

Bepaling van organische stof, gloeirest en organische koolstof



97 30

Bepaling van organische stof, gloeirest en organische koolstof

97 30

Arthur van Schendelstraat 816
Postbus 8090, 3503 RB Utrecht
Telefoon 030 232 11 99
Fax 030 232 17 66

Publicaties en het publicatie-
overzicht van de STOWA kunt u
uitsluitend bestellen bij:
Hageman Verpakkers BV
Postbus 281
2700 AC Zoetermeer
tel. 079 - 361 11 88
fax 079 - 361 39 27
o.v.v. ISBN- of bestelnummer en
een duidelijk afleveradres.
ISBN 90.74476.92.9

INHOUD

Ten geleide	3
1 Samenvatting	4
2 Inleiding	6
3 Bepalingmethoden voor organische stof en organisch koolstof	8
3.1 Natte-oxidatiemethoden	8
3.1.1 Indirecte meetmethoden	10
3.1.2 Directe meetmethoden	10
3.2 Droge-oxidatiemethoden	11
3.2.1 De gloeiverliesmethode	11
3.2.2 De organisch-koolstofmethode	14
4 Relaties tussen de bepalingmethoden	17
4.1 Conversiefactoren voor organische stof en koolstof	17
4.2 Spreiding binnen de bepalingmethoden	19
5 Discussie	21
6 Aanbeveling voor verder onderzoek	24
7 Uitvoering van het onderzoek	25
7.1 Werkwijze	25
7.1.1 Voorbehandeling van monstermateriaal	25
7.1.2 Bepaling van het gloeiverlies	25
7.1.3 Bepaling van het gehalte aan TOC	25
7.2 Instrumentarium en kwaliteitsborging	25
7.3 Meetprogramma	26
8 Resultaten van de prestatiekenmerken	27
9 Onderzoek naar de vergelijkbaarheid gloeiverlies en TOC	29
9.1 De factor gloeiverlies/TOC	29
9.2 Onderzoek naar massaverlies bij gloeien	31
9.2.1 Onderzoek naar het ontwijken van zouten bij gloeien	31
9.2.2 Onderzoek naar het ontwijken van anorganisch koolstof bij gloeien	32
9.3 Onderzoek naar oorzaken voor het toenemen van de factor gloeiverlies/TOC	34
9.4 De morfologie van calciumcarbonaat	34
9.5 Zoutaddities	36
9.5.1 Zoutaddities aan calciumcarbonaat	36
9.5.2 Zoutaddities aan monsters	36
9.5.3 Addities van verschillende zouten aan monsters	38
9.5.4 Additie van kunstmatig zeewater	38
9.6 Het zouteffect en de gemiddelde factor gloeiverlies/TOC	40
10 Mogelijkheden tot aanpassing van de gloeiverliesmethode	42
10.1 Onderzoek naar verlaging van de gloeitemperatuur	42
10.2 Onderzoek naar verwijdering van anorganisch koolstof vóór het gloeien	43
10.3 Onderzoek naar verwijdering van zouten voor het gloeien	44

11 Discussie	46
12 Conclusies en aanbevelingen	48
13 Geraadpleegde literatuur	50
Bijlagen (2)	

TEN GELEIDE

Organische stof is vanwege zijn adsorberende werking op een groot aantal chemische verbindingen een sleutelparameter bij de vaststelling van de verontreinigingsgraad van zowel droge bodem als waterbodem. Met behulp van onder andere het gehalte aan organische stof en de geanalyseerde gehalten aan verontreinigingen wordt de verontreinigingsgraad van sedimentmonsters berekend en vergelijkbaar gemaakt.

Er zijn in Nederland drie bepalingsmethoden voor organische stof in slibben en waterbodems in gebruik, gebaseerd op totaal verschillende meetprincipes. De drie methoden leiden niet tot onderling vergelijkbare waarden voor dezelfde sedimenten, en conversiefactoren sporen niet met de theoretische factoren. Daardoor kunnen, afhankelijk van de toegepaste methode, voor een bepaald sediment verschillende verontreinigingsgehalten worden vastgesteld en kan het sediment in verschillende verontreinigingsklassen worden ingedeeld.

Het is dus van groot belang te kunnen beschikken over een robuuste, eenduidige en te normaliseren bepalingsmethode voor de organische stof in (water)bodemmonsters.

Het thans voorliggende rapport beschrijft aan de hand van literatuuronderzoek en laboratoriumonderzoek de sterke en zwakke kanten van de tot nu toe gehanteerde methoden en komt met een aanbeveling om het toetsingskader, zoals toegepast in de Wet Bodembescherming, aan te passen en toetsing uit te voeren aan de hand van concreet meetbare grootheden als gloeiverlies en TOC.

Het onderzoek werd door het bestuur van de STOWA opgedragen aan het laboratorium Alcontrol-Heinrici te Hoogvliet (projectteam bestaande uit drs. G.H.W. Baalhuis en ir. J. van den Berg). Het project werd namens de STOWA begeleid door een commissie bestaande uit drs. G. IJff, J. Cornelissen, H. Kroon, drs. R. Massee, ir. P.C. Stamperius en mw. G. Tielens-Wester.

Utrecht, september 1997

De directeur van de STOWA

drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff

1 SAMENVATTING

Bij de vaststelling van de verontreinigingsgraad van zowel droge bodem als waterbodem speelt organische stof een essentiële rol, met name vanwege de adsorberende werking voor veel organische microverontreinigingen. De meeste bepalingmethoden voor organische stof meten het gehalte aan organisch gebonden koolstof, waarna met behulp van een empirische factor een gehalte aan organische stof wordt berekend. De thans veelal gebruikte factor bedraagt 1,724; de herkomst van deze factor is echter niet bekend.

Alleen bij de gloeiverliesmethode wordt het meetresultaat, al of niet gecorrigeerd voor diverse storende componenten, direct organische stof genoemd. De gloeiverliesmethode wordt derhalve veelal gebruikt als referentie bij de bepaling van correlatiefactoren.

De bepaling van organische stof geschiedt zonder uitzondering door uitvoering van een oxidatiestap en meting van een daarbij gevormde of verbruikte component.

Voor de oxidatiestap wordt onderscheid gemaakt tussen natte- en droge-oxidatiemethoden. Bij de natte oxidatie wordt gebruik gemaakt van een krachtige oxidator in sterk zuur milieu. Het meest bekend is de methode met dichromaat/zwavelzuur. Deze reeds in 1916 ontwikkelde methode is in de loop van de tijd door velen onderzocht en gemodificeerd. Kurmies beschreef in 1957 een op deze leest geschoeide methode die thans nog vaak wordt toegepast (IB-methode).

Voor de meting van het organische-stofgehalte (na natte-oxidatie) worden directe of indirecte methoden toegepast. Beide methodieken zijn, in combinatie met de natte-oxidatiestap, onderhevig aan storende invloeden van andere componenten zoals ijzer, sulfide, chloride, anorganisch koolstof, enz. Genormeerde methoden verschillen onderling voor wat betreft monstervoorbehandeling, oxidatietijd en -temperatuur, en correctiefactoren.

Bij de droge-oxidatiemethoden vindt de oxidatie van organische stof plaats bij hoge temperatuur, aan de lucht of in zuurstofatmosfeer. Onderscheid wordt gemaakt tussen de gloeiverliesmethode en de elementair analyse (TOC).

Voor de gloeiverliesmethode is veel onderzoek uitgevoerd naar verschillende oxidatietemperaturen. Hieruit blijkt dat een oxidatietemperatuur van 600 °C voldoende hoog is voor de volledige verbranding van organische stof, de methode is hierbij echter onderhevig aan veel mogelijke storingsen. In de literatuur worden hiervoor verschillende correctiefactoren toegepast, waarvan sommige afhankelijk zijn van een andere grootheid, bijv. het gehalte aan zout of lutum. De gloeiverliesmethode wordt op grote schaal toegepast vanwege zijn eenvoud.

Bij de elementair analyse wordt het bij de oxidatiestap gevormde koolzuurgas gemeten. Hierdoor is de methode eenduidig en weinig gevoelig voor storingsen. De oxidatietemperatuur is echter dusdanig hoog dat ook anorganisch koolstof ontwijkt, waarvoor moet worden gecorrigeerd.

In de literatuur wordt veel gerapporteerd omtrent conversiefactoren tussen organische stof en organisch koolstof. Deze factoren liggen tussen 1,77 en 2,5, maar blijken afhankelijk van de bodemsoort en de mate van afbraak van de organische stof. In Nederland is veel onderzoek aan waterbodem uitgevoerd naar conversiefactoren. Gemeten correlatiefactoren voor gloeiverlies en elementair analyse liggen tussen 1,9 en 2,0, waarbij in sommige gevallen afhankelijkheid van het gehalte aan lutum wordt gevonden.

Uit diverse ringonderzoeken zijn gegevens bekend van prestatiekenmerken; hierbij moet worden opgemerkt dat vaak geen detailgegevens bekend zijn met betrekking tot de uitvoering van de methoden. De relatieve herhaalbaarheid ligt voor de gloeirestmethode rond 3 %, voor de elementair analyse lager dan 5 %, voor de natte-oxidatiemethode (dichromaat) lager dan 6 %. In de reproduceerbaarheden zit een grote spreiding, deze blijkt voor de ringonderzoeken afhankelijk van het meetnivo.

Ten behoeve van het onderzoek naar de correlatiefactor tussen organische stof en organisch koolstof is een inventarisatie gemaakt van een aantal primaire en secundaire kenmerken van de verschillende bepalingmethoden voor organische stof. Hierbij komt de elementair analyse, met

name vanwege zijn eenduidigheid, het best uit de bus. De gloeiverliesmethode (600 °C) lijkt hierbij een aanvaardbaar alternatief.

Naar aanleiding van deze literatuurstudie is onderzoek gedaan naar beide bepalingsmethoden, met name naar de prestatiekenmerken en de onderlinge correlatie.

De prestatiekenmerken van de gloeiverliesmethode en de elementair analyse (TOC) zijn weergegeven in onderstaande tabel.

	gloeiverlies 600 °C	TOC
aantoonbaarheidsgrens	0,4 gew.-%	0,16 gew.-%
relatieve herhaalbaarheid:		
nivo < 2 % org. stof	10 - 15 %	8 %
nivo circa 7 % org. stof	6 %	1 - 3 %
nivo > 10 % org. stof	3 %	1 - 3 %

Voor de correlatiefactor tussen gloeiverlies en TOC wordt geen eenduidige waarde gevonden, maar een afhankelijkheid van het zoutgehalte in de waterbodem. Bij lage zoutgehalten bedraagt de correlatiefactor circa 2; deze neemt bij hogere zoutgehalten toe tot een waarde van circa 6.

Het toenemen van de correlatiefactor vindt zijn oorzaak in het feit dat de gloeiverliesbepaling door de aanwezige zouten vals positief wordt verhoogd. Onder invloed van de zouten ontwijkt tijdens het gloeien anorganisch koolstof, afkomstig uit de aanwezige calciëet, hetgeen zorgt voor verhoging van het gloeiverlies. Deze vals positieve werking wordt met name veroorzaakt door magnesiumionen. De aanwezigheid van chloriden (natrium- of kalium-) versterkt het effect.

Het mechanisme van het zouteffect is niet duidelijk. Uit het onderzoek blijkt dat de kristalstructuur van calciëet in zoete en zoute bodems geen rol speelt, maar dat het waarschijnlijk uitwisseling van magnesium- en calciumionen in de calciëet betreft, waardoor ontleding van het carbonaat bij lagere temperaturen optreedt. Het zouteffect wordt in het onderzoek nagebootst door additie van kunstmatig samengesteld zeewater aan zoete waterbodems.

Aanpassingen van de gloeiverliesmethode om het zouteffect teniet te doen, zijn onvoldoende robuust en leveren niet het gewenste resultaat.

Door het zouteffect komen organische-stofgehalten voor zoute waterbodems, indien zij zijn bepaald door middel van het gloeiverlies, te hoog uit, waardoor bij de correctie voor het organische-stofgehalte de waterbodem als minder verontreinigd wordt geclassificeerd dan dat deze op grond van het werkelijk organisch-stofgehalte is.

Voor 38 zoete bodems (zoutgehalte < 2 g/l) wordt door middel van lineaire regressie een correlatiefactor gloeiverlies/TOC gevonden van 1,97 met een regressiecoëfficiënt van 0,980.

Uit de onderzoeksresultaten volgt, dat ten behoeve van de toetsing van waterbodems de te hanteren bepalingsmethode voor organische stof afhankelijk is van de matrix van het monster:

- voor zoete waterbodems (zoutgehalte < 2 g/l) kan de gloeiverliesmethode worden toegepast of de elementair analyse (TOC) onder toepassing van de vermenigvuldigingsfactor 1,97;
- voor brakke en zoute waterbodems (zoutgehalte > 2 g/l) is de elementair analyse (TOC) de te volgen methode, onder toepassing van de vermenigvuldigingsfactor 1,97.
- voor veenbodems (zoet en zout) is de gloeiverliesmethode de te volgen bepalingsmethode.

Het verdient aanbeveling het toetsingskader, zoals toegepast in de Wet Bodembescherming, aan te passen, dusdanig dat toetsing plaatsvindt aan de hand van concreet meetbare gegevens als gloeiverlies en TOC, waarbij voor de verschillende matrices de hierboven beschreven bepalingsmethoden dienen te worden toegepast.

2 INLEIDING

Organische stof is een maat voor de totale hoeveelheid aan organische verbindingen. Organische stof in bodem is voor het grootste deel afkomstig van organismen, plantaardig of dierlijk. Door natuurlijke processen vindt continu afbraak (humificatie) van organisch materiaal plaats. Vanaf een bepaald stadium in dit afbraakproces heeft de organische stof een adsorberende werking op een groot aantal chemische verbindingen. Bekend is dat door dit effect moleculen (tijdelijk) niet of in mindere mate beschikbaar zijn voor de omgeving. Dit effect treedt met name op voor hydrofobe verbindingen, zoals organische microverontreinigingen (organochloorbestrijdingsmiddelen (OCB), polychloorbifenylen (PCB), polycyclische aromaten (PAK)).

Organische stof is vanwege dit fenomeen een sleutelparameter bij de vaststelling van de verontreinigingsgraad van zowel droge bodem als waterbodem. Met behulp van onder andere het gehalte aan organische stof van een monster wordt voor elke verbinding een standaardconcentratie berekend waaraan de gevonden concentraties van de verbindingen worden getoetst. De aanwezigheid van organische stof zorgt voor verhoging van de standaardconcentratie, met andere woorden, bij hogere gehalten aan organische stof worden hogere concentraties aan verontreinigingen als niet-verontreinigd beschouwd. Een andere mogelijkheid is dat gevonden concentraties van verbindingen worden gecorrigeerd voor onder andere het gehalte aan organische stof en vervolgens getoetst aan referentiewaarden. Hierbij leiden hogere gehalten aan organische stof dus tot lagere gecorrigeerde concentraties aan verontreinigingen.

Op basis van deze toetsing worden beslissingen genomen omtrent de verontreinigingsgraad en de bestemming van het onderzochte materiaal. Het belang van een goede bepalingwijze voor organische stof is daarmee evident.

De bepaling van organische stof is een van de meest uitgevoerde analyses in grond- en waterbodemonderzoek. Ondanks de uitgebreide acceptatie van het fenomeen organische stof voor de karakterisering van grond en waterbodem is de bepaling ervan gebaseerd op een aantal aannames, waardoor zij ter discussie staat.

De organische stof zelf is voor wat betreft samenstelling sterk afhankelijk van het type bodem. Van de thans bekende meetmethoden lijkt geen enkele naar de juiste waarde te leiden. De meeste, zo niet alle, bepalingsmethoden voor organische stof hebben last van interferenties of onvolkomenheden.

Bij de thans bekende bepalingwijzen voor organische stof wordt in de meetmethode hetzij direct het gehalte aan organische stof bepaald hetzij het gehalte aan organisch koolstof. In dit laatste geval wordt door middel van een conversiefactor uit het gehalte aan organisch koolstof het gehalte aan organische stof berekend.

