddel om gasvormige producten volledig te dissociëren voordat ze de verbrandingsbuis verlaten.

platina asbest - dient als katalysator van methaan, dat gevormd is tijdens de ontleding van lange ketens van organische verbindingen.

koperoxide - grofkorrelig, vervult dezelfde functie als het fijnkorrelige koperoxide.

Het vullen van de verbrandingsbuis met de diverse media moet zorgvuldig gebeuren. Belangrijk is dat onder het zilvergasaas slechts 1 mm ruimte zit. Bij grotere ruimte onder het zilvergasaas condenseert het waterstof en blijft op de wand van de verbrandingsbuis zitten. Bij de bepaling van waterstof resulteert dit in te lage waarnemingen.

#### Absorptiesysteem

Het absorptiesysteem van de Coleman C-H analyzer bestaat uit 4 absorptiebuisen, die allen absorptiemedia bevatten, en een gesloten systeem vormen vanaf de zuurstofcilinder samen met de verbrandingsbuis. Een schematisch "flow" diagram van de zuurstof is in Fig. 10 weergegeven, de werking is als volgt: na het apparaat in de startpositie ingesteld te hebben volgt de "purge"-fase Klep 1, 2 en 3 openen, de zuurstof die eventueel water en CO<sub>2</sub> bevat ontwijken via klep 2, indien deze niet in de voorbehandelingsbuis worden gebonden.

In de voorverwarmingsfase worden klep 1 en klep 3 gesloten, klep 2 wordt geopend naar het absorptiesysteem. In de eerste verbrandingsfase worden klep 1 en klep 4 geopend, ongeveer 40 ml zuurstof per minuut wordt dan doorgevoerd.

In de laatste verbrandingsfase wordt klep 3 geopend, terwijl dan 100 ml zuurstof per minuut doorgevoerd wordt. In de "stand by" fase wordt klep 2

geopend naar de atmosfeer, zodat op die manier nooit  $\text{CO}_2$  en water uit de atmosfeer in het systeem kunnen komen

De vier absorptiebuisen zijn als volgt gevuld:

"Pretreat"buis (Fig. 11a)

De diverse media in de absorptiebuisen zijn altijd gescheiden door kwartswol, zodat vermenging van de media voorkomen wordt. Op de bodem en de top van de absorptiebuisen is eveneens een propje kwartswol aangebracht.

De voorbehandelingbuis is eerst gevuld met 1/3 deel watervrij magnesiumperchloraat, daarna 1/3 deel cosorb(x) en dan weer 1/3 deel watervrij magnesiumperchloraat. De sporen  $\text{CO}_2$  en water die in de zuurstof aanwezig zijn worden hier gebonden.

de "scrub" absorptiebuis (Fig. 11b)

De buis moet gevuld worden met 3/4 deel mangaandioxide en 1/4 deel watervrij magnesiumperchloraat. In deze buis worden door de contactmassa mangaandioxide de oxiden van zwavel en stikstof kwantitatief gebonden.

de  $\text{H}_2\text{O}$  absorptiebuis (Fig. 11c)

Deze buis is geheel gevuld met watervrij magnesiumperchloraat, dat kwantitatief waterdamp van de verbrandingsproducten en de zuurstof bindt.

de  $\text{CO}_2$  absorptiebuis (Fig. 11d)

Deze buis is gevuld voor 1/4 deel met watervrij magnesiumperchloraat, en voor 3/4 deel met cosorb. De cosorb absorbeert kwantitatief  $\text{CO}_2$  uit de verbrandingsgassen.

---

x cosorb = absorptiemiddel, handelsnaam van Coleman.

## Bijlage II

Bepaling van partikulaire organische koolstof in sedimentmonsters, plantaardig materiaal en zwevend organisch materiaal in zeewater.

