

DE ANALYSE VAN OPGELOST SULFAAT IN ZOUTE
EN BRAKKE WATEREN MET BEHULP VAN EEN
AUTOMATISCH ANALYSE-SYSTEEM

door

A.G.A. Merks & J.J. Sinke



Delta Instituut voor Hydrobiologisch Onderzoek
Vierstraat 28 4401 EA Yerseke

Rapporten en Verslagen nr. 1979-8

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 Methodes	2
III. Testresultaten	3
IV. Samenvatting-Summary	4
V. Dankbetuiging	4
VI. Literatuur	5
Tabellen	6
Figuren	9
Bijlage	10

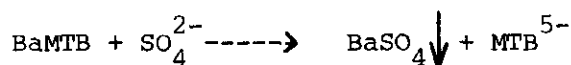
I. Inleiding:

Bij het onderzoek van vele brakke wateren in het Delta-gebied is voorheen het gehalte aan sulfaat gemeten door middel van de klassieke gravimetrische methode (NNI, 1968). Deze methode is tamelijk tijdrovend en is tevens voor het vaststellen van minimale verschillen in sulfaatgehalte niet erg betrouwbaar. Een ander bezwaar is de grote benodigde hoeveelheid monster, 50-100ml per bepaling. Dit nadeel geldt vooral bij het onderzoek van interstitieel water van sedimenten. Een methode die kleine volumina toelaat berust op de vorming bariumsulfaat neerslag in een glycerol-ethanol oplossing als stabilisator, waarna met een colorimeter de absorbtie van de oplossing gemeten wordt. Hoewel deze methode (Golterman, 1969) goed bruikbaar bleek voor monsters welke onderling weinig verschillen in matrix, was ze niet of nauwelijks voldoende accuraat toepasbaar voor watermonsters welke wel grote matrixvariaties vertonen. Dit is het geval in diverse brakke binnenwateren en het in behandeling te nemen monstervolume is sterk afhankelijk van het te meten gehalte aan sulfaat. Door de zeer grote variaties van het sulfaatgehalte zijn meerdere bepalingen noodzakelijk om het niveau van het te verwachten gehalte te bepalen waarna pas de eigenlijke bepaling kan worden uitgevoerd. Ook bij monsters van interstitieel water kunnen grote variaties optreden.

Het laboratorium van de Deltadienst RWS te Middelburg gebruikt een indirecte spektrofotometrische bepaling en hoewel als manuele methodiek goed bruikbaar, is moeilijk te voldoen aan de voorwaarde voor automatisering welke het Delta Instituut zich stelde.

Middels kontakten met het RID te Leidschendam kon de hand worden gelegd op een methodiek voor de analyse van sulfaat, zoals eerder beschreven door Technicon (Anonymus, 1977) voor water en afvalwater, en verder uitgewerkt door het laboratorium van het RID voor water in het algemeen ('t Hart, in druk).

De toepasbaarheid van deze bepaling in brakke en zoute watermonsters werd door het Delta Instituut getest. De methode berust op het vrijkomen van methyl-thymol-blauw (MTB) uit het barium-methyl-thymol-blauw-complex (BaMTB) volgens de reactie:



waarna dit MTB fotometrisch kan worden gemeten bij 460nm. Vele kationen storen de bepaling en daarom wordt het monster eerst door een kationenwisselaar geleid.

II. Materiaal en Methodes:

De voor deze automatische sulfaatbepaling noodzakelijke analyse-eenheid werd in eigen beheer samengesteld, iets wat financiële voordelen heeft. Het flowschema van deze sulfaatbepaling is in feite eenvoudig (Anonymus, 1977) en voor een Technicon (AA II) uitrusting zijn geen speciale voorzieningen nodig. Tijdens het onderzoek bleek een selectie naar kwaliteit van de glazen onderdelen onmisbaar, omdat een goede kwaliteit van grote invloed bleek op het eindresultaat. Wat de reagentia betreft kon exact het voorschrift van 't Hart (in druk) worden gevolgd. Deze geeft aan, op basis van een vergelijkend onderzoek, dat uitsluitend het reagens MTB van de firma Koch-Light (no. 6383h) in aanmerking komt. Wij hebben op grond hiervan slechts met dit fabrikaat gewerkt. Voor de vulling van de kationenwisselaar is gewerkt met Dowex, zowel als met Amberlite, van gelijke werking. In gebruik is genomen Dowex 50 W X8 (20-50 mesh).