De bepaling van organische stof is gedurende lange tijd onderwerp van studie geweest. Daarbij is uitgebreid gezocht naar verbetering van bestaande methoden, en naar de juiste waarde voor de omrekeningsfactor van organische koolstof naar organische stof.

In dit rapport worden resultaten gepresenteerd van een onderzoek naar bepalingsmethoden voor organische stof. Het onderzoek bestaat uit een literatuurstudie naar de bepalingsmethoden en, gebaseerd op de resultaten van deze studie, een praktisch onderzoek naar op grond van de literatuurstudie geselecteerde meetmethoden.

In de rapportage van de literatuurstudie wordt een samenvatting gegeven van een groot gedeelte van de gepubliceerde feiten. De literatuur werd verkregen na research op de sleutelwoorden 'organische koolstof' en 'determination'. Totaal werden 87 publicaties gevonden over de laatste 20 jaren. Vanuit deze publicaties en verwijzingen in deze publicaties is dit rapport opgesteld. Verder worden gegevens weergegeven van onderzoeken die niet zijn gepubliceerd.

Het praktisch onderzoek bestaat uit twee gedeelten: in het eerste deel van het onderzoek zijn van

de geselecteerde meetmethoden prestatiekenmerken bepaald.

In het tweede deel is onderzoek gedaan naar de correlatiefactor tussen de meetmethoden. Doel hierbij is om voor de meetmethoden te komen tot een correlatiefactor. Eventueel kan per matrix een correlatiefactor worden vastgesteld.

In hoofdstuk 3 worden de verschillende bepalingsmethoden voor organische stof behandeld, opgesplitst in zogenaamde natte- en droge-oxidatiemethoden.

Hoofdstuk 4 behandelt de (veelal empirische) relaties tussen de verschillende bepalingsmethoden.

Hoofdstuk 5 bevat een discussie met betrekking tot de verschillende bepalingsmethoden; in dit hoofdstuk is een tabel verwerkt waarin de bepalingsmethoden voor een aantal kenmerken onderling worden vergeleken.

In hoofdstuk 6 wordt het plan van aanpak voor het praktisch onderzoek beschreven.

Hoofdstuk 7 van het rapport geeft de uitvoering van het onderzoek weer, met name de voorbehandeling van monsters en de werkwijze bij de bepaling van gloeiverlies en TOC.

Hoofdstuk 8 vermeldt de resultaten van het onderzoek naar de prestatiekenmerken.

In hoofdstuk 9 worden de resultaten weergegeven van het onderzoek naar de correlatiefactor tussen de geselecteerde meetmethoden. Op basis van deze resultaten is nader onderzoek uitgevoerd naar mogelijkheden tot aanpassing van één van beide methoden; de resultaten hiervan zijn gerapporteerd in hoofdstuk 10.

Hoofdstuk 11 bevat een discussie van de onderzoeksresultaten.

Hoofdstuk 12 geeft de conclusies weer en aanbevelingen, met name ten behoeve van de regelgeving bij de toetsing van waterbodems.

Hoofdstuk 13, ten slotte, bevat een opgave van de geciteerde literatuur.

3 BEPALINGSMETHODEN VOOR ORGANISCHE STOF EN ORGANISCH KOOLSTOF

Organische stof en organische koolstof in bodem worden bepaald door oxidatieve destructie van de matrix, waarna of waarbij een grootheid wordt gemeten die een maat is voor het gehalte aan organische stof. Bij de destructie wordt de aanwezige koolstof omgezet naar kooldioxide dat tijdens de reactie in de lucht verdwijnt. De valentie van koolstof verandert hierbij. Gemiddeld worden per koolstofatoom vier elektronen opgenomen door een geschikte oxidator.

Voor de oxidatiestap zijn verschillende methoden bekend. Daarbij is ruwweg onderscheid te maken tussen natte-oxidatiemethoden en droge-oxidatiemethoden. Droge oxidatie wordt bewerkstelligd door verhitten van het monster tot zeer hoge temperatuur, aan de lucht of in een zuurstofatmosfeer. Zuurstof dient in beide gevallen als de oxidator.

Bij de natte-oxidatiemethode vindt de oxidatie plaats in waterig milieu. Een veel gebruikte oxidator bij de natte oxidatie is het dichromaation in zwavelzuur.

Na de oxidatie wordt de grootheid gemeten waaruit het gehalte aan organische stof wordt berekend. Ook hiervoor zijn verschillende methoden voorhanden, te verdelen in directe methoden en indirecte methoden. Bij de directe methoden wordt het tijdens de oxidatiereactie gevormde kooldioxide gemeten, dat direct een maat is voor de hoeveelheid organische stof. Bij de indirecte methoden wordt de afname van de hoeveelheid oxidator gemeten, of juist de toename van de hoeveelheid van de stof die uit de oxidator door de reactie ontstaat. Dit gegeven wordt vervolgens omgerekend naar het gehalte aan organische stof.

Voor vrijwel alle bepalingsmethoden geldt dat het gehalte aan organisch koolstof wordt gemeten. Een uitzondering vormt de gloeiverliesmethode waarbij direct het gehalte aan organische stof wordt bepaald.

Bij de bepalingen waarbij organisch koolstof wordt gemeten, wordt door middel van een conversiefactor hieruit het gehalte aan organische stof berekend. Voor deze conversiefactor wordt algemeen een factor 1,724 gehanteerd. De oorsprong van deze factor is niet duidelijk. Gerapporteerd wordt dat deze factor stamt uit 1826; deze zou empirisch zijn vastgesteld door meting van het percentage koolstof in organische verbindingen, welke door loog uit bodem werden geëxtraheerd. Omtrent meetomstandigheden en technieken is niets bekend.

Voor de genoemde bepalingsmethoden van organische stof kan samenvattend de volgende verdeling worden gemaakt:

- | | |
|-------------------|---------------------------|
| - natte oxidatie: | - indirecte meetmethoden; |
| | - directe meetmethoden; |
| - droge oxidatie: | - directe meetmethoden. |

In de volgende hoofdstukken worden de genoemde technieken besproken.

3.1 Natte-oxidatiemethoden

Alle natte-oxidatiemethoden vinden plaats in sterk zuur milieu en onder invloed van een krachtige oxidator. In vrijwel alle methoden wordt gebruik gemaakt van een oplossing van kaliumdichromaat in zwavelzuur. Door het mengsel te verhitten vindt oxidatie van het monster plaats.

De veralgemeniseerde reactievergelijking luidt:



Met behulp van deze methode wordt organisch koolstof bepaald, dat door middel van een conversiefactor dient te worden omgerekend naar het gehalte aan organische stof.

Schollenberger (1916) wordt gezien als de 'grondlegger' van de dichromaats-methode [31]. In eerste instantie werd een hete mix van dichroomaat/zwavelzuur/fosforzuur gebruikt, waarbij het fosforzuur diende om het roken van zwavelzuur tegen te gaan, waardoor bij hogere temperatuur kon worden geoxideerd. Dit mengsel is later door verscheidene onderzoekers gebruikt [1,5,8,9,18,24A,26,46,48]. Door andere auteurs en zeker in latere tijden werd fosforzuur niet meer toegepast.

De verhitting van het oxidatiemengsel vindt door externe bron plaats.

Van Slyke & Folch (1940) maakten naast dichroomaat en zwavelzuur gebruik van toevoeging van kaliumjodaat [31]. Deze methode is verder niet op grote schaal toegepast. De invloed van kaliumjodaat is niet duidelijk.

In de loop van de jaren is onderzoek gedaan naar het effect van de temperatuur tijdens het oxidatieproces door het dichroomaat/zwavelzuur-mengsel. Bij verhoging van de temperatuur wordt een hoger oxidatierendement verkregen, totdat bij temperaturen hoger dan 150 °C ontleding plaatsvindt van dichroomaat [25,31,34,49]. Niet duidelijk is wat het product is van de ontleding. De ontleding van dichroomaat wordt gekatalyseerd door aanwezige grond- of slibdeeltjes van het monster. Verder is de mate van ontleding afhankelijk van de hoeveelheid aanwezige (resterende) dichroomaat. Correctie voor de ontleding door het meenemen van een blanco van dichroomaat/zwavelzuur is hierdoor niet afdoende [25]. Door de ontleding van dichroomaat worden onterecht te hoge gehalten aan organische stof gevonden.

Tinsley [50] introduceerde de oxidatie onder reflux bij gecontroleerde temperatuur. Kurmies (1957) beschreef een verbeterde afgeleide van deze methode, gevolgd door een terugtitratie van het resterende dichroomaat met behulp van Mohr's zout (zie 4.1.1) [31]. Deze methode wordt thans veelvuldig toegepast en is onder andere beschreven in de Analysemethoden voor grond, rioolslib, gewas en vloeistof ('IB-methoden') [22] en door Houba [20,20A].

Onderzoek naar de minimale tijdsduur van de oxidatiestap bij een bepaalde temperatuur toont aan dat bij 130-150 °C en overmaat dichroomaat, 30 min. voldoende lang is voor volledige oxidatie (>98%) [25,49]. Bij een tijdsduur van de oxidatiestap langer dan 45 min. vindt bij deze temperaturen ontleding van dichroomaat plaats. Bij 100 °C is 1,5 h voldoende lang voor volledige oxidatie; bij deze tijdsduur wordt nog geen ontleding van dichroomaat geconstateerd [20,20A].

Walkley & Black (1934) modificeerden de dichromaats-methode door voor de warmte, benodigd voor het oxidatieproces, uit te gaan van de mengwarmte die vrijkomt bij menging van zwavelzuur en dichroomaat-oplossing [31]. De temperatuur die door de mengwarmte wordt bereikt bedraagt ca. 135 °C. Deze methode, de zgn. heat-of-dilution-methode, is uitgebreid toegepast in onderzoeken vanwege haar eenvoud en snelheid.

Algemeen wordt gerapporteerd dat deze methode weliswaar een lager percentage organische stof geeft dan de methode met externe verhitting [o.a. 7,31,49], maar zeer goed bruikbaar is als indicatiemethode of in vergelijkend onderzoek.

Teneinde het rendement van de oxidatie te verhogen zijn aanvullende middelen toegepast zoals isolatie van het oxidatievat om warmteverlies tegen te gaan (Barkoff (1954) [31]), krachtig schudden van het oxidatievat [30] en gebruik van een waterbad voor aanvullende externe verhitting [2,3,27,40,44].

De heat-of-dilution-methode is gevoelig voor factoren als de herkomst van de organische stof, het type bodem waarin de organische stof zich bevindt en niet in het minst de ouderdom (lees: mate van afbraak van de organische stof [7,17,31]). Door middel van conversiefactoren wordt het gevonden meetresultaat omgezet naar een percentage organische stof. In de literatuur wordt uitgebreid gerapporteerd over conversiefactoren, zowel vergeleken met de dichromaats-methode met externe verwarming als vergeleken met droge-oxidatiemethoden. Rendementen van de heat-of-

dilution-methode liggen tussen 63 en 93% ten opzichte van de droge-oxidatiemethoden en zijn sterk afhankelijk van het onderzochte type bodem [8,9,10,14,17,24A,31,45,48,50]. Ook worden waarden van 98-100% gerapporteerd [34].

3.1.1 Indirecte meetmethoden

De meest toegepaste indirecte meetmethode, in combinatie met de dichromaat/zwavelzuur-oxidatie, is die waarbij na het oxidatieproces de resterende hoeveelheid dichromaat wordt getitreerd met behulp van Mohr's zout. Hierbij wordt Fe(II) door de overmaat dichromaat geoxideerd naar Fe(III). De hoeveelheid benodigde Mohr's-zoutoplossing is een maat voor de hoeveelheid resterende dichromaat en daarmee voor de hoeveelheid organische stof.

Deze methode wordt thans in Nederland veelvuldig toegepast en is onder andere beschreven in de IB-methoden [22].

Bij deze meetmethode kan bij bodem en waterbodem storing plaatsvinden door ijzer(II), sulfide en chloride (gedeeltelijk, vooral bij zoute waterbodems), waardoor te hoge gehalten organische stof worden gevonden.

Graham (1948) introduceerde een indirecte methode waarbij na het oxidatieproces het gevormde (groenkleurige) Cr^{3+} spectrometrisch wordt gemeten bij 600 nm [31]. Voor deze meting is het noodzakelijk het geoxideerde mengsel helder te maken door het gedurende bepaalde tijd te laten staan, door filtratie of centrifugeren.

Storing door ijzer(II) en sulfide treedt op. Storing door chloride is bij deze meetmethode niet relevant: bij de reactie met chloride ontstaat chromylchloride (CrO_2Cl_2); deze oxidatie verbruikt wel dichromaat maar resulteert niet in het ontstaan van Cr^{3+} .

Een voordeel van deze meetmethode is dat de hoeveelheid dichromaat die voor de oxidatie wordt gebruikt niet exact bekend hoeft te zijn, mits maar overmaat aanwezig is.

De keuze tussen deze twee indirecte meetmethoden is niet van fundamenteel belang, maar is een keuze van analytische betrouwbaarheid. De titratie met Mohr's zout is onderhevig aan systematische fouten (analist-afhankelijkheid) wanneer het omslagpunt visueel wordt beoordeeld. Een verbetering hierin is de titratie waarbij het omslagpunt potentiometrisch wordt vastgesteld [28]. De spectrometrische meetmethode vereist echter het gebruik van een standaard van bodemmateriaal of van organische verbindingen (succrose of oxaalzuur) teneinde een kalibratielijn vast te leggen.

Door de genoemde voordelen verdient, analytisch gezien, deze meetmethode de voorkeur boven de titratie met Mohr's zout [21A].

3.1.2 Directe meetmethoden

Bij de directe meetmethoden wordt de door de oxidatie gevormde kooldioxide geïmmobiliseerd. De immobilisatie kan plaatsvinden door absorptie in natronloog [49] of barietwater [11]. Na de oxidatie wordt de overmaat hydroxide met zuur getitreerd.

Ook een gravimetrische meting is mogelijk waarbij kooldioxide wordt geabsorbeerd aan een alkalisch absorbent (bijv. 'Mikohbite', 'Caroxite' of 'Carbosorb'). Het gewichtsverschil is een maat voor het gehalte aan organisch koolstof.

Deze meetmethoden kennen twee voordelen ten opzichte van de indirecte meetmethoden:

- Storingen van ijzer(II), sulfide en chloride zijn niet relevant.
- De meetmethode is niet gevoelig voor ontleding van dichromaat. Hierdoor is de temperatuur niet kritisch en kan bij hogere temperaturen dan 150 °C worden geoxideerd.

Net als bij de spectrometrische methode is de hoeveelheid dichromaat, mits in overmaat, niet van belang.

Ondanks deze voordelen zijn deze meetmethoden vanwege hun bewerkelijkheid nooit algemeen toegepast.

De oxidatie met behulp van dichromaat/zwavelzuur heeft een aantal effecten die, afhankelijk van de erop volgende meetmethode, storen:

- IJzer(II) en sulfide worden eveneens door dichromaat geoxideerd, waardoor overschatting van het gehalte aan organische stof plaatsvindt, met name bij de indirecte meetmethoden.
- Chloride wordt (gedeeltelijk) geoxideerd of reageert met dichromaat onder vorming van chromylchloride (CrO_2Cl_2). Hierdoor kan overschatting ontstaan van het gehalte aan organische stof, met name bij de indirecte meetmethode met Mohr's zout.
- Hogere mangaanoxiden in het monster treden in aanwezigheid van zuur zelf op als oxidator en veroorzaken onderschatting van het gehalte aan organische stof, met name bij de indirecte meetmethoden. In de Nederlandse bodems zal dit probleem beperkt zijn wegens het weinig voorkomen van hogere mangaanoxiden.
- Door de aanwezigheid van zuur worden anorganische koolstofverbindingen, met name kalk en andere carbonaatzouten afgebroken, waarbij kooldioxide ontstaat. Hierdoor kan overschatting ontstaan van het gehalte aan organische stof, met name bij de directe meetmethoden.
- Elementair koolstof wordt door dichromaat gedeeltelijk geoxideerd.