**Principe:** Het materiaal wordt verbrand in een zuurstofstroom. Water en CO<sub>2</sub> worden geabsorbeerd in voorafgewogen absorptiebuizen, die na de verbranding van het materiaal weer gewogen worden. Uit de gewichtsvermeerdering van de absorptiebuizen kan de hoeveelheid waterstof en koolstof berekend worden.

**Apparatuur:** Coleman Carbon Hydrogen Analyzer, model 33

Zuurstofbattery

Planeetkogelmolen, "Pulverisette-5"

Filtreeropstelling, geschikt voor filters met een diameter van 25 mm.

**Chemicaliën:** Acetanilide, Merck art. 11

Magnesiumperchloraat, Merck art. 5875

Koperoxide, Merck art. 2767

Koperoxide, fijn, Coleman art. 29-140

Cosorb, Coleman art. 33-140

Zilvervanadaat, Coleman art. 33-130

Mangaandioxide, Coleman art. 33-110

Platina asbest, Merck art. 807358

Zilvergaas, Coleman art. Cp 04234

Quarz wol, Coleman art. 33-120

Aluminium verbrandingsschuitjes, Perkin-Elmer art. C 029-410

**Uitvoering:** Voor de bepaling van partikulaire organische koolstof in grond- en gewasmonsters is het noodzakelijk, dat het te analyseren materiaal zeer fijn en goed homogeen is. De voorgemalen grond- en gewasmonsters worden daarom daarna gemalen in een zogenaamde planeetkogelmolen. ("Pulverisette-5").

De maaltijd van grond in de planeetkogelmolen is ca. 2½ minuut. De maaltijd van gewas is afhankelijk van het materiaal, ligt tussen de 2½ en 5 minuten. In beide gevallen geldt, dat de "rotation" op stand 9-10 moet zijn ingesteld.

Zet de netspanning van de Coleman C-H analyzer aan door de knop "line switch" op "on" te plaatsen. Stel beide verbrandingsovens in op stand 2. Controleer met de "couple selector" of de temperatuur van de ovens ongeveer 600° C is. Regel de zuurstofdruk af op 10 psi. De druk is af te lezen op de "panel pressure gauge". Bij het begin van een aantal analyses dienen eerst drie blanco's bepaald te worden. Plaats een verbrandingsbuis, zonder monster, in de houder en stel de "combustion cycle" in op de start positie. Het programma wordt daarna automatisch afgewerkt. Regel in de "purge fase" de zuurstofflow af, deze wordt ingesteld op 100 ml per minuut met behulp van de "sweep control". Na de blanco's wordt het koolstofgehalte van een standaard bepaald, bijvoorbeeld acetanilide.

Is de "recovery" goed (meer dan 95%) dan kan aan de monsters begonnen worden.

De hoeveelheid monster dat afgewogen dient te worden is afhankelijk van het koolstofgehalte. Voor een goede representatieve bepaling moet 4 tot 5 mg CO<sub>2</sub> in de absorptiebuis geabsorbeerd worden.

Weeg de grond- en gewasmonsters af in een aluminiumverbrandings-schuitje, breng schuitje en monster in de verbrandingsbuis, bedek het monster met koperoxide. Weeg de CO<sub>2</sub> absorptiebuis, stel daarna de "combustion cycle" in de start positie. Weeg na afloop van de verbrandingscyclus weer de CO<sub>2</sub> absorptiebuis en bereken het koolstofgehalte. Voor de bepaling van partikulaire organische koolstof in zeewater, moet afhankelijk van de hoeveelheid zwevend materiaal het zeewater afgefiltreerd worden over een voorafgewogen glasvezelfilter, S & S nr 6,25 mm, (de hoeveelheid afgefiltreerd zeewater meten).

Het filter met materiaal wordt bij 70° C gedroogd tot konstant gewicht, daarna gewogen. Het gehalte aan koolstof wordt op dezelfde manier geanalyseerd als grond- en gewasmonsters.