De bepaling dient te worden uitgevoerd in gefiltreerd water, terwijl een verdunning noodzakelijk is om het meetbereik beneden 50 mg.l^{-1} te brengen. Boven dit gehalte gaat de ijklijn over in een S-vormige kromme en blijkt niet geheel reproduceerbaar. Een standaard verdunning van 1:100 blijkt voor de meest voorkomende zeewatermonsters voldoende te zijn. Mede gezien de hoge concentratie van aanwezige kationen is grote aandacht nodig voor de kwaliteitsbewaking van de ionenwisselaar. Hierover geeft het voorschrift van 't Hart (in druk) instructies.

In tegenstelling tot wat 't Hart (in druk) stelt, verdient het aanbeveling de monster/wasverhouding van de auto-analyser AA II te stellen op 30 hr^{-1} 6:1. (Anonymus 1977). Op deze wijze worden betere pieken op de recorder verkregen.

III. Testresultaten:

Enkele testseries zijn uitgevoerd om na te gaan in hoeverre de meting van sulfaat op de AA II lineair is. Reeds bij een gehalte van ongeveer 40-60 mg SO₄²⁻.l⁻¹ blijkt de ijklijn te gaan afbuigen (Fig. 1A). Op grond hiervan werd besloten de bovengrens van de bepaling te stellen op 50mg.l⁻¹. Een identieke bepaling met een andere ionenwisselaar gaf eenzelfde beeld, zodat wat dit punt betreft het voorschrift van 't Hart gevolgd kon worden (Fig. 1B).

Een volgende stap was de analyse van sulfaat in een reeks standaardoplossingen in demin-water. De gehalten van deze oplossingen lagen tussen 0 en 50 mg.l⁻¹ SO₄²⁻. Alle metingen werden uitgevoerd in drievoud met als blanco demin-water. De resultaten van deze analyses zijn vermeld in Tabel I. Uit de verkregen resultaten werd een regressielijn berekend waarvan de vergelijking luidt: $y = 1,56x - 2,63$. Deze lijn is weergegeven in Fig. 2A.

Aan een reeks monsters van het Grevelingenmeer werden daarna een serie identieke sulfaatstandaarden toegevoegd en opnieuw de sulfaatanalyse uitgevoerd. Gezien het hoge sulfaatgehalte van het Grevelingenmeer werd dit eerst 100x verdund, waarna de standaardoplossingen werden toegevoegd. De bepaling van sulfaat werd uitgevoerd op dezelfde wijze als bij de standaardreeks in demin-water. Er werd tegelijkertijd een sulfaatbepaling gedaan in het water van het Grevelingenmeer (verdunding 100x). Deze bepaling gaf een aflezing van 33,9 schaaldelen gemiddeld (ongeveer 22 mg.l⁻¹) en deze blanco-waarde werd in mindering gebracht op alle voor de standaarden gevonden waarden. Vervolgens werd een tweede regressielijn berekend, waarvan de vergelijking luidt: $y = 1,47x - 0,15$. De gegevens zijn vermeld in Tabel II, terwijl de lijn is weergegeven in Fig. 2B. Er werd een correlatie-berekening uitgevoerd voor beide lijnen en hieruit bleek dat beide lijnen volkomen evenwijdig en significant gelijk zijn.

Gedurende de grotere series bepalingen werden enkele praktische zaken opgemerkt: De coils en koppelstukken van de analyse-eenheid moeten van zeer goede kwaliteit zijn om de analyse-gang niet ongunstig te beïnvloeden, terwijl de monster/wasverhouding zeer exact aan de behoeften van deze analyse moet worden aangepast, hetgeen in ons geval slechts mogelijk bleek met een CAM met variabele instelmogelijkheden.

Tijdens de halfjaarlijkse ringanalyse van begin mei 1979 werd de gelegenheid aangegrepen deze nieuwe methode te vergelijken met een wat langer gebruikte bepaling. Daarvoor werd gekozen de analyse-techniek zoals in gebruik bij de

Deltadienst RWS te Middelburg (Deltadienst RWS). De resultaten van dit vergelijkend onderzoek zijn vermeld in Tabel III. De bepaling werd uitgevoerd in een drietal series van drie of vier monsters met onbekende SO_4^{2-} gehalten. Deze monsters werden bereid door het RIZA te Lelystad. Uit de tabel blijkt een redelijke overeenkomst tussen beide totaal verschillende analysetechnieken.