De dichromaatmethode gebruikt zeer weinig monstermateriaal. Daardoor is het noodzakelijk monsters voor de bepaling te drogen en te malen teneinde voldoende homogeen materiaal te verkrijgen.

In tabel 1 is een aantal kenmerken van gangbare normen of voorschriften met elkaar vergeleken. Deze methoden verschillen onderling vooral in de aspecten:

- *Monstervoorbehandeling (drogen/verkleinen). De methoden stammen uit verschillende perioden. De algemene tendens is thans veel zorg te besteden aan homogenisatie van monstermateriaal door middel van drogen en malen.*
- *Hoeveelheid dichromaat per hoeveelheid monstermateriaal. De oorzaak hiervoor ligt waarschijnlijk in de temperatuur tijdens de oxidatiestap; bij hogere temperatuur en langere tijd kan met minder dichromaat worden volstaan.*
Opvallend is dat in de IB-methode geen rekening wordt gehouden met ontleding van dichromaat; de temperatuur tijdens de oxidatiestap (koken) is niet bekend.

3.2 Droge-oxidatiemethoden

Droge oxidatie van organische stof vindt plaats door een monster te verhitten tot hoge temperatuur in de aanwezigheid van zuurstof. Door verbranding van organische stof ontstaan onder andere water en kooldioxide. De bepaling van het gehalte aan organische stof geschiedt door meting van het massaverlies of door meting van de hoeveelheid gevormde kooldioxide. Beide methoden zijn directe methoden.

3.2.1 De gloeiverliesmethode

Bij de gloeiverliesmethode wordt het monster in een gloeistoof of gloeibuisoven aan de lucht verbrand bij hoge temperatuur. Het gewichtsverlies is een maat voor de hoeveelheid organische stof. In die zin wordt met behulp van deze methode direct het gehalte aan organische stof bepaald. De methode werd voor het eerst toegepast door Lunt (1931) [31], maar werd daarna snel breed toegepast ten behoeve van biologische en geologische studies.

De gloeiverliesmethode wordt veelal gezien als referentiemethode, in die zin dat zij toegepast wordt ten behoeve van de bepaling van de conversiefactor die bij andere methodieken noodzakelijk is voor de berekening van organische stof uit organisch koolstof.

De algemeen geaccepteerde voorbehandeling van monstermateriaal bestaat uit het tot constante massa drogen van het monster bij 105 °C. Daarna wordt het monster bij bepaalde temperatuur tot constante massa verbrand.

Tabel 1.

Vergelijking van een aantal kenmerken voor normen of voorschriften voor de dichromaاتمthode.

	ISO 14235 (1995)	Houba(1989)	IB (1979)
Toepassingsgebied	grond	grond	grond
Monstervoorbehandeling			
Deeltjesgrootte	< 250 μm	< 500 μm	'fijngewreven'
Drogen	aan lucht	veldvochtig	veldvochtig
Eis t.a.v. hoeveelheid monster	< 40 mg OC	< 100 mg OC	300 mg monster
Oxidatievoorbehandeling monster			
Hoeveelheid $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,4 g	6,1 g	0,26 g
Hoeveelheid gec. H_2SO_4	7,5 ml	40 ml	11 ml
Verhouding oxidator/zuur	0,053	0,152	0,0236
Reactieomstandigheden			
temperatuur oxidatie	135 °C	100 °C	onbekend (koken)
tijdsduur oxidatie	30 min.	90 min.	30 min.
Meetmethode	spec	spec/titr	titr
Correctiefactoren naar org. stof			
onvolledige terugvinding ¹⁾	1,05	1,03	-
org.koolstof naar org.stof	1,7-2,5 ²⁾	1,61-3,3 ²⁾	1,724

Verklaring gebruikte afkortingen:

OC : organische koolstof;
n.b. : 'niet bekend' of 'niet vermeld';
spec : spectrometrisch op Cr^{3+} ;
titr : terugtitratie m.b.v. Mohr's zout.

Opmerkingen:

- 1) Correctiefactor t.b.v. onvolledige oxidatie door dichromaat.
- 2) Afhankelijk van grondsoort.

Veel onderzoek is uitgevoerd naar de verbrandingstemperatuur in relatie tot het meetresultaat. Verbranding van organische stof begint voor de relatief makkelijk oxideerbare verbindingen bij ca. 250 °C. Een temperatuur van minimaal 550 °C is nodig voor verbranding van moeilijk oxideerbare verbindingen. Sommige onderzoekers hanteren desalniettemin lagere verbrandingstemperaturen: 450 °C [12], 430 °C [15] en 375 °C [39].

Bij onderzoek met behulp van pyrolyse-massaspectrometrie aan diverse bodemtypen werd gevonden dat de hoogste massaflow van verbrandingsprodukten werd verkregen bij 520 °C [47]; tussen 520 °C en 600 °C nam de intensiteit snel af tot ca. 10% van de hoogste waarde. Bij 700 °C werd geen intensiteit meer waargenomen, zodat werd aangenomen dat alle organische stof was

verbrand. In fig. 1 is een over 20 monsters van verschillende bodemtypen gemiddeld resultaat weergegeven.

Een storende factor voor de gloeiverliesmethode is de ontleding van anorganische koolstofverbindingen, met name carbonaten. In de Nederlandse (droge) bodem betreft het vooral calciet. Daarnaast is een weinig dolomiet aanwezig, een verbinding van MgCO_3 en CaCO_3 .

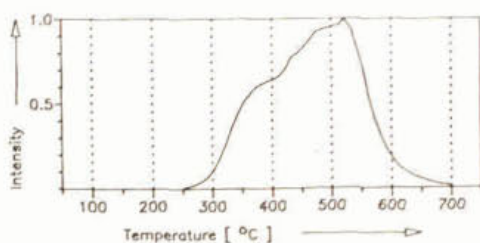


Fig. 1.

Gemiddelde signaalintensiteit van pyrolyse-massaspectrometrie als functie van de temperatuur (grafiek gemiddeld over 20 monsters van verschillende bodemtypen) [47].

De volledige ontleding van MgCO_3 vindt plaats bij 900 °C [19], de ontleding van CaCO_3 bij 825 °C (aragoniet) of 900 °C (calciet). In fig. 2 is de ontleding van poedervormig amorf CaCO_3 als functie van de temperatuur in grafiekvorm weergegeven [38]. De ontleding van CaCO_3 is volledig bij circa 850 °C.

De ontleding van carbonaten in bodemonsters treedt op vanaf circa 600 °C [15,19,31,32,38,49] en wordt meetbaar vanaf 650 °C. Uit metingen volgt dat de ontleding van carbonaten in bodemonsters volledig is vanaf 900 °C [38].

Door de ontleding van carbonaten ontstaat eveneens kooldioxide, dat zonder maatregelen wordt meegerekend als organische stof. Wanneer bij zeer hoge temperaturen, hoger dan 650 °C, wordt verbrand, moet voor de vals positieve bijdrage van carbonaten worden gecorrigeerd. Het gehalte aan carbonaatkoolstof moet dan separaat worden bepaald.

Houba [20] hanteert een correctiefactor voor carbonaat bij verbranding bij 850 °C. Hierbij wordt $0,44 \times \% \text{CaCO}_3$ van het gloeiverlies afgetrokken (0,44 is de massafractie van het ontwijkende CO_2).

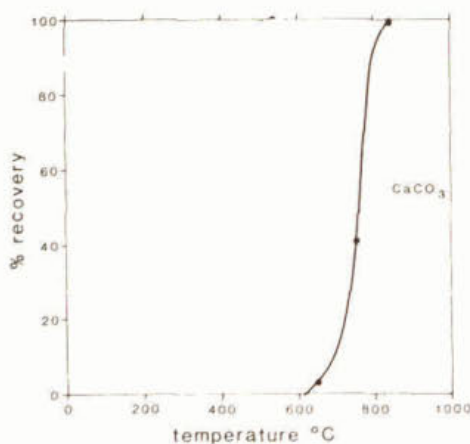


Fig. 2.

Ontleding van amorf CaCO_3 als functie van de temperatuur (lucht, 1 atm.) [38].

Een andere storende factor is het verlies van structuurgebonden water bij hogere temperaturen. Dit effect treedt op vanaf circa 400 °C en is merkbaar tot temperaturen iets hoger dan 800 °C [15,33,39]. In de literatuur [33,39] wordt melding gemaakt van metingen aan vooraf gemineraliseerde bodemonsters waarbij bij 850 °C circa 17% gewichtsverlies optrad van de fractie 'clay' ($< 8\mu\text{m}$).

Het structuurgebonden water is sterk gebonden aan kleine deeltjes van de bodem en wordt daarom klei-, slib- of lutumgebonden water genoemd. De binding vindt plaats door elektrostatische krachten tussen enerzijds de watermoleculen en anderzijds de deeltjes.

Het organische-stofgehalte kan voor het structuurgebonden water worden gecorrigeerd door toepassen van een factor.

In Nederland worden voor verschillende verbrandingstemperaturen verschillende empirische factoren gehanteerd om voor het verlies van gebonden water te corrigeren:

org. stof = (100% - gloeirest) - factor

Hierin is de factor:

- 0,06 x % slib ($< 16\mu\text{m}$) óf 0,094 x % lutum bij verbranding bij 850 °C [22];
- 0,09 x % lutum bij verbranding bij 850 °C [20];
- 0,09 x % lutum bij verbranding bij 600 °C [41];
- 0,07 x % lutum bij verbranding bij 550 °C [20A]. Deze factor wordt eveneens gehanteerd in NEN 5754 [35].

Ook het gebonden kristalwater aan zgn. vrij ijzer (Fe_2O_3) stoort bij de gloeiverliesmethode. In NEN 5754 wordt hiervoor een factor $0,12 \times \% \text{Fe}_2\text{O}_3$ gehanteerd, mits het vrij-ijzergehalte groter is dan 5% m/m. In andere voorschriften worden geen factoren voor deze storing gehanteerd.

Voor zoute bodems kan verdamping van zouten, met name NaCl, optreden waardoor overschatting van het gehalte aan organische stof ontstaat. Hiervoor wordt, bij gloeien bij 850 °C, een factor van $0,55 \times \% \text{NaCl}$ gehanteerd [20,41]. Anderen betwijfelen of deze correctie terecht is gezien de lage dampspanning van NaCl bij 865 °C: 1 mmHg [19,41].

De factor 0,55 is empirisch, de oorsprong wordt genoemd bij onderzoek op zoete en zoute waterbodemonsters, dat in 1985 werd uitgevoerd door het Waterloopkundig Laboratorium [53], zie ook hoofdstuk 4.

Nog resterende mogelijke storingen zijn anorganische verbindingen die bij de hoge temperatuur worden geoxideerd en daardoor een vals positieve of negatieve bijdrage hebben, bijv. elementair zwavel, sulfiden. Hiervoor worden geen correctiefactoren gehanteerd.

De gloeiverliesmethode wordt op zeer grote schaal toegepast, zij is praktisch zeer eenvoudig uit te voeren, dure investeringen in apparatuur zijn niet noodzakelijk.

Een ander groot voordeel van de gloeiverliesmethode is de mogelijkheid tot inzetten van veel monstermateriaal ten opzichte van de andere methoden, waardoor inhomogeniteitsproblemen minder optreden en bewerkelijke voorbehandeling als vermaling van het monster niet noodzakelijk is. In tabel 2 worden kenmerken van verschillende normen en methoden voor de gloeiverliesmethode met elkaar vergeleken.

3.2.2 De organisch-koolstofmethode

Deze methode is ook wel bekend als de elementair analyse. Bij deze methode wordt het monster bij zeer hoge temperatuur in een zuurstofatmosfeer verbrand. De vrijkomende gassen worden, na eventueel verwijderen van storende verbindingen, door een meetinstrument geleid waarin het gehalte aan koolstof wordt bepaald. Dit kan gebeuren door:

- elementanalyse op koolstof;
- infraroodspectrometrie op kooldioxide;
- gaschromatografie op kooldioxide;
- conductometrie.

Ook een gravimetrische meting is mogelijk waarbij kooldioxide wordt geabsorbeerd aan een alkalisch absorbent (bijv. 'Mikohbite', 'Caroxite' of 'Carbosorb'). Bovenstaande methoden zijn alle genoemd in NEN 5756.

Tabel 2.

Vergelijking van een aantal kenmerken voor verschillende normen en methoden voor de gloeiverliesmethode.

	NEN 6620	NEN 5754	Craft(1991)[13]	Houba(1989)[20]	Mook(1988)
Toepassingsgebied	afvalwater slib	grond	slib grond	grond slib	slib
Monstervoorbehandeling					
Deeltjesgrootte	n.v.t.	< 2 mm	n.b.	n.b.	n.b.
Drogen	105 °C tot constant gewicht (2 h)	105 °C tot constant gewicht (6 h)	105 °C 16 h	105 °C tot constant gewicht	100 °C tot constant gewicht
Hoeveelheid monster	> 100 mg indamprest	5 - 10 g	5 - 10 cm ³	10 g	2 g
Voorbehandeling monster carbonaten			6 N HCl		
Gloeiomstandigheden					
temperatuur	600 °C	550 °C	450 °C	850 °C	550 °C
tijdsduur	0,75 uur	3 uur	8 uur	4 uur	8 uur
Correctiefactoren naar org. stof					
structuurwater					0,8 * w _{gv} ¹⁾
lutum		-0,07 * % lutum		-0,09 * % lutum	
ijzer (> 5%)		-0,12 * % Fe ₂ O ₃			
NaCl				-0,55 * % NaCl	
CaCO ₃				-0,44 * % CaCO ₃	
empirisch	0,9 * w _{gv} ²⁾				

Betekenis afkortingen:

- w_{gv} : is het gloeiverlies op basis van stoofdroke grond
n.b. : 'niet bekend' of 'niet vermeld'.

Opmerkingen:

- 1) 20% verlies aan structuurwater gevonden.
- 2) 0,9 is een empirische factor, die vrij algemeen wordt toegepast, zie hoofdstuk 4.

In de British Standards en DIN-normen wordt geen gloeiverliesmethode voor bodem gevonden.

Daarnaast bestaat nog een methode, waarbij het gevormde kooldioxide wordt opgevangen in barietwater of loog, waarna door middel van terugtitratie de opgevangen hoeveelheid kooldioxide kan worden gemeten.

De verbrandingstemperatuur bij de organisch-koolstofmethode bedraagt minimaal 900 °C, alhoewel ook wel lagere temperaturen (450 °C [12]) en hogere temperaturen (1000 °C [38]) worden aangeraden.

Bij 900 °C wordt het totaal-gehalte aan koolstof gemeten omdat ook kooldioxide afkomstig van anorganisch-koolstofverbindingen wordt gemeten. Hiervoor moet derhalve worden gecorrigeerd. Dit kan gebeuren door het separaat bepalen van het gehalte aan carbonaatkoolstof en dit gehalte vervolgens af te trekken van het gemeten gehalte aan totaal koolstof. NEN 5756 schrijft hiertoe NEN 5757 of NEN 5752 voor. Een nadeel van deze methode is dat hierdoor de analysefout groter wordt, immers ook de fout in de bepaling van anorganisch koolstof speelt een rol. Met name bij monsters met een laag gehalte aan organische stof kan door het aftrekken van het anorganisch-koolstofgehalte de procentuele fout in het eindresultaat zeer hoog worden.

Een andere mogelijkheid is het monster vóór de bepaling te ontdoen van carbonaten, door het te behandelen met zuur. Hiervoor wordt zoutzuur (NEN 5756) of fosforzuur toegepast. Andere zuren zijn hiervoor minder geschikt door bijwerkingen. Salpeterzuur heeft een oxiderende werking; zwavelzuur veroorzaakt een neerslag van CaSO_4 , waardoor een afschermd laag ontstaat en de verdere omzetting van anorganisch koolstof wordt gehinderd.

Voor de organisch-koolstofmethode is apparatuur voorhanden, waarmee de bepaling adequaat kan worden uitgevoerd, maar die een vrij forse investering vereist. Deze methode heeft het voordeel ten opzichte van andere methoden dat het meetresultaat betrekking heeft op alleen koolstof. Storingen van bijv. structuurwater, andere oxideerbare verbindingen of chloride treden bij deze methode niet op.