Berekening partikulair organische koolstof in grond- en gewasmonsters:

$$\frac{(\text{mg CO}_2 - \text{blanko}) \times 0,2729 \times 100\%}{\text{mg materiaal}} = \% \text{ org. koolstof}$$

Berekening partikulair organische koolstof in zwevend materiaal:

$$\frac{(\text{mg CO}_2 - \text{blankofilter}) \times 0,2729 \times 100\%}{\text{mg materiaal op filter}} = \% \text{ org. koolstof}$$

$$\frac{\% \text{ org. koolstof} \times \text{mg sediment per 1000 ml zeewater}}{100} =$$

mg partikulair organische koolstof per 1 liter zeewater.

Maximaal toelaatbaar verschil tussen de duplobepalingen bij sediment:

Van 0.00% - 1.00% org. C	:	15%	van de gevonden waarde
Van 1.00% - 2.00% org. C	:	7%	" " " "
Meer dan 2.00% org. C	:	5%	" " " "

Maximaal toelaatbaar verschil tussen de duplobepalingen bij gewasmonsters:

Voor alle gehalten: 4% van de gevonden waarde.

- Opmerkingen:
- De absorptiebuisen en de chemicaliën moeten als ze niet gebruikt worden in de exsiccator bewaard worden.
  - De filters, die gebruikt zijn voor het affiltreren van zeewater moeten elk afzonderlijk in een petrischaal voorzien van een labnummer gedroogd en bewaard worden.
  - Geen enkel monster behoeft met zoutzuur behandeld te zijn.
  - Nadat de cosorb in de CO<sub>2</sub> absorptiebuis voor de helft verkleurd is, moet er verse cosorb in de buis gedaan worden.
  - De verbrandingstemperatuur mag niet hoger dan 640° C zijn tijdens de analyse.
  - Voor het vullen van de verbrandings- en absorptiebuisen zie resp. Fig. 9 en Fig. 11. (Intern rapport 1978-5).

Bijlage III.

Humus(titrimetrisch) met behulp van radiometeropstelling

Principe: De grond wordt geoxideerd met een zwavelzuurdichromaatoplossing. De overmaat kaliumdichromaat wordt potentiometrisch teruggetitreerd met Mohr's zout.

Apparatuur: Radiometeropstelling: pH meter, titrator, autoburet.  
Terugvloeikoelers 50 cm, NS 29/32  
Erlenmeyers 100 ml, NS 29/32  
Platinaelektroden

Reagentia: 1) Zwavelzuurdichromaatoplossing 26,0 gram kaliumdichromaat en 1100 ml gec. zwavelzuur toevoegen aan ca. 750 ml ged.  $H_2O$ . Aanvullen tot 2.0 liter met ged.  $H_2O$ .  
2) Mohr's zout 0.2000 N.  
158,0 gram ferroammoniumsulfaat afwegen, voeg toe ca. 1600 ml ged.  $H_2O$  en 40 ml gec.  $H_2SO_4$ . Los op en vul aan tot 2.0 liter met ged.  $H_2O$ .  
3) Kaliumdichromaat 0,2500 N.  
Weeg nauwkeurig af 12,2582 gram  $K_2Cr_2O_7$  (vooraf gedroogd bij  $170^\circ C$ ). Los op in en vul aan met ged.  $H_2O$  tot 1000 ml.

Uitvoering: Weeg af 300 mg stoofdroge grond (minder grond inwegen bij een humusgehalte van meer dan 7.5%). Voeg toe m.b.v. citopipet 20 ml van 1. Sluit erlenmeyer aan op terugvloeikoeler, daarna 30 min koken. Koeler daarna uitspoelen met ged.  $H_2O$  en de monsters voor titreren af laten koelen. Titreer m.b.v. de radiometeropstelling. Ingesteld equivalentiepunt  $+250$  mV.  
Als de titratie beeindigd is de keuzeschakelaar van de autoburet op "refill" en de ml Mohr's zout noteren.

Berekening: Titer Mohr's zout = T  
ml titratie blanco = a  
ml titratie bepaling = b  

---

ml verbruik  $K_2Cr_2O_7$  = c