IV. Samenvatting-Summary:

Beschreven wordt een voor brak en zout water aangepaste automatische analyse van sulfaat, zoals toegepast en beschreven is door 't Hart (in druk) voor zoet water en afvalwater. Een groot voordeel van de analyse is naast de automatisering, de kleine benodigde hoeveelheid monster van ongeveer 5ml.

A fully automatic analysis of sulphate of 't Hart (in press) was tested for saline and brackish waters. The method was calibrated for natural samples of the Delta area of the Netherlands. An advantage is the small sample volume required for this method.

V. Dankbetuiging:

De heer M.J. 't Hart (RID) stelde reeds in een zeer vroeg stadium zijn concept rapport beschikbaar voor ons onderzoek naar de bruikbaarheid van de beschreven bepaling in zee- en brakwater.

Ing. W. Schreurs (RWS) was uiterst bereidwillig in het meewerken aan vergelijkende onderzoekingen en het beschikbaar stellen van de analysevoorschriften van RWS. Dr. A.G. Vlasblom gaf statistische adviezen. Dr. E.K. Duursma las het manuscript kritisch door.

VI. Literatuur:

- Anonymus, 1977 Technicon Industrial Method No. 118-71 W/B.
Deltadienst RWS Sulfaat in poriënwater, samengesteld door Laborato-
 rium Deltadienst te Middelburg.
- Golterman, H.L., R.S. Clymo, M.A.M. Ohnstad, 1969. .
 Methods for Physical and Chemical Analysis of Fresh
 Waters. IBP Handbook no. 8. First edition. p. 82
 Oxford, Blackwell.
- 't Hart, M.J. Bepaling van sulfaationen met een auto-analyser RID,
 in druk.
- NNI, 1968. Methoden voor Fysisch en chemisch onderzoek van
 drinkwater, Nederlands Normalisatie Instituut, 1968,
 IV+5.

Overzicht tabellen

- Tabel I. Meting van een reeks sulfaat-standaardoplossingen in demin-water, gemeten op Technicon AA II.
- Tabel II. Meting van een reeks sulfaatstandaardoplossingen toegevoegd aan 100x verdund water van het Grevelingenmeer.
- Tabel III. Sulfaatgehalten gemeten bij een vergelijkend onderzoek tussen de besproken methode en een spectrofotometrische bepaling zoals uitgevoerd door de Deltadienst RWS.

Tabel I: Meting van een reeks sulfaat-standaardoplossingen in demin-water, gemeten op Technicon AA II

Berekende hoeveelheid SO ₄ in mg.l ⁻¹	aflezing AA II			aflezing AA II gemiddelde a-b-c
	a	b	c	
5	3,8	3,5	4,0	3,8
7,5	8,1	8,5	8,5	8,4
10	12,6	12,8	12,6	12,7
12,5	17,0	17,7	17,5	17,4
15	21,5	21,5	21,6	21,5
17,5	25,5	25,5	25,7	25,6
20	28,9	29,0	28,9	28,9
22,5	32,7	32,7	33,0	32,8
25	36,1	37,0	36,8	36,6
30	44,4	44,1	44,3	44,3
35	52,4	52,4	52,5	52,4
40	60,3	60,5	60,6	60,5
45	67,5	67,5	67,5	67,5
50	73,8	74,6	74,0	74,1

Tabel II: Meting van een reeks sulfaatstandaardoplossingen toegevoegd aan 100x verdund water van het Grevelingenmeer.