De verbrandingstemperatuur wordt zo hoog gekozen dat alle aanwezige organische koolstof wordt geoxideerd. Door middel van geschikte katalysatoren (oxiden van ijzer, koper, vanadium) wordt eventueel bewerkstelligd dat de omzetting naar kooldioxide volledig is. Het nadeel van de hoge temperatuur is dat moet worden gecorrigeerd voor anorganisch koolstof, hetgeen bewerkelijk is en fouten kan introduceren.

Verder heeft de organisch-koolstofmethode, net als de natte-oxidatiemethoden, het nadeel dat slechts weinig monstermateriaal kan worden ingezet, waardoor hoge eisen worden gesteld aan monstervoorbehandeling (malen).

Het is mogelijk de bewerkelijkheid te verminderen door de bepaling van anorganisch koolstof door het meetinstrument zelf uit te laten voeren. Hiertoe is dan een tweede ovenbuis op lagere temperatuur (200 °C) gemonteerd, waarin een tweede deelmonster wordt behandeld met fosforzuur. Het apparaat zorgt zelf voor de berekening van het organisch koolstofgehalte.

4 RELATIES TUSSEN DE BEPALINGSMETHODEN

4.1 Conversiefactoren voor organische stof en koolstof

Veel onderzoek is uitgevoerd naar omrekeningsfactoren en regressies tussen de verschillende bepalingsmethoden voor organische stof en organisch koolstof. Algemeen wordt aangenomen dat organische stof voor 58% uit koolstof bestaat. Dit percentage, dat zou stammen uit 1826 [41], leidt tot een conversiefactor van 1,724 voor de berekening van organische stof uit organische koolstof:

$$\% \text{ org.stof} = 1,724 \times \% \text{ org.koolstof}$$

Bij de onderzoeken naar conversiefactoren en relaties tussen verschillende methoden worden de volgende drie 'standaard'-methoden gehanteerd:

- gloeiverlies, weliswaar bij verschillende temperaturen;
- organisch koolstof door middel van de 'elementair analyse';
- organisch koolstof door natte oxidatie met behulp van $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

In de loop van de tijd is de betrouwbaarheid van de factor 1,724 ernstig op de proef gesteld. Veel andere factoren worden gerapporteerd uit onderzoeken waarbij monsters van één of verschillende bodemtypen (meestal droge bodem) zijn betrokken. Deze factoren ontstaan steeds door bepaling van de regressie tussen enerzijds de elementair analyse en de gloeiverliesmethode, al of niet gecorrigeerd voor structuurgebonden water, of anderzijds de dichromaatmethode en de gloeiverliesmethode.

Een beknopte weergave van gevonden conversiefactoren voor verschillende bodemtypen is gegeven in tabel 3.

Tabel 3.

Gemeten conversiefactoren voor de berekening van het gehalte aan organische stof uit het gemeten gehalte aan organische koolstof.

	factor	type bodem	methoden
Lunt (1931)	1,80 - 1,89	hoogland compostgrond	dichromaat vs. gloeien
Broadbent (1953)	1,9	oppervlaktegrond	
	2,5	grond uit onderlagen	
De Leenheer (1957)	2	Belgische gronden	
Ball (1964)	2,10 - 2,18	compost en minerale gronden	dichromaat vs. gloeien
Howard (1965)	1,97 - 2,07	bosgrond, UK	
	1,77 - 1,95	hoogland heidegrond, UK	
Loftus (1966)	1,8	organische (veen?) gronden	
	2,2	oppervlakte minerale gronden	
Ponomareva (1967)	2		uit geëxtraheerde humus- en fulvazuren
Ranney (1969)	1,80	oppervlakte grond, Pennsylv.(USA)	gloeien(375 °C) vs. elem.anal.
Morris (1986)	4,44	laagland moerasgrond	elem.anal. vs. gloeien
Goldin (1987)	2,40	hoogland compostgrond	elem.anal. vs. gloeien
	2,47	minerale gronden	elem.anal. vs. gloeien
David (1988)	1,89 - 1,96	hoogland compostgrond	elem.anal. vs. gloeien
	1,92	minerale gronden	elem.anal. vs. gloeien
Craft et al. (1991)	2,50	laagland moerasgrond	Kjeldahldestructie/elem. anal. vs. gloeien(450 °C, 8 h)

Uit deze resultaten blijkt dat de conversiefactor 1,724 in alle gevallen een onderschatting geeft van het gehalte aan organische stof. Organische stof bevat dus meestal minder koolstof dan de aangenomen 58%.

Uit de tabel blijkt dat het percentage koolstof in organische stof, en daarmee de conversiefactor, geenszins een constante is maar sterk afhankelijk is van de bodemmatrix. De bodemsoort en daarmee het type organische stof hebben grote invloed op het gehalte aan koolstof in de organische stof. Verder speelt de ouderdom van de organische stof ofwel de mate van afbraak ervan een belangrijke rol. Door verdergaande humificatie neemt het gehalte van koolstof in de organische stof toe [11,12,39]; de conversiefactor wordt daarmee lager. Hierbij is van belang onder welke chemische en fysische omstandigheden de humificatie plaatsvindt.

Voorals in Nederland is onderzoek uitgevoerd aan organische stof in waterbodems. Daarbij zijn empirische conversiefactoren bepaald voor de omrekening van organisch koolstof naar organische stof. Verder zijn regressielijnen berekend tussen de methoden onderling, waarbij onderscheid is gemaakt tussen 'evenredigheid' (regressielijn dwingend door de oorsprong) en 'geen evenredigheid' (asafsneden van de regressielijn wel toegestaan). Onderstaand volgt een opsomming van de resultaten van verschillende onderzoeken¹⁾.

- o In 1985 werd door het Waterloopkundig Laboratorium de gloeiverliesmethode bij 550 °C gebruikt voor een inventarisatie van de waterbodemkwaliteit in Nederlandse wateren [53]. Door middel van regressie-analyses met de dichromaatmethode op monsters uit het Benedenrivierengebied werden de volgende correctiefactoren voor zoete en zoute wateren gevonden:

$$\begin{aligned} \text{org. stof} &= 0,75 \times \text{gloeiverlies} && \text{voor zoete wateren;} \\ \text{org. stof} &= 0,45 \times \text{gloeiverlies} && \text{voor zoute wateren;} \end{aligned}$$

Opmerking:

De factor 0,45 komt overeen met de eerder genoemde correctiefactor voor NaCl, zie 3.2.1.

- o Uit het zgn. MIVEOS-bestand [52] volgt de empirische relatie:

$$\text{gloeiverlies} = 1,92 \times \text{org.koolstof}$$

De gloeiverliesmethode werd uitgevoerd bij 600 °C.

Gecombineerd met de empirische conversiefactor 1,724 tussen organische stof en organisch koolstof volgt hieruit:

$$\text{org. stof} = 0,90 \times \text{gloeiverlies}$$

Deze factor 0,90 wordt in Nederland algemeen gebruikt voor de omrekening van gloeiverlies bij 600 °C naar organische stof voor waterbodems.

- o Uit onderzoek van 29 waterbodemonsters van de Dollard tot en met de kom van de Westerschelde (1990) en van 164 waterbodemonsters uit de Rotterdamse havens (monstercampagne 1990) [6] worden conversiefactoren voorgesteld voor zoute en brakke bodems:

$$\begin{aligned} \text{org. stof} &= 1,038 \times \text{org. koolstof} && \text{(voor zoute bodems);} \\ \text{org. stof} &= 1,301 \times \text{org. koolstof} && \text{(indicatie voor brakke bodems).} \end{aligned}$$

1): de regressielijnen zonder de eis van evenredigheid zijn hierbij buiten beschouwing gelaten, deze regressies geven geen ander inzicht in de problematiek.

In een latere interne notitie van RIZA (1991) worden de conclusies gerelativeerd met als reden de ontoereikende opzet van het onderzoek.

- o Uit een onderzoek van 66 slibmonsters van de Slikken van Viane (1991) [43] wordt een conversiefactor van 1,90 geconcludeerd. Bij dit onderzoek zijn alle drie methoden betrokken geweest. De gloeiverliesmethode werd bij 600 °C uitgevoerd. Bij statistische uitwerking van de resultaten worden de volgende regressielijnen tussen de methoden gevonden:

$$\begin{aligned}\text{org.C (dichrom.)} &= 0,809 \times \text{org.C (elem.anal.)} + 0,041 \times \% \text{ lutum} + 0,182 \\ \text{gloeiverlies} &= 1,904 \times \text{org.C (elem.anal.)} + 0,283 \times \% \text{ lutum}\end{aligned}$$

Opmerkingen:

1. De correctiefactor voor lutumgebonden water (0,283) is veel groter dan de in de normen genoemde factoren, zie 3.2.1.
2. De factor 0,809 in de eerstgenoemde formule suggereert dat de gemiddelde oxideerbaarheid van koolstof in de organische stof niet 4 eq/mol is maar slechts 3,2 eq/mol. Dit kan worden veroorzaakt door het feit dat het rendement van de dichroomaat-oxidatie lager is dan 100%, of door het feit dat de gemiddelde valentie van koolstof in de organische stof hoger is dan 0 (in dit geval +0,8).

- o Bij vergelijking van de drie methoden (gloeiverlies 600 °C) voor 32 (zoute-)waterbodemmonsters uit de havens van Harlingen, Vlieland, Terschelling en Ameland (1991) [4] worden de volgende regressielijnen gevonden tussen de bepalingsmethoden:

$$\begin{aligned}\text{org.C (dichrom.)} &= 1,26 \times \text{org.C (elem.anal.)} \quad (\text{alleen monsters van de eilanden}); \\ \text{gloeiverlies} &= 1,95 \times \text{org.C (elem.anal.)} \quad (\text{alle monsters}).\end{aligned}$$

Opmerkingen:

1. Opvallend is dat in dit onderzoek een hoge correctiefactor (1,26) tussen de dichroomaatmethode en de elementair analyse wordt gevonden. De oorzaak hiervoor is niet bekend. Zij zou kunnen liggen bij chloride; hieromtrent is in het rapport niets aangegeven.
2. In het rapport wordt gemeld dat berekening van regressielijnen per lokatie ('eilanden' en 'Harlingen') in bijna alle gevallen statistisch niet verantwoord is. Geheel andere factoren dan bovenstaande worden gevonden wanneer bij de berekening van de regressielijnen 'niet-evenredigheid' wordt meegenomen.

4.2 Spreiding binnen de bepalingsmethoden

Uit ringonderzoeken kunnen statistische gegevens worden verkregen van de verschillende bepalingsmethoden. Het aantal ringonderzoeken dat hiertoe voldoende gegevens biedt is echter beperkt.

Uit ringonderzoeksresultaten van ISE [21] en RIZA [42At/mC] kan een indruk worden verkregen van de herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid van de bepalingsmethoden. Een weergave hiervan is gegeven in tabel 4.

Deze gegevens betreffen ringonderzoeken over Nederlandse (RIZA) en wereldwijd gevestigde (ISE) laboratoria. Conclusies kunnen echter slechts met de nodige voorzichtigheid worden getrokken. Detailinformatie omtrent de uitvoering van de methoden is niet altijd bekend, zoals de gloeitemperatuur, het destructiemedium en het al of niet toepassen van correctiefactoren.

Tabel 4.

Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid voor bepalingmethoden van organische stof en organisch koolstof.

Gloeirestmethoden:

	<u>Herhaalbaarheid</u>	<u>Reproduceerbaarheid</u>
ISE	circa 3 %	13 - 40 % ¹⁾
RIZA nr. 72 (1994)	2 - 2,5 %	13,6 % ²⁾ 89,7 % ³⁾

1): deze methode werd meegenomen vanaf 1994.

2): resultaatnivo 35% gloeirest (600 °C).

3): resultaatnivo 11% gloeirest (600 °C).

Elementaire analyse (TOC):

	<u>Herhaalbaarheid</u>	<u>Reproduceerbaarheid</u>
ISE	-	-
RIZA nr. 72 (1994)	1 - 2 %	75 - 85 %
RIZA nr. 79 (1994)	5 %	34 %
RIZA nr. 92 (1995)	13 %	25 %

Dichromaatdestructie, gevolgd door titrimetrie:

	<u>Herhaalbaarheid</u>	<u>Reproduceerbaarheid</u>
ISE	4 % (spectrometrie 2 %)	10 - 20 % (spectrometrie 10 - 20 %)
RIZA nr. 79 (1994) ¹⁾	5 %	24 %
RIZA nr. 92 (1995) ¹⁾	6 %	15 %

1): het betreft hier de kenmerken van de bepaling van chemisch zuurstofverbruik. De bepaling van organische stof (dichromaatdestructie) werd niet uitgevoerd.

De kenmerken van de CZV-bepaling kunnen als indicatie dienen voor die van de organische-stofbepaling.

5 DISCUSSIE

In dit rapport wordt de complexiteit van de bepaling van organische stof onderstreept. Uit het onderzoek naar de verschillende bepalingsmethoden is duidelijk dat geen van de methoden leidt tot het juiste gehalte aan organische stof. De methoden hebben alle last van storende componenten of factoren die hoe dan ook in bodemmateriaal aanwezig zijn en waarvoor weinig adequate correctiemogelijkheden beschikbaar zijn. De correcties die op het resultaat worden toegepast zijn veelal empirisch van aard en betreffen een gemiddelde over een bepaald aantal monsters. De juistheid ervan staat in veel gevallen ter discussie.

De storingsen zorgen in alle gevallen voor een overschatting van het gehalte aan organische stof. Van de drie standaardmethoden springt de methode van elementair analyse voor wat betreft het aspect van mogelijke storingsen er het gunstigst uit. Met behulp van deze methode wordt eenduidig koolstof bepaald, zij het, dat het resultaat gecorrigeerd moet worden voor anorganisch koolstof dat in de meetmethode eveneens wordt gemeten.

Door middel van praktijkonderzoeken en vergelijking van resultaten van verschillende bepalingsmethoden op droge bodems en waterbodems is gepoogd een relatie te vinden tussen organische stof en organisch koolstof. Uit de verschillende onderzoeken komt geen eenduidige omrekeningsfactor naar voren. Gevonden factoren liggen ruwweg tussen 1,8 en 2,5; sterk afwijkende factoren zijn echter ook gevonden.

Duidelijk is evenwel dat de thans veelal gehanteerde factor 1,724 in werkelijkheid niet algemeen toepasbaar is. Deze factor geeft een onderschatting van het werkelijk gehalte aan organische stof. Een factor van 1,9 à 2,0 zal waarschijnlijk dichterbij de gemiddelde realiteit liggen. Die realiteit is echter dat de factor sterk afhankelijk is van de bodemmatrix: met name van zout/zoet, het type organische stof en niet in het minst de mate van humificatie in die bodem. Het berekenen van organische stof uit organisch koolstof is daarmee een uiterst dubieuze zaak, zowel voor droge bodems als voor waterbodems.

Eveneens is getracht relaties te leggen tussen de bepalingsmethoden onderling, uitgaande van praktijkmonsters van waterbodems. De regressielijnen die als relatie hierbij worden berekend zijn geenszins eenduidig van aard, maar verschillen van lokatie tot lokatie. Voorstellen zijn gedaan met betrekking tot omrekeningsfactoren voor zoute en zoete waterbodems. Deze factoren worden echter in de individuele onderzoeken niet bevestigd.

Het feit dat geen van de bepalingsmethoden leidt tot een juist resultaat, leidt ertoe dat bij de uiteindelijke keuze voor een bepalingsmethode eveneens een aantal 'secundaire' aspecten meespeelt. Deze aspecten zijn bijv. de prijs van de bepaling, de benodigde investering in apparatuur, de bewerkelijkheid, de uitvoeringstijd en de veiligheid bij de uitvoering. In tabel 5 zijn kenmerken voor vijf meetmethoden weergegeven.

Gebaseerd op deze kenmerken valt de gloeiverliesmethode (550/600 °C) gunstig uit ten opzichte van de andere bepalingsmethoden.

In de literatuur is zeer weinig bekend van de exacte samenstelling van organische stof in bodems en van het mechanisme van adsorptie dat het (tijdelijk) niet beschikbaar zijn van verbindingen voor de omgeving bewerkstelligt. Vanwege deze onbekendheid met de hoedanigheid van organische stof doet de vraag zich voor of het relevant is de juistheid van een bepalingsmethode voor organische stof te beoordelen. Zelfs bij een juiste meting van het gehalte aan organische stof blijft het dubieus of daarmee de invloed op de (niet)beschikbaarheid van verbindingen is vastgelegd.

Organische stof is geen eenduidig medium; immers, voor verschillende bodemmatrices worden zeer verschillende fracties aan koolstof in de organische stof gevonden. Dit betekent dat bij gelijke gehalten aan organische stof in bodems de mate van niet beschikbaar zijn van verbindingen toch verschillend kan zijn.

Tabel 5.

Vergelijking van een aantal kenmerken voor drie bepalingsmethoden voor organische stof of organisch koolstof.

	elementair analyse	NO/Cr ₂ O ₇ ²⁻	NO/Cr ³⁺	GV(550/600)	GV(850)
meting van	OC	OC	OC	OS	OS
detectie op	gevormd CO ₂	overmaat Cr ₂ O ₇ ²⁻ (titratie)	gevormde Cr ³⁺ (spectrometrie)	massaverlies	massaverlies
monstervoorbehandeling	1. drogen 2. malen 3. reactie met zuur 4. drogen	1. drogen 2. malen	1. drogen 2. malen	1. drogen 105 °C	1. drogen 105 °C
monsterhoeveelheid	100 - 500 mg	100 mg - 1 g	100 mg - 1 g	5 - 20 g	5 - 20 g
meetbereik ¹⁾	0 - 12 %OC	0 - 15 %OC	0 - 15 %OC	0 - 100 %OC	0 - 100 %OC
storingen bij bepaling	1	3,4	4	2,4	1,2,3,4
correctiemogelijkheden op storingen	redelijk	slecht	slecht	slecht	slecht
correctie door	bepaling an-org. koolstof	toepassen emp. factoren	toepassen emp. factoren	toepassen emp. factoren	toepassen emp. factoren; evt. reactie met zuur
indicatie rendement bepaling	100%	85-100%	85-100%	100%	100%
reproduceerbaarheid ²⁾	oo	oo	oo	o	o
herhaalbaarheid ³⁾	ooo	oooo	n.b.	oo	oo
onjuistheid bepaling ⁴⁾	o	ooo	oo	oo	oooo
moeilijkheid uitvoering	oo	ooo	ooo	o	o
investering apparatuur (Fl.)	95.000	25.000	35.000	20.000	20.000
prijs bepaling Fl. ⁵⁾	70	35	35	20	20
bewerkelijkheid	oo	ooo	ooo	o	o
uitvoeringstijd bepaling	oo	oo	oo	o	o
veiligheidsrisico uitvoering	oo	ooo	ooo	o	o

Verklaring der gebruikte tekens:

n.b.: niet bekend;

NO/Cr₂O₇²⁻: dichromaatmethode, titratie;

NO/Cr³⁺: dichromaatmethode, spectrometrie;

GV550/600): gloeiverlies 550 °C/600 °C;

GV(850): gloeiverlies 850 °C;

Storingen:

- 1: anorganisch koolstof (carbonaten);
- 2: structuurgebonden water;
- 3: zouten (chloride);
- 4: anorganische verbindingen (bijv. Fe^{2+} , S^{2-}).

Opmerkingen:

o: hoe meer bolletjes, des te meer het betreffende kenmerk tot uiting komt.

- 1): op basis van de hoogste monsterhoeveelheid.
- 2): reproduceerbaarheid: op basis van schatting (meer bolletjes: **minder** goede reproduceerbaarheid).
- 3): herhaalbaarheid: op basis van jaarrapport ISE 1994 (meer bolletjes: **minder** goede herhaalbaarheid).
- 4): correcties ingecalculeerd, bedoeld is de mogelijke onjuistheid.
- 5): het betreft hier een gemiddelde prijs.

Organische stof is vanwege het adsorptie-effect een essentiële parameter in de beoordeling van de verontreinigingsgraad van (water)bodem. Gezien de onbekendheid met de hoedanigheid van organische stof en de vele mogelijke storingen bij de methoden wordt met name de eenduidigheid van de bepalingsmethode, het ongevoelig zijn voor storingen en het 'weten wat je meet', van groot belang.

Gelet op deze kenmerken voldoet de elementair-analysemethode nog het best aan de gestelde verwachtingen. Bij beschouwing van de kenmerken, zoals genoemd in tabel 5, kan de gloeiverliesmethode (600 °C) worden gekozen als aanvaardbaar alternatief.

Van de dichromaatmethoden is die waarbij spectrometrische meting plaatsvindt de beste keuze, gezien de ongevoeligheid voor zouten.

6 PLAN VAN AANPAK VOOR HET VERDER ONDERZOEK

In dit hoofdstuk wordt de plan van aanpak gegeven voor het praktisch onderzoek (fase 2) naar bepalingmethoden voor organische stof.

Uit het literatuuronderzoek kan worden geconcludeerd dat de elementair-analysemethode de meest eenduidige methode is voor de bepaling van organische stof, en daarmee als methode gunstig afsteekt bij andere keuzen. De gloeirestbepaling (600 °C) kan dienen als aanvaardbaar alternatief.

In het praktisch onderzoek worden waterbodems betrokken van verschillende matrices. De te onderzoeken matrices zijn:

- baggerspecie/klei-achtig: zoet en zout;
- zandachtig: zoet en zout;
- veen: zoet.

Het praktisch onderzoek bestaat uit twee gedeelten:

- 1) De prestatiekenmerken van de voorgestelde methodieken worden vastgesteld. Op basis van de evaluatie in hoofdstuk 5 wordt het niet zinvol geacht metingen uit te voeren met betrekking tot de kenmerken juistheid en lineariteit van de bepalingmethoden. Dit betekent dat de prestatiekenmerken worden beperkt tot de kenmerken herhaalbaarheid, aantoonbaarheidsgrens en reproduceerbaarheid. De definitie van de prestatiekenmerken zijn conform het document 'Prestatiekenmerken voor meetmethoden in het kader van het actieprogramma normalisatie en validatie van milieumeetmethoden', van H.J. van de Wiel, M.A.F.P. van Rooij en H. Janssens [54].
- 2) Voor de bovengenoemde waterbodemmatrices wordt onderzocht of tussen de twee methoden correlatiefactoren bestaan. Hierbij wordt eveneens bekeken of, in het geval dat er geen eenduidige factor is aan te wijzen, er eventueel per matrix correlatiefactoren bestaan. In dit geval wordt onderzoek gedaan naar de oorzaken waardoor factoren per matrix verschillend zijn. Door de uitvoering van dit onderzoek in één laboratorium wordt een aantal spreidings-oorzaken tenietgedaan die bestaan bij uitvoering door verschillende laboratoria.

Op basis van de onderzoeksgegevens wordt, eventueel per matrix, één van de twee methoden als standaardmethode aangewezen. In het geval dat beide methoden zijn aan te wijzen, zal een relatie tussen de methoden vastgesteld worden.

7 UITVOERING VAN HET ONDERZOEK

In dit hoofdstuk wordt de werkwijze bij de bepalingen en het gebruikte instrumentarium en de toegepaste kwaliteitsborging beschreven.

7.1 Werkwijze

7.1.1 Voorbehandeling van monstermateriaal

Voldoende monstermateriaal is in een droogstoof gedurende 16 uur gedroogd bij 105 °C. Het droge materiaal werd vermalen met behulp van een elektrische mortier en stamper en gezeefd over een zeef met een maaswijdte van 210 µm. Het malen is zolang voortgezet tot meer dan 95 gew.-% van het materiaal de zeef passeerde.

7.1.2 Bepaling van het gloeiverlies

Van het voorbehandelde monstermateriaal is 10-12 g afgewogen in een porseleinen kroesje en tot constante massa (verschil $\leq 0,03$ g) aan de lucht gegloeid in een gloeioven bij 600 °C, conform NEN 6620. Na de laatste weging is het gloeiverlies berekend. De meting van het gloeiverlies is uitgevoerd in tweevoud.

7.1.3 Bepaling van het gehalte aan TOC (elementair analyse)

Van het voorbehandelde monstermateriaal is het gehalte aan totaal organisch koolstof (TOC) bepaald met behulp van een koolstofanalyzer. De methode is afgeleid van NEN 5756.

Tijdens deze bepaling is in eerste instantie het totaal-koolstofgehalte gemeten. Daartoe is 0,8 - 1,2 g van het monster afgewogen in een schuitje en gegloeid bij 1300 °C in een buisoven in zuurstofatmosfeer. De hoeveelheid totaal koolstof (TC) is bepaald door meting van de hoeveelheid vrijkomende kooldioxide met behulp van infraroodspectrometrie. Vervolgens is een tweede gedeelte van het monster (0,8 - 1,2 g) afgewogen in een erlenmeyer van 100 ml. Hieraan is 20 ml water toegevoegd. Na plaatsing van de erlenmeyer in het circuit van de meetopstelling is 6,0 ml gec. o-fosforzuur toegevoegd en is onder roeren verwarmd tot 70 °C. De hoeveelheid anorganisch koolstof is bepaald (TIC) door meting van de vrijkomende kooldioxide met behulp van infraroodspectrometrie. Er bestaat een theoretische verhouding tussen het TIC-gehalte en het gehalte aan calcië, zoals dat wordt bepaald volgens NEN 5757. Deze factor bedraagt 8,33 (massa CaCO_3 /massa C).

Het verschil tussen beide resultaten (TC - TIC) is het gehalte aan TOC.

De metingen van TC en TIC zijn ieder in tweevoud uitgevoerd. Voor het TOC-gehalte is steeds het verschil van beide gemiddelden genomen.

De praktische verhouding tussen gloeiverlies en TOC (=factor GV600/TOC) is berekend door:

$$\text{factor}(\text{GV600}/\text{TOC}) = \% \text{ GV} / \% \text{ TOC}$$

Naast de bepaling van gloeiverlies en TOC is van elk monster tevens het percentage droge stof, minerale delen < 2 µm (lutum) en het gehalte aan zout bepaald.

De bepaling van minerale delen < 2 µm vindt plaats conform NEN 5753 (pipetmethode), uitgaande van het voorbehandelde monster.

Het zoutgehalte is berekend uit het gehalte aan chloride. Dit laatste is gemeten met behulp van een doorstroomanalyzer (conform NEN 6651) nadat 25 g van het voorbehandelde monster gedurende 1 uur is geëxtraheerd met 100 ml gedemineraliseerd water. Het zoutgehalte is berekend door vermenigvuldiging van het gemeten gehalte aan chloride met een factor 1,65.

7.2 Instrumentarium en kwaliteitsborging

Ten behoeve van de bepaling van het gloeiverlies bij 600 °C is gebruik gemaakt van een

gloeistoof*). De juistheid van de gloeitemperatuur wordt maandelijks gecontroleerd met behulp van een onafhankelijk, geijkt thermokoppel. Tijdens het onderzoek is een daartoe bereid praktijkmonster (mengsel van klei, zand en slib) toegepast als controlemonster. Van dit praktijkmonster worden de meetresultaten bijgehouden in een Shewhartcontrolekaart. De gerealiseerde relatieve reproduceerbaarheid (RSDR) bedraagt 10,2 % bij een gemiddeld gloeiverlies van 3,85 gew.-%. Bij een gloeiverlies van 8,40 % bedraagt de relatieve reproduceerbaarheid 4,52 %.

Bij de bepaling van elementair koolstof is de indirecte methode toegepast. Hierbij is het totaalgehalte aan koolstof gemeten en vervolgens het gehalte aan anorganisch koolstof. Dit laatste gehalte is steeds van het totaalgehalte afgetrokken. Als kwaliteitsborging is het instrument dagelijks gecontroleerd en indien nodig opnieuw gekalibreerd met behulp van zuivere grafiet (100,0 gew.-%C) en calciumcarbonaat (12,0 gew.-%C). Deze controle en eventuele kalibratie gebeurt aan de hand van de meting bij 1300 °C (de meting met fosforzuur gebeurt via dezelfde detector).

Tijdens het onderzoek is kaliumcarbonaat (8,69 gew.-%C) toegepast als controlemonster, zowel voor de meting van TC als van TIC. Van dit controlemonster worden de meetresultaten bijgehouden in twee Shewhartcontrolekaarten. De gerealiseerde relatieve reproduceerbaarheid (RSDR) bedraagt 2,22 % voor de TC-meting (gemiddeld meetresultaat 8,62 gew.-%C) en 2,49 % voor de TIC-meting (gemiddeld meetresultaat 8,39 gew.-%C).

Deze reproduceerbaarheden liggen lager dan de binnenlaboratoriumreproduceerbaarheden welke zijn gerealiseerd voor de TOC-bepaling in RIZA-ringonderzoeken; deze bedroegen 1-2 % [42B], 5 % [42A] en 13 % [42C].

Ter vergelijking: de relatieve binnenlaboratoriumreproduceerbaarheid voor de TOC-bepaling, zoals die wordt uitgevoerd in het laboratorium van RIZA, bedraagt 2,31 % (resultaatsnivo TOC 5,6 gew.-%). De relatieve binnenlaboratoriumreproduceerbaarheid van de TC-bepaling bedraagt 1,43 % op een nivo van 7,69 gew.-%. Opgemerkt moet worden dat RIZA voor de TOC-bepaling de directe meetmethode toepast, waarbij het aanwezige anorganische koolstof door voorbehandeling met zoutzuur wordt verwijderd.

7.3 Meetprogramma

Ten behoeve van de bepaling van de prestatiekenmerken is van zeven waterbodems van verschillende matrices de herhaalbaarheid in de bepaling van gloeiverlies en TOC gemeten door minimaal tien gelijktijdig of direct na elkaar uitgevoerde metingen. De hierbij toegepaste matrices zijn: zand (zoet en zout), slib (zoet en zout) en veen (zoet).

Aan de hand van resultaten van de zoute zandbodem, dat een zeer laag gehalte aan organische stof bezit, is voor beide bepalingen de aantoonbaarheidsgrens gemeten.

Ten behoeve van het onderzoek naar de correlatiefactor tussen het gloeiverlies en het gehalte aan TOC zijn deze parameters bepaald op 113 waterbodems, met zoveel mogelijk variëteit in matrixkenmerken als gehalte aan lutum, organische stof en zout. Met behulp van de resultaten is de afhankelijkheid bekeken tussen de correlatiefactor en de matrixkenmerken. Naar aanleiding hiervan zijn de metingen toegespitst op het gloeiverlies en het zoutgehalte. Door middel van metingen aan deze twee grootheden is de invloed van het zoutgehalte op het gloeiverlies onderzocht en het effect van het zout op de correlatiefactor. Voor dit onderzoek is gebruik gemaakt van zoute waterbodemmonsters en van zoete waterbodems, waaraan zouten in droge vorm en in de vorm van oplossingen (kunstmatig samengesteld zeewater) zijn toegevoegd.

*): merk Linn High Therm VMK 135.

**): fabrikaat Eltra.

8 RESULTATEN VAN DE PRESTATIEKENMERKEN

In dit hoofdstuk worden resultaten weergegeven van onderzoek naar de prestatiekenmerken, met name herhaalbaarheid en aantoonbaarheidsgrens, van de bepalingen van het gloeiverlies en TOC. De onderzoeken zijn uitgevoerd op zeven monsters van diverse matrices, te weten slib, klei, veen en zand. Verder zijn verschillende nivo's van organische stof in het onderzoek betrokken, alsmede verschillende gehalten aan zout.

De herhaalbaarheid is bepaald door minimaal tien herhaalde metingen.

De aantoonbaarheidsgrens is bepaald aan de hand van tien herhaalde metingen op een monster met een zeer laag gehalte aan organische stof.