Berekende hoeveelheid SO ₄ in mg.l ⁻¹ (toegevoegd)	Aflezing AA II bruto, incl. Grevelingenwater			Aflezing AA II netto, zonder Grevelingenwater			idem gemiddeld
5	40,7	41,1	40,8	6,8	7,2	6,9	7,0
7,5	44,7	45,0	44,8	10,8	11,1	10,9	10,9
10	48,7	48,5	48,4	14,8	14,6	14,5	14,6
12,5	52,1	52,2	52,0	18,2	18,3	18,1	18,2
15	56,0	56,0	55,9	22,1	22,1	22,0	22,1
17,5	59,5	60,3	60,2	25,6	26,4	26,3	26,1
20	62,8	63,7	63,5	28,9	29,8	29,6	29,4
25	70,2	70,2	70,2	36,3	36,3	36,3	36,3
Grevelingen 1:100	33,9	33,5	34,2				33,9

Tabel III: Sulfaatgehalten gemeten bij een vergelijkend onderzoek tussen de besproken methode en een spectrofotometrische bepaling zoals uitgevoerd door de Deltadienst RWS.

Monster- nummer	Aantal mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$ zoals gemeten door	
	DIHO	RWS
1	131	123
3	130	119
5	128	113
7	123	117
<hr/>		
gemiddelde	128	118
2	40	50
6	43	53
10	43	45
<hr/>		
gemiddelde	42	49
4	70	77
8	70	75
9	69	77
<hr/>		
gemiddelde	70	76

Legenda figuren:

Fig. 1A: de bepaling van sulfaat volgens voorschrift met Amberlite als ionenwisselaar.

Fig. 1B: bepaling van sulfaat op een AA II met Dowex 50 W X 8 als ionenwisselaar.

Fig. 2A: IJkreeks sulfaatstandaarden opgelost in demin-water.

Fig. 2B: IJkreeks sulfaatstandaarden opgelost in Grevelingenwater.

Fig. 3: Flowschema voor de analyse-eenheid voor de bepaling van sulfaat.