De bepaling van TOC vindt plaats door meting van het gehalte aan totaal koolstof (TC) en totaal anorganisch koolstof (TIC) en van deze twee resultaten vervolgens het verschil te nemen. Bij de bepaling van de herhaalbaarheid van TOC is - conform de werkwijze bij een serie van monsters - eerst minimaal tien maal de meting van TC uitgevoerd, vervolgens minimaal tien maal de meting van TIC. Daarna is tien maal het gehalte aan TOC berekend door het verschil te berekenen van elke combinatie TC-TIC, zijn de TOC-waarden gemiddeld en is de standaarddeviatie (=herhaalbaarheid) berekend. Indien eerst TC-waarden worden gemiddeld, evenals de TIC-waarden en voor het verschil de standaarddeviaties worden gecombineerd, blijkt dit een herhaalbaarheid op te leveren die enkele tienden procenten lager is.

Detailresultaten van de metingen zijn weergegeven in bijlage 1. De resultaten zijn in samenvatte vorm weergegeven in tabel 6.

Tabel 6.

Herhaalbaarheid van de bepaling van het gloeiverlies (600 °C) en TOC.

	Zoutgehalte (mg/l)	Gemiddelde TOC (%)	RSDr TOC (%)	Gemiddeld GV (%)	RSDr GV (%)
Westerschelde (zand)	13400	0,117	45,6	1,29	10,2
Amer (fijn zand)	41	0,864	8,0	1,70	14,7
Loswal Rozenburg (slib)	1980	2,393	6,7	7,29	5,8
Haven Westergoot (slib)	136	5,621	0,85	12,2	2,9
Voorhaven Snelle Sluis (slib)	152	5,771	1,0	12,6	3,3
Zuidhaven Nieuwe Merwede (slib)	1340	5,372	2,6	13,4	3,2
Noord-Holland (veen)	106	52,62	1,6	60,7	1,6

Opmerking: De herhaalbaarheden (RSDr) betreffen relatieve herhaalbaarheden.

De relatieve herhaalbaarheid van de bepaling van het gloeiverlies bedraagt 10 - 15 % voor gloeiverliezen lager dan 2 gew.-%. Rond 7 gew.-% gloeiverlies bedraagt de relatieve herhaalbaarheid circa 6 %. Bij gloeiverliezen hoger dan 10 gew.-% bedraagt de relatieve herhaalbaarheid circa 3 %.

De relatieve herhaalbaarheden in de bepaling van TOC blijken van gelijk nivo of lager te zijn dan die van het gloeiverlies, bij gloeiverliezen hoger dan 10 % (TOC hoger dan 5 %) bedraagt de herhaalbaarheid in de TOC-bepaling 1 - 2,6 % ten opzichte van circa 3 % voor de gloeiverlies-bepaling. De relatieve herhaalbaarheid bedraagt circa 8 % bij een TOC-gehalte van circa 1 gew.-%. Alleen op zeer laag nivo (monster Westerschelde) is de relatieve herhaalbaarheid hoog. De oorzaak hiervan ligt in het feit dat de TOC-meting een verschilmeting betreft.

Voor alle monsters - behoudens monster Noord-Holland(veen), dat een zeer laag gehalte aan TIC heeft - geldt dat de relatieve herhaalbaarheid in de TOC voor het grootste deel is bepaald door

de spreiding in de meting van *anorganisch* koolstof.

De aantoonbaarheidsgrens is voor beide bepalingen aan de hand van het monster Westerschelde berekend als 3x de absolute spreiding in het meetresultaat. De aantoonbaarheidsgrens bedraagt voor de gloeiverliesbepaling 0,4 gew.-% en voor de TOC-bepaling 0,16 gew.-%. Voor de meting van TC bedraagt de aantoonbaarheidsgrens 0,03 gew.-%, voor de TIC-meting 0,15 gew.-%.

Conclusies:

- De aantoonbaarheidsgrens bedraagt 0,4 gew.-% voor de gloeirestmethode en 0,16 gew.-% voor de TOC-methode.
- De relatieve herhaalbaarheid bedraagt voor de gloeiverliesmethode 3 % voor gloeiverliezen > 10 gew.-%, 6 % voor gloeiverliezen rond 7 gew.-% en 10-15 % voor gloeiverliezen < 2 gew.-%.
De relatieve herhaalbaarheid bedraagt 1-3 % bij TOC-gehalten rond 5 gew.-% en 8 % bij TOC-gehalten rond 1 gew.-%.

9 ONDERZOEK NAAR DE VERGELIJKBAARHEID VAN GLOEIVERLIES EN TOC

9.1 De factor gloeiverlies/TOC

In dit hoofdstuk zijn resultaten gerapporteerd van onderzoek naar de factor gloeiverlies/TOC. Van 113 zoete, zoute en brakke waterbodemmonsters, afkomstig uit geheel Nederland, is achtereenvolgens het percentage droge stof (105 °C), het gloeiverlies (600 °C) en het percentage TC, TIC en TOC bepaald. Om eventuele afhankelijkheden van de monstermatrix te kunnen onderzoeken is tevens voor elk monster het gehalte aan minerale delen $< 2 \mu\text{m}$ en het gehalte aan zout bepaald. De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in bijlage 2. Van elk monster is daarbij de herkomst aangegeven alsmede de matrix van het bodemmateriaal. In de tabel zijn de monsters gesorteerd aan de hand van oplopend gloeiverlies. De laatste kolom bevat de berekende factor tussen gloeiverlies en percentage TOC.

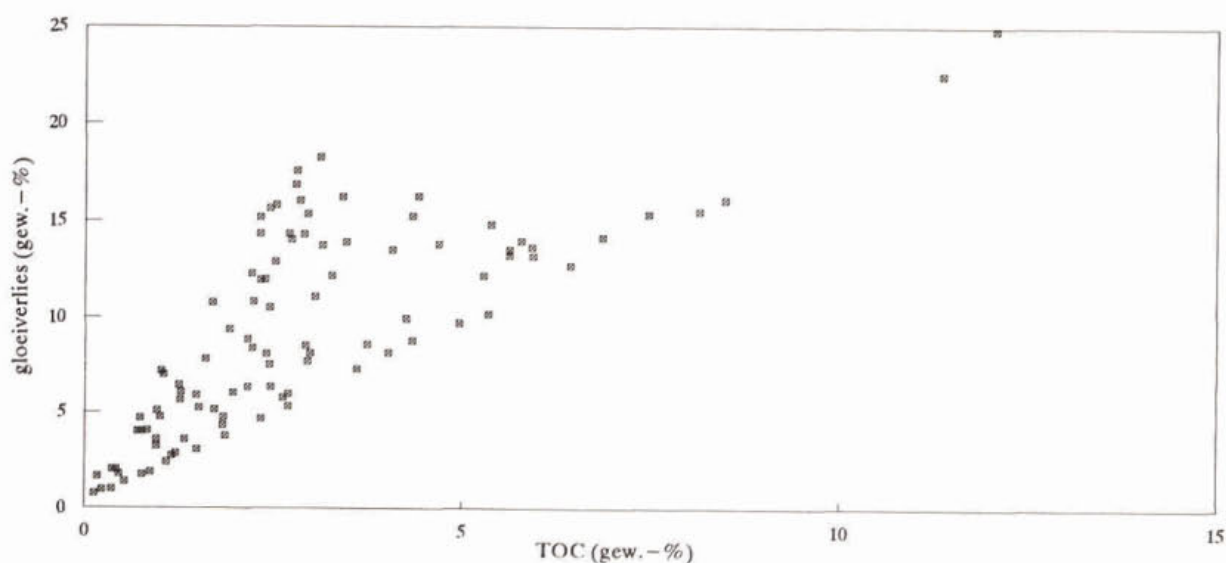
Bij het verdere onderzoek zijn de monsters met een gloeiverlies lager dan 2 gew.-% buiten beschouwing gelaten. Redenen hiervoor zijn:

- De mogelijke fout in het percentage TOC is hoog, omdat het percentage afkomstig is van een verschilmeting (TC-TIC). Daarmee beïnvloedt de mogelijke fout teveel de factor GV600/TOC.
- Gloeiverliespercentages lager dan 2 gew.-% zijn niet relevant bij de toetsing van waterbodems.

In figuur 3 is het gloeiverlies uitgezet als functie van het percentage TOC. De grafiek vertoont geen rechte lijn, zoals zou kunnen worden verwacht, maar een wolk aan meetpunten, die zich alle bevinden aan de bovenzijde van een denkbeeldige lijn met een richtingscoëfficiënt van ongeveer 2.

De factor GV600/TOC is dus zeker geen constante - in dat geval zouden alle meetpunten door een rechte lijn verbonden kunnen worden of minstens in de buurt van een rechte lijn liggen - maar varieert van monster tot monster.

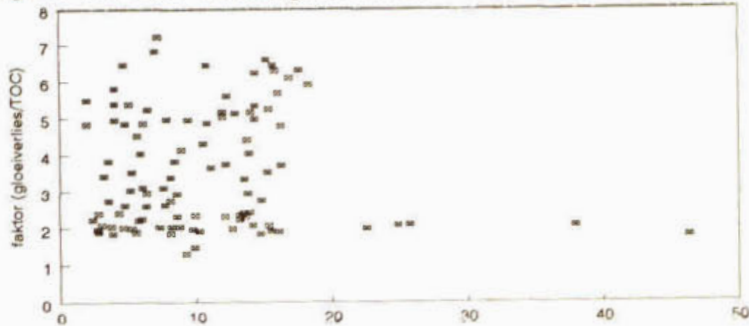
Figuur 3. Gloeiverlies als functie van TOC-gehalte.



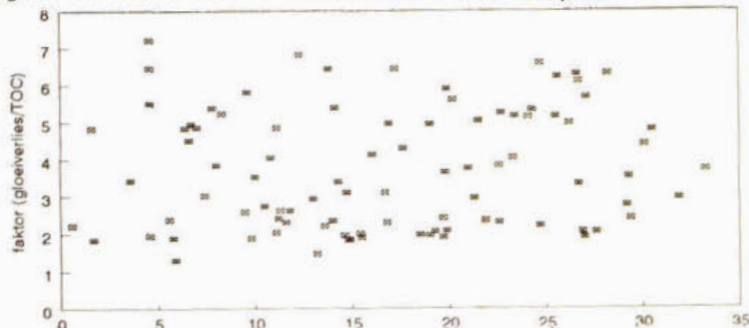
Om de oorzaak van het niet constant zijn van de factor GV600/TOC op te helderen, is onderzocht of er een relatie bestaat tussen de factor enerzijds en respectievelijk het gloeiverlies,

het percentage minerale delen $< 2 \mu\text{m}$, het zoutgehalte van het water in het waterbodemmonster en het percentage TIC anderszijds. Daartoe is de factor als functie van deze grootheden uitgezet in de figuren 4, 5, 6 en 7. Voor het zoutgehalte is uitgegaan van het gehalte aan NaCl dat is berekend aan de hand van het gemeten gehalte aan chloride.

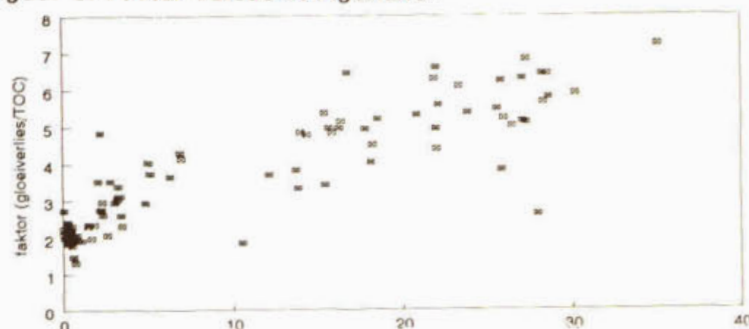
Figuur 4. Factor versus gloeiverlies.



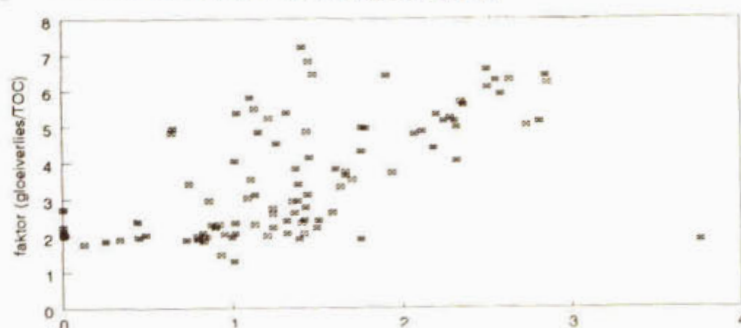
Figuur 5. Factor versus % minerale delen $< 2 \mu\text{m}$.



Figuur 6. Factor versus zoutgehalte.



Figuur 7. Factor versus % anorg. C (TIC).



Uit de grafieken kan worden geconcludeerd dat er geen relatie bestaat tussen de factor en het gloeiverlies, evenmin bestaat een relatie tussen de factor en het percentage minerale delen $< 2 \mu\text{m}$ en tussen de factor en het percentage TIC. Wel blijkt er een relatie te zijn tussen de factor en het zoutgehalte (figuur 7). De factor bedraagt circa 2,0 voor monsters met lage zoutgehaltes ($< 2 \text{ g/l}$) en wordt vervolgens hoger bij toenemende zoutgehaltes tot een waarde van ongeveer 6. Voor vijf monsters wordt een lagere factor gevonden (1,30 - 1,77); drie van deze monsters betreffen veenmonsters met een zeer hoog gloeiverlies.

De vraag doet zich voor wat de oorzaak is voor het hoger worden van de factor bij zoutgehaltes hoger dan 2 g/l . Twee oorzaken kunnen worden aangewezen:

- 1) bij hogere zoutgehaltes ondervindt de TOC-bepaling een storing, waardoor deze een te laag resultaat geeft;
- 2) bij hogere zoutgehaltes geeft het gloeiverlies een vals positief resultaat.

Een storing bij de TOC-bepaling wordt niet waarschijnlijk geacht, gezien de hoogte van de verbrandingstemperatuur (1300°C). Bovendien zou een dergelijke storing naar alle waarschijnlijkheid ook bij de gloeiverliesbepaling optreden.

De tweede oorzaak, het vals positief resultaat van het gloeiverlies, kan optreden doordat:

- Zouten verdampen of sublimeren bij 600°C . Het massaverlies dat hierdoor ontstaat draagt bij aan het gloeiverlies. Deze storing treedt niet op bij de TOC-bepaling omdat bij deze bepaling alleen gevormd koolzuurgas wordt gedetecteerd.
- Anorganisch koolstof ontwijkt (in de vorm van kooldioxide) bij 600°C . Anorganisch koolstof is voor het merendeel aanwezig in de vorm van calciumcarbonaat (CaCO_3). Bij verhitting tot voldoende hoge temperatuur ontleedt calciumcarbonaat waarbij kooldioxidegas ontwijkt. Het massaverlies dat hierdoor ontstaat draagt bij aan het gloeiverlies.

Beide mogelijke oorzaken zijn onderzocht. De resultaten zijn in paragraaf 9.2 gerapporteerd.

In het kader van dit onderzoek wordt de grens van 2 g/l voor het zoutgehalte genomen als grens tussen zoet en brak of zout. Monsters met een zoutgehalte lager dan 2 g/l worden zoet genoemd, monsters met een zoutgehalte hoger dan 2 g/l worden brak of zout genoemd.

9.2 Onderzoek naar massaverlies bij gloeien

9.2.1 Onderzoek naar het ontwijken van zouten bij gloeien.

Om uitsluitsel te verkrijgen omtrent de oorzaak van het hoger worden van de factor GV600/TOC bij hoger wordende zoutgehaltes, is van een aantal zouten die voorkomen in zeewater het gloeiverlies bepaald.

De gemiddelde samenstelling van zeewater (naar Binas, [55]) is weergegeven in tabel 7.

Het gloeiverlies bij 600°C is bepaald van de zouten natriumchloride, magnesiumsulfaat, natriumsulfaat, kaliumchloride en kaliumsulfaat. Behalve van de zouten in zuivere vorm is ook het gloeiverlies gemeten van een mengsel van twee zouten, nl. natriumchloride en magnesiumsulfaat.

De resultaten van de metingen zijn weergegeven in tabel 8.

De gloeiverliezen van de zouten en het zoutmengsel zijn dusdanig laag dat geconcludeerd wordt dat verdampen of sublimeren van zouten bij 600°C niet de oorzaak is van het hoger worden van de factor GV600/TOC bij hogere zoutgehaltes.

Tabel 7. De gemiddelde samenstelling van onvervuild Noordzeewater [55].

	zeewater (mg/l)	zeezout (%)
Anionen:		
chloride	19455	55,04
sulfaat	2715	7,68
bicarbonaat	144	0,41
bromide	67	0,19
boraat	27	0,075
fluoride	1	0,003
Kationen:		
natrium	10820	30,61
magnesium	1304	3,69
calcium	410	1,16
kalium	390	1,10
strontium	13	0,038

Tabel 8. Gloeiverliezen bij 600 °C van verschillende zouten.

Zout	Inweeg (g)	Gloeiverlies (%)
NaCl	9,59	0,10
KCl	7,77	<0,05
Na ₂ SO ₄	9,13	0,11
K ₂ SO ₄	10,00	0,80
MgSO ₄	7,21	0,52
mengsel NaCl 50,4 % en MgSO ₄ 49,6 %	12,42	1,37

9.2.2 Onderzoek naar het ontwijken van anorganisch koolstof bij gloeien.

Van twee vormen van calciumcarbonaat is het gloeiverlies bij 600 °C bepaald, nl. van amorf CaCO₃ en van schelpmateriaal, gemalen tot deeltjes kleiner dan 250 µm. Schelpmateriaal bestaat uit calciëet, dat in de Nederlandse bodem de meest voorkomende vorm van calciumcarbonaat is. Natuurlijk gevormd calciëet heeft een rhombische of hexagonale kristalstructuur. De gemeten gloeiverliezen bedragen 0,88 % voor het amorphe calciumcarbonaat en 2,37 % voor het gemalen schelpmateriaal.

Deze gloeiverliezen geven aan dat ontleding van calciumcarbonaat niet zonder meer de oorzaak is van het toenemen van de factor gloeiverlies/TOC bij hogere zoutgehalten.

De mogelijke ontwijking van anorganisch koolstof uit de monstermatrices tijdens gloeien bij 600 °C is onderzocht door van 36 monsters de resterende hoeveelheid anorganisch koolstof (TIC) te meten op het bij 600 °C gegloeide materiaal. De meting heeft plaatsgevonden met behulp van de koolstofanalyzer. De resultaten zijn weergegeven in tabel 9. Tevens is in deze tabel nogmaals het gehalte anorganisch koolstof weergegeven dat is gemeten in het oorspronkelijke monstermateriaal. De monsters zijn weergegeven in oplopend zoutgehalte, uitgedrukt in g/kgds. Uit de resultaten blijkt dat na gloeien het gehalte anorganisch koolstof zeer licht tot voor sommige monsters zeer fors is afgenomen. Aan de hand van deze resultaten is voor elk monster de hoeveelheid anorganisch koolstof berekend die tijdens het gloeien vóór de meting van het

gloeiverlies is ontweken. De hoeveelheid ontweken anorganisch koolstof is berekend volgens:

hoeveelheid ontweken anorg. C = $TIC_{(oorspronkelijk)} - TIC_{(na\ gloeien)}$

Tabel 9. Resultaten onderzoek naar ontwijking anorganisch tijdens gloeien.

Monster	voor gloeien		GV600	na gloeien 600C			Anorg.C ontweken	Zout
	TC (%)	TIC (%)		TCrest (%)	TICrest (%)	TOCrest (%)		
West-Friesland 3	3.3209	1.5061	4.37	1.4487	1.3913	0.0574	0.1148	0.23
Voorhaven Snelle Sluis	7.1944	1.4235	13.97	1.2231	1.1012	0.1219	0.3223	0.36
Werf Wilton-Feijenoord 2	1.8389	0.6951	2.73	0.7808	0.6450	0.1358	0.0501	0.12
Haven Sliedrecht 3	1.6349	0.4384	2.86	0.3994	0.1944	0.2050	0.2440	0.14
West-Friesland 7	4.1159	1.4944	5.80	1.3595	1.2493	0.1102	0.2451	0.45
Nesserdijk R'dam	2.3121	1.2359	2.40	1.1148	1.0046	0.1102	0.2313	0.26
Leuvehaven R'dam	8.1767	1.3212	14.19	0.9742	0.9479	0.0263	0.3733	1.20
Wijnhaven R'dam	9.5246	1.3906	15.52	1.1546	1.0248	0.1298	0.3658	1.34
Volkerak	1.2428	0.7977	1.46	0.7923	0.7186	0.0737	0.0791	0.38
Westdorp 1	0.7879	0.4324	1.00	0.4310	0.2968	0.1342	0.1356	0.92
Oude Maas 2	2.6093	1.1088	5.29	0.8383	0.6511	0.1872	0.4577	1.53
Merwehaven R'dam	8.8863	1.4213	15.36	0.5445	0.4979	0.0466	0.9234	3.92
Lloydhaven R'dam	2.7969	1.0882	5.17	1.0881	0.9672	0.1209	0.1210	2.04
Veerstoep Rozenburg	3.3944	1.4406	6.06	2.0314	1.5965	0.4349	-0.1559	2.65
Hartelhaven R'dam	3.6944	1.2379	6.37	1.1438	1.0430	0.1008	0.1949	2.03
Nieuwe Maas 5	4.2727	1.3548	8.55	1.1240	1.0864	0.0376	0.2684	4.42
Nieuwe Maas 1	4.7068	1.6684	11.07	1.1559	1.0317	0.1242	0.6367	7.20
Nieuwe Maas 2	3.6071	1.4542	8.88	1.3782	1.1410	0.2372	0.3132	6.03
3e Petroleumhaven R'dam	6.3389	1.9392	16.28	1.1605	1.1223	0.0382	0.8169	23.24
Nieuwe Waterweg 1	1.6871	0.7439	3.22	0.5333	0.4125	0.1208	0.3314	6.35
Veerhaven Perkpolder 1	3.3464	1.7631	7.85	0.8992	0.8351	0.0641	0.9280	15.94
Nieuwe Waterweg 6	1.0572	0.6427	2.00	0.5005	0.2221	0.2784	0.4206	4.58
Calandkanaal 2	5.2109	2.3233	14.32	1.5939	1.4496	0.1443	0.8737	33.79
Hansweert Buitenhaven 1	5.0418	2.3116	14.04	1.1605	1.1223	0.0382	1.1893	26.38
Veerhaven Perkpolder 2	3.6882	1.7835	9.41	1.0056	0.9487	0.0569	0.8348	16.98
Nieuwe Waterweg 2	2.5164	1.2595	5.67	0.7826	0.7793	0.0033	0.4802	8.65
Westbuitenhaven Terneuzen 1	5.076	2.5548	15.83	0.3405	0.2428	0.0977	2.3120	41.38
Nieuwe Waterweg 7	1.4713	0.6516	4.05	0.3095	0.2216	0.0879	0.4300	7.93
Hansweert Buitenhaven 4	5.3185	2.1855	13.75	1.1015	1.1398	-0.0383	1.0457	43.36
Oostbuitenhaven Terneuzen 1	4.5624	2.3642	12.27	1.2378	1.0494	0.1884	1.3148	33.46
Jachthaven Breskens 1	5.1657	2.8587	14.35	0.5977	0.5061	0.0916	2.3526	49.95
Nieuwe Waterweg 8	2.5437	1.6072	3.58	0.9912	1.0361	-0.0449	0.5711	15.86
Handelshaven Breskens 1	5.1162	2.7354	11.95	1.1469	1.0872	0.0597	1.6482	40.88
Maasmond R'dam 1	5.4359	2.6372	17.60	0.5612	0.4761	0.0851	2.1611	63.47
Jachthaven Breskens 2	5.3272	2.8108	12.88	1.1908	1.1349	0.0559	1.6759	46.32
Maasmond R'dam 2	5.1877	2.3526	16.06	0.1263	0.0955	0.0308	2.2571	65.12

TC

TIC

GV600

TCrest

TICrest

TOCrest

Anorg.C ontweken

zout

totaal koolstof

anorganisch koolstof

gloeiverlies 600 C

TC resterend in het gegloeide materiaal

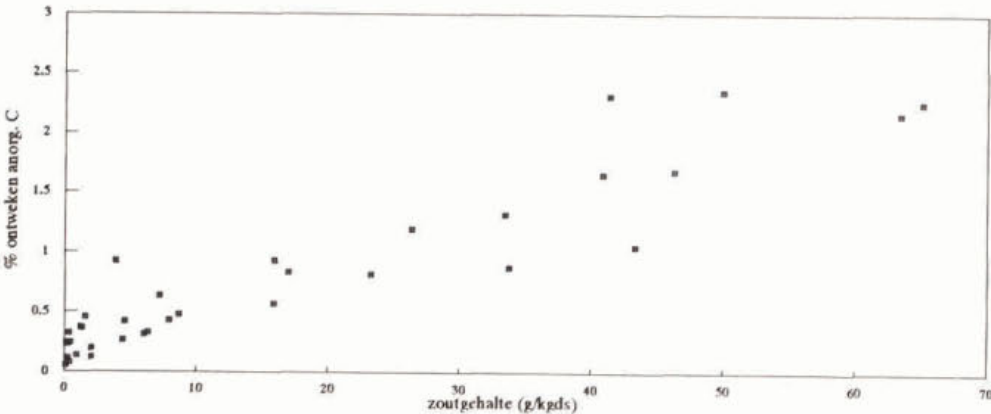
TIC resterend in het gegloeide materiaal

TOC resterend in het gegloeide materiaal

anorganisch koolstof, ontweken tijdens gloeien

zoutgehalte bovenstaande water

Figuur 8. Ontweken anorganisch koolstof versus zoutgehalte.



Figuur 8 toont de grafiek waarin de hoeveelheid tijdens het gloeien ontweken anorganisch koolstof is weergegeven als functie van het zoutgehalte. Uit deze grafiek blijkt duidelijk een verband tussen het zoutgehalte en de ontwikkeling van anorganisch koolstof. Bij hogere zoutgehalten ontwijkt bij het gloeien meer anorganisch koolstof hetgeen resulteert in een hoger gloeiverlies en derhalve in een hogere factor GV600/TOC.

Met behulp van de in dit onderzoek gebruikte monsters is onderzoek gedaan naar het gehalte aan organisch koolstof dat resteert na gloeien van monsters bij 600 °C. Daartoe is op het bij 600 °C gegloeide materiaal eveneens een TC-bepaling uitgevoerd, zodat het gehalte aan TOC kan worden berekend aan de hand van deze gehalten en de hierboven genoemde TIC-gehalten. Deze resultaten zijn eveneens weergegeven in tabel 9. De resterende TOC-gehalten na gloeien bij 600 °C zijn op één uitzondering na (0,43 % voor monster Veerstoep Rozenburg) lager dan 0,3 %. Hieruit kan de conclusie worden getrokken dat het gloeien bij 600 °C in het algemeen afdoende is om de in monsters aanwezige organische stof te verbranden.

9.3 Onderzoek naar oorzaken voor het toenemen van de factor gloeiverlies/TOC

In paragraaf 9.2.2 is duidelijk geworden dat zouten, aanwezig in zeewater, op een of andere wijze invloed hebben op de ontwikkeling van anorganisch koolstof tijdens het gloeien bij 600 °C. De invloed van zouten kan bestaan uit twee effecten:

- 1) De aanwezigheid van zouten kan effect hebben op de morfologie van calciumcarbonaat in waterbodem, of kan bij de afzetting van calciumcarbonaat in waterbodem leiden tot een andere morfologie. Hierdoor kan het calciumcarbonaat in zoute matrices tijdens gloeien bij 600 °C een ander gedrag vertonen dan het aanwezige calciumcarbonaat in de bodem bij zoete matrices.
- 2) De aanwezigheid van zouten kan invloed hebben op het gedrag van calciumcarbonaat tijdens het gloeien zelf, zodanig dat het calciumcarbonaat onder invloed van zouten bij lagere temperaturen ontleedt.

In de volgende hoofdstukken zijn resultaten gerapporteerd van nader onderzoek naar de exacte oorzaken voor het toenemen van de factor gloeiverlies/TOC bij hogere zoutgehalten.

Effect 1 is onderzocht door röntgenonderzoek naar de morfologie van calciumcarbonaat in een zoete, brakke en zoute waterbodem. Vooraf werden de monsters gedroogd en gemalen als beschreven in 7.1.1.

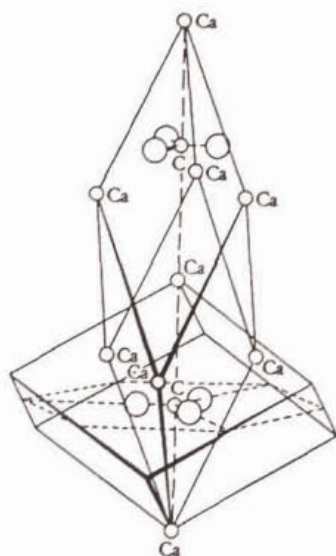
Effect 2 is onderzocht door additie van zouten en zoutoplossingen aan waterbodems, voorbehandeld volgens de werkwijze beschreven in 7.1.1, en vervolgens de bepaling van het gloeiverlies van de aldus ontstane monsters.

9.4 De morfologie van calciumcarbonaat

Aan drie monsters met een voldoende hoog gehalte aan calciumcarbonaat en met respectievelijk een zoete, een brakke en een zoute matrix is door middel van röntgendiffractie onderzoek gedaan naar de morfologie van het aanwezige calciumcarbonaat. Het onderzoek is uitgevoerd door het Laboratorium voor Kristallografie te Amsterdam.

Door middel van Guinier-Johansson-opnamen is in kwalitatieve zin gekeken naar de aanwezige bestanddelen. Door middel van röntgenpoederdiffractometrie is vervolgens een kwantificering gemaakt van elk van de aangetroffen bestanddelen. Beide technieken zijn röntgendiffractietechnieken; bij de Guinier-Johansson-techniek wordt het diffractiepatroon opgenomen op een stationaire film die in een camera is gemonteerd, bij de poederdiffractometrie-techniek vindt de opname van het diffractiepatroon plaats door een langs een cirkelbaan beweegbare röntgendetector. Deze laatste techniek heeft een grotere gevoeligheid en oplossend vermogen. De resulta-

ten zijn weergegeven in tabel 10.



De conclusie van dit onderzoek is dat in elk van drie monsters het calciumcarbonaat aanwezig is in de vorm van calciet (CaCO_3 , rhombische kristalstructuur). De monsters bevatten elk een kleine hoeveelheid dolomiet ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, trigonale kristalstructuur) en aragoniet (CaCO_3 , rhombische kristalstructuur). Daarnaast is alleen in het zoute monster een zeer gering gehalte van een calcietvorm (rhombische structuur) aangetroffen waarin een klein deel van het calcium is vervangen door een ander metaal, waarschijnlijk magnesium of ijzer (in de tabel is dit bestanddeel weergegeven als 'magnesian' calciet).

Geconcludeerd wordt dat de aanwezigheid van zouten niet leidt tot een andere morfologie van calciumcarbonaat en dat dit dus niet de oorzaak is voor het toenemen van de factor gloeiverlies/TOC.

Figuur 9. Rhombohedrische kristalstructuur van calciumcarbionaat (calciet).

Tabel 10.

Resultaten van röntgendiffractie-onderzoek op drie monsters.

('-' : niet aanwezig; '+' : het aantal plussen is een maat voor het gehalte).

	West-Friesland 4	Nieuwe Maas 1	Maasmond R'dam 2
	zoete matrix	brakke matrix	zoute matrix
Zoutgehalte bovenstaande water*) (g/l)	1,09	7,29	28,31
calciet CaCO_3	+	+	+
dolomiet $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	spoor	spoor	spoor
aragoniet CaCO_3	spoor	spoor	spoor
vateriet CaCO_3	-	-	-
'magnesian' calciet**)	-	-	spoor
kwarts	+++	+++	+++
veldspaten	spoor	spoor	spoor
illiet-klei	++	++	++
chloriet-klei	+	+	+
mulliet	spoor?	spoor?	spoor?
NaCl	-	spoor	+

*) Het zoutgehalte is chemisch bepaald.