Fig.1

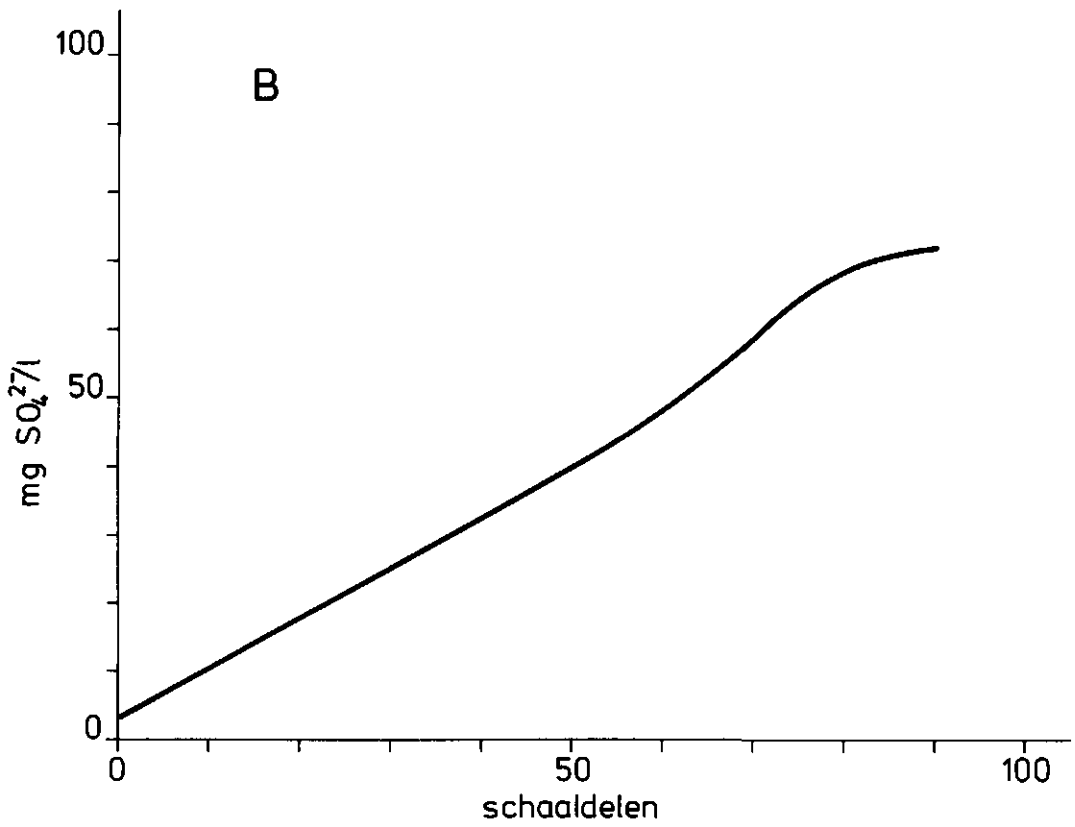
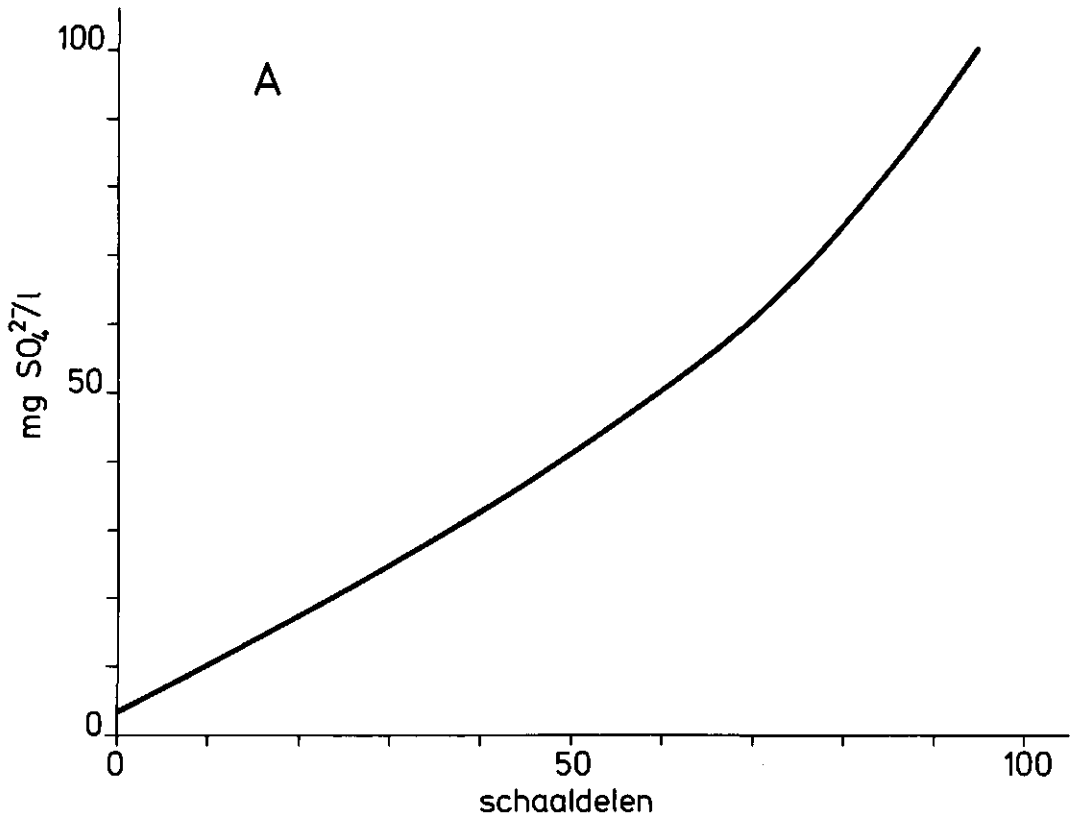


Fig.2

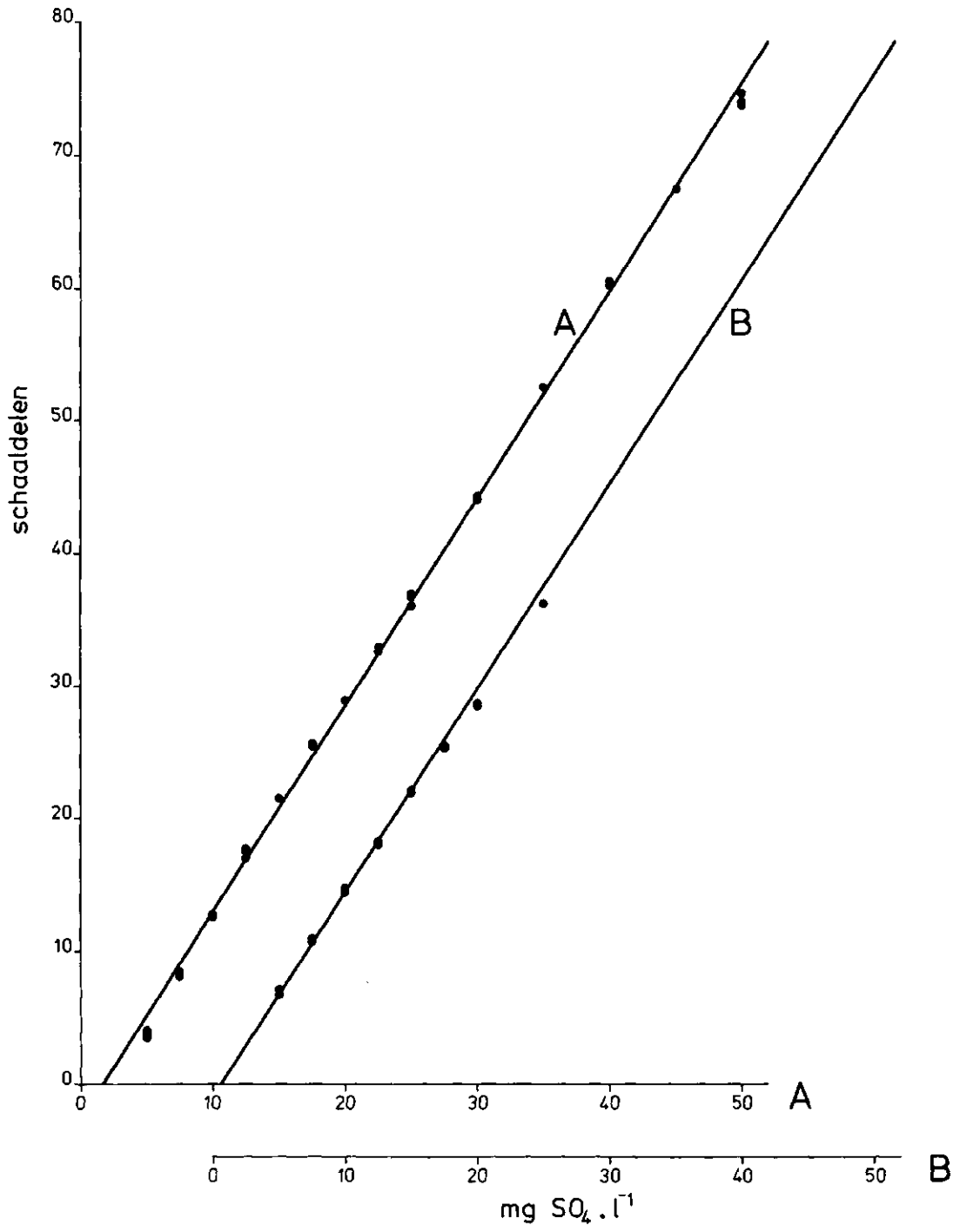
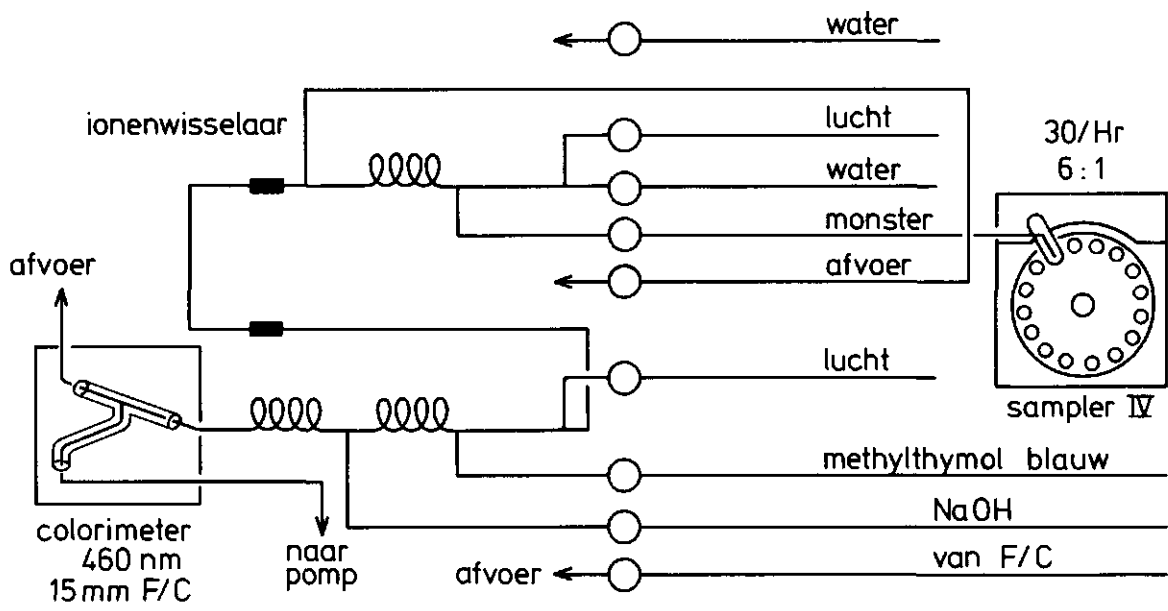


Fig.3



Bijlage: 1

Voorschrift no. 40

Chem. laboratorium

De analyse van sulfaat met behulp van een Auto-Analyser AA II.

Principe: De colorimetrische bepaling berust op het vrijkomen van methylthymolblauw (MTB) uit het barium-methyl-thymolblauw-complex. Het ontstane MTB wordt gedetecteerd bij 460nm. Om storingen van kationen als Ca en Mg te voorkomen wordt het monster eerst door een kationen wisselaar geleid.

Monster: Ga uit van een gefiltreerd watermonster dat niet meer dan 50 mg.l^{-1} SO_4 bevat. Verdun zonodig met demin.

Apparatuur: Een automatisch analysesysteem b.v. Technicon AA II met een analyse-eenheid voor sulfaat volgens schema 1 (Fig. 3).

- Reagentia:**
1. Ionenwisselaar Dowex 50 W X8 (20-50 mesh)
 2. Bariumchloride: los op 1,526g $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in water en vul aan in maatkolf tot exact 1000ml.
 3. Methylthymolblauw: los 175mg methyl-thymolblauw op in water. (MTB van Koch-Light no.6383h). Pipeteer 40ml bariumchloride (oplossing 2) bij de opgeloste indicator, voeg toe 8ml 0,5 molair HCl en vul met water aan tot 100ml. Verdun hierna met ethanol 96% tot exact 500ml.
 4. Natriumhydroxide-oplossing: los op 7,2g NaOH in water en vul aan tot 1000ml.
 5. EDTA-buffer-oplossing: los op 6,75g NH_4Cl in water en voeg toe 57ml NH_4OH conc. Verdun tot 1000ml en voeg dan 40g $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ toe.
 6. Standaard sulfaat oplossing: los op 1,479g waterrijke Na_2SO_4 in water en vul aan tot exact 1000ml. 1ml bevat 1. mg SO_4 .
 7. Waswater: voeg toe aan 1000ml demin-water 1ml Brij-35.

Uitvoering: Plaats de monsters in de sample-tray en neem een aantal standaarden per serie mee. Analyseer de monsters via het automatisch systeem en lees gemeten waarden af op recorder. Let op dat bij het starten van de analyse direct de reagentia worden aangesloten en dat niet zoals bij ander analyses het systeem eerst enige tijd draait op alleen demin-water.

Spoel aan het einde van de serie de ionenwisselaar door met 0,2 molair HCl om deze te regenereren.

Was daarna het geheel systeem door met de EDTA-buffer(reagens-5) gedurende 10 minuten en daarna nog eens met water gedurende 15 minuten.

Gebruikte standaard b.v. 4ml standaardreagens-6 aanvullen tot exact 100ml; dit bevat $40\text{mg SO}_4 \cdot \text{l}^{-1}$.

Berekening: Het aantal milligrammen sulfaat (SO_4) wordt gevonden uit:

$$\text{mg SO}_4 \cdot \text{l}^{-1} = \frac{a}{b} \times c$$

waarin: a = gehalte standaardoplossing

b = aflezing in schaaldelen voor de standaard

c = aflezing in schaaldelen voor het monster

Bron: Anonymus; 1977. Technicon Industrial Method No. 118-71 W/B.

't Hart, M.J.; 1978. De bepaling van sulfaationen met een auto-analyser.
RID, in druk.

Chem. lab 140679.

A.G.A. Merks, J.J. Sinke