**) 'Magnesian' calciet: calciet waarin een klein gedeelte van het calcium is vervangen door magnesium of ijzer.

9.5 Zoutaddities

9.5.1 Zoutaddities aan calciumcarbonaat

De tweede mogelijke invloed van zouten op de ontwijking van anorganisch koolstof is onderzocht door zouten aan calciumcarbonaat te adderen en vervolgens de invloed hiervan op het gloeiverlies te meten.

De zouten in zeewater bestaan voor het merendeel uit natrium, magnesium, chloride en sulfaat [55]. In het kader van dit onderzoek is gewerkt met een oplossing van circa 30 g natriumchloride en circa 4 g magnesiumsulfaat per liter water, hetgeen bij benadering met de samenstelling van zeewater overeenkomt.

Ten behoeve van het onderzoek zijn droge homogene mengsels samengesteld van achtereenvolgens calciumcarbonaat en gemalen schelpmateriaal met genoemde zouten. Alle gebruikte zouten zijn vooraf gedroogd bij 105 °C.

Van deze mengsels is het gloeiverlies bij 600 °C bepaald. Bij alle gloeiverliezen is vervolgens voor de additie van zouten gecorrigeerd, met andere woorden het gemeten gloeiverlies is steeds teruggerekend naar het calciumcarbonaat.

De resultaten zijn weergegeven in tabel 11.

Uit de resultaten blijkt het effect van de zouten op het gloeiverlies. In alle gevallen heeft de additie van zout een toename van het gloeiverlies tot gevolg. Additie van NaCl heeft een gering effect; het effect van additie van MgSO_4 is groter, terwijl additie van beide zouten gelijktijdig (verhoudingen NaCl: MgSO_4 3:1 tot 5:1 (molbasis)) een forse toename van het gloeiverlies tot gevolg heeft.

Tabel 11.

Invloed van zouten op het gloeiverlies van calciumcarbonaat.

monster	inzet monster	additie NaCl	additie MgSO_4	gloeiverlies (600 °C)	toename gloeiverlies (factor)
	(g)	(g)	(g)	(%)	(%)
gemalen schelpen	15,72	-	-	2,37	1
	10,09	9,93	-	3,27	1,4
	10,33	-	3,21	4,07	1,7
	7,32	2,83	1,00	6,28	2,6
	7,69	3,47	2,35	13,26	5,6
amorf calciumcarbonaat	15,10	-	-	0,88	1
	4,64	-	1,47	4,09	4,6
	3,17	-	1,63	3,47	3,9
	3,22	5,21	1,69	14,91	16,9

9.5.2 Zoutaddities aan monsters

Op analoge wijze als in paragraaf 9.5.1 is onderzoek gedaan naar het effect van toevoeging van zouten aan monsters op het gloeiverlies.

Hiertoe is van de geanalyseerde monsters een aantal monsters met lage zoutgehalten geselecteerd. Aan deze (droge) monsters is NaCl of MgSO_4 of een mengsel van beide zouten toegevoegd. Na grondige menging is het gloeiverlies bij 600 °C bepaald. De resultaten zijn weergegeven in tabel 12. Alle gloeiverliezen zijn gecorrigeerd voor de additie van zout; ze zijn betrokken

Tabel 12. Invloed van zouten op het gloeiverlies van monsters.

		gehalte zout g/l	inweeg monster (g)	additie MgSO ₄ (g)	additie NaCl (g)	gloeiverlies 600 C (%)	oorspronk. gloeiverlies (%)	TIC in de asrest 600 C (%)
Sectie 1	Voorhaven Snelle Sluis	0.25	10.00		0.38	15.33	13.97	
	Haven Sliedrecht 1	0.28	10.00		0.38	6.75	5.60	
	Haven Sliedrecht 1	0.28	10.00		0.75	6.28	5.60	
	Nesserdijk R'dam	0.48	10.00		0.38	2.15	2.40	
	Gantelhaven R'dam	0.42	10.00		0.38	23.15	22.53	
Sectie 2	Oude Maas 2	5.03	9.40	1.38		7.22	5.92	
	Werf Wilton-Feijenoord 1	0.28	14.62	1.81		4.53	2.73	
	Nieuwe Waterweg 1	15.39	14.11	1.90		6.87	5.10	
	Haven Walsoorden 2	13.74	8.80	2.46		13.56	8.42	
	West-Friesland 8	0.36	10.97	2.08		6.97	3.78	
Sectie 3	West-Friesland 5	0.43	8.25	1.22	2.60	11.39	4.67	
	Nieuwe Waterweg 2	14.01	8.02	1.02	2.72	11.35	6.11	0.012
	Parkade R'dam	2.28	6.71	1.13	2.96	13.71	8.15	
	Leuvenhaven R'dam	0.82	8.60	1.11	3.14	20.93	14.19	0.006
	Loswal Rozenburg 2	3.26	10.39	1.21	2.72	14.05	8.10	
	Voorhaven Snelle Sluis	0.25	8.68	1.11	2.48	20.16	13.97	0.001
Sectie 4	Haven Westergoot	0.22	9.39	1.42	3.44	20.13	13.51	
	Nesserdijk R'dam	0.48	10.00		0.38	2.15	2.40	
	Nesserdijk R'dam	0.48	8.84	1.20	2.57	10.52	2.40	0.299
	Haven Drimmelen	2.35	9.57	3.41		11.45	4.78	
	Haven Drimmelen	2.35	9.42	0.55		6.94	4.78	
	Werf Wilton-Feijenoord 4	2.32	12.16	1.75		9.03	6.35	
Sectie 5	Werf Wilton-Feijenoord 4	2.32	7.98	1.12	3.34	10.28	6.35	
	Haven Drimmelen, gegloeid	2.35	13.14	1.54		2.36	0.00	
	Loswal Rozenburg, gegloeid	2.35	12.18	1.72		3.00	0.00	

op het monstermateriaal.

Uit de resultaten blijkt het volgende:

- Additie van NaCl (zie sectie 1 in de tabel) heeft geen significant effect op het gloeiverlies. Bij enkele monsters is een lichte verhoging van het gloeiverlies gemeten, bij één monster (Nesserdijk) is echter een verlaging van het gloeiverlies gemeten, terwijl bij het monster Haven Sliedrecht 1 additie van de dubbele hoeveelheid zout een lager gloeiverlies tot gevolg heeft.
- Additie van MgSO₄ (sectie 2) heeft bij elk monster een verhoging van het gloeiverlies tot gevolg met een factor 1,2 - 1,7.
- Additie van NaCl en MgSO₄ in een verhouding van 5:1 (molbasis) (sectie 3) heeft bij elk monster een forse verhoging van het gloeiverlies tot gevolg, en wel met een factor 1,5 - 2,4.
- Het effect van additie van MgSO₄ blijkt duidelijk uit sectie 4. Additie van MgSO₄ naast NaCl leidt tot forse verhoging (met een factor 4) van het gloeiverlies (monster Nesserdijk). Verhoging van de additie van MgSO₄ leidt tot verdere verhoging van het gloeiverlies (monster Haven Drimmelen).

In sectie 5 is een additie van MgSO₄ uitgevoerd aan het bij 600 °C gegloeide monstermateriaal van twee monsters. De additie leidt tot een additioneel gloeiverlies van 2 - 3 %, hetgeen veroorzaakt kan zijn door het tijdens het gloeien ontwijken van anorganisch koolstof. Van vier monsters, waaraan zowel NaCl als MgSO₄ is toegevoegd, is op het gegloeide materiaal het resterende gehalte aan anorganisch koolstof gemeten. De resultaten zijn weergegeven in de rechterkolom van tabel 12. In de gegloeide resten van de monsters is vrijwel geen anorganisch koolstof meer aangetroffen. Van deze monsters is (zie tabel 9) in eerdere instantie het na gloeien resterend gehalte aan TIC gemeten zonder additie van zouten. Deze resterende gehalten liggen voor de vier monsters tussen 0,78 % en 1,10 %. Door de additie van het NaCl en het MgSO₄ is dus vrijwel alle anorganisch koolstof tijdens het gloeien ontweken.

9.5.3 Addities van verschillende zouten aan monsters

Aan een monster met laag gehalte organisch koolstof en voldoende hoog gehalte anorganisch koolstof zijn achtereenvolgens verschillende zouten toegevoegd. Na homogenisatie is van elk monster het gloeiverlies bepaald en is op het gegloeide materiaal het resterend gehalte aan anorganisch koolstof bepaald. De resultaten zijn weergegeven in tabel 13.

Tabel 13.

Invloed van verschillende zouten op het gloeiverlies van monsters.

	inzet monster (g)	additie MgSO ₄ (g)	additie Na ₂ SO ₄ (g)	additie NaCl (g)	additie KCl (g)	gloeiverlies (600 °C) (%)	resterend TIC na gloeien (%)
Noordzee 6 (zand)	9,39					3,09	0,834
	8,35				3,10	3,23	0,569
	9,20			3,07		2,72	0,646
	8,84		2,98			2,71	0,611
	9,00	2,52				3,89	0,599
	8,21	1,44		1,74		6,21	0,017
	7,69	1,83			1,93	6,63	0,002
	8,23	1,65	2,50			3,65	0,637
	8,40		2,23	1,95		2,86	0,807

Het gehalte aan TIC in het oorspronkelijke monster is 1,129 %.

Uit de tabel blijkt dat additie van Na₂SO₄, NaCl, KCl en Na₂SO₄ + NaCl vrijwel geen effect heeft op het gloeiverlies. Additie van MgSO₄ en van MgSO₄ + Na₂SO₄ geeft een licht verhogend effect op het gloeiverlies. Additie van MgSO₄ met NaCl of KCl geeft in beide gevallen een duidelijk verhogend effect op het gloeiverlies.

De resterende gehalten aan anorganisch koolstof in het gegloeide materiaal tonen aan dat de toename van het gloeiverlies wordt verklaard door het ontwijken van anorganisch koolstof tijdens het gloeien. Bij de additie van MgSO₄ met NaCl of KCl is zelfs vrijwel geen anorganisch koolstof meer in het gegloeide materiaal teruggevonden.

De ontwijking van anorganisch koolstof tijdens het gloeien van het monster zonder enige additie moet worden toegeschreven aan de invloed van het zout in het monster zelf.

9.5.4 Additie van kunstmatig zeewater

Vervolgens is getracht het effect van zouten op het gloeiverlies in zoute waterbodems na te bootsen.

Aan acht monsters en aan een monster gemalen schelpen is een hoeveelheid kunstmatig samengesteld zeewater toegevoegd. De suspensies zijn gehomogeniseerd en gedurende drie dagen bij 10 °C weggezet, vervolgens gedroogd bij 105 °C en gemalen tot een maximale deeltjesgrootte van 250 µm. Van het verkregen monstermateriaal is het gloeiverlies bepaald. Het kunstmatige zeewater bestond uit een oplossing van 30 g NaCl en 4 g MgSO₄ per liter water. Per gram ingezet monstermateriaal is 4 ml zeewater toegevoegd (het droge-stofgehalte is daarmee 20%).

De monsters zijn geselecteerd op een voldoende hoog gehalte aan anorganisch koolstof en een laag zoutgehalte, zodat het effect van toegevoegde zouten op het gloeiverlies maximaal zichtbaar kan worden gemaakt.

De resultaten van de experimenten zijn weergegeven in tabel 14. De gemeten resultaten (gloeiverlies en TIC-gehalte) zijn gecorrigeerd voor de additie van het zout; zij zijn alleen betrokken op het pure monstermateriaal.

Uit de percentages in de kolommen 'gloeiverlies' en 'oorspronkelijk gloeiverlies' wordt duidelijk

dat de additie van het kunstmatig zeewater zonder uitzondering een verhogend effect heeft op het gloeiverlies.

In de kolom 'TIC in de asrest' zijn de TIC-gehalten vermeld van het gegloeide materiaal. Uit deze waarden wordt duidelijk dat de toename van het gloeiverlies moet worden toegeschreven aan de ontwijking van anorganisch koolstof als koolzuurgas.

Tabel 14.
Het effect van additie van kunstmatig zeewater op het gloeiverlies van monsters.
(n.g. = niet gemeten).

	massa monster (g)	additie zeewater (ml)	netto additie NaCl (g)	netto additie MgSO ₄ (g)	gloeiverlies (%)	oorspr. gloeiverlies (%)	TIC in de asrest (%)	oorspr. TIC monster (%)	eigen zout- gehalte monster (g/kgds)
West-Friesland 8	6,82	27,3	0,82	0,11	7,92	3,78	0,158	0,950	0,23
Voorhaven snelle Sluis	8,16	32,6	0,98	0,13	16,79	13,97	0,018	1,424	0,36
West-Friesland 3	7,68	30,7	0,92	0,12	11,07	5,80	n.g.	1,494	0,45
Wijnhaven R'dam	7,24	29,0	0,87	0,12	21,53	15,52	n.g.	1,391	1,34
Westerkade R'dam	8,05	32,2	0,97	0,13	13,91	9,95	0,009	1,408	1,75
Werf Wilton-Feijenoord 4	8,96	35,8	1,08	0,14	9,15	6,35	n.g.	0,858	1,81
Veerstoep Rozenburg	8,71	34,9	1,05	0,14	9,64	6,06	0,189	1,441	2,65
Nieuwe Waterweg 1	7,26	29,0	0,87	0,12	7,30	5,10	n.g.	1,319	8,33
gemalen schelpen	13,52	54,1	1,62	0,22	4,29	2,37	n.g.	n.g.	n.g.

Het kunstmatige zeewater bevat 30 g NaCl en 4 g MgSO₄ per liter.
Per g monster 4 ml kunstmatig zeewater.

Verder is het effect onderzocht van additie van verschillende hoeveelheden van een zoutoplossing op het gloeiverlies. Hierbij is uitgegaan van een monster met een laag gloeiverlies (1,80 %), een laag zoutgehalte (0,98 g/l) en een voldoende hoog gehalte aan anorganisch koolstof (0,798 %). Van het monster is vier keer 10 g afgewogen. Aan deze deelmonsters is respectievelijk 2, 5, 10 en 20 ml van een zoutoplossing van 90 g NaCl en 12 g MgSO₄ per liter toegevoegd en respectievelijk 18, 15, 10 en 0 ml gedemineraliseerd water (totale volume vloeistof 20 ml). De suspensies zijn gehomogeniseerd en gedurende drie dagen bij 10 °C weggezet, vervolgens gedroogd bij 105 °C en gemalen tot een maximale deeltjesgrootte van 250 µm. Op het verkregen monstermateriaal is het gloeiverlies bepaald. Daarna is op het gegloeide materiaal het gehalte aan TIC bepaald.

De resultaten zijn weergegeven in tabel 15. De gemeten resultaten (gloeiverlies en TIC-gehalte) zijn gecorrigeerd voor de additie van het zout; zij zijn alleen betrokken op het pure monstermateriaal.

Uit de resultaten blijkt dat bij oplopend zoutgehalte het gloeiverlies toeneemt. De TIC-gehalten in het gegloeide materiaal tonen aan dat de toename van het gloeiverlies moet worden toegeschreven aan ontwijking van anorganisch koolstof.

Uit deze resultaten volgt eveneens dat bij de bepaling van het gloeiverlies de hoeveelheid water in het monster van belang is. Naarmate de hoeveelheid water in het monster groter wordt, wordt het zoutgehalte in het monster na droging bij 105 °C hoger, hetgeen tijdens de bepaling van het gloeiverlies een hogere vals positieve bijdrage veroorzaakt. Voor waterbodems met gelijke zoutgehalten betekent dit dat de hoeveelheid water, die in het monster aanwezig is (en daarmee dus impliciet het droge-stofgehalte, van invloed is op het gloeiverlies.

Tabel 15.

Het effect van additie van verschillende hoeveelheden van een zoutoplossing op het gloeiverlies van een monster.

	massa monster (g)	toevoeging zoutoplossing (ml)	netto additie NaCl (g)	netto additie MgSO ₄ (g)	gloeiverlies (%)	TIC in de asrest (%)
Volkerrak (oorspronkelijk)		-	-	-	1,80	0,798
Volkerrak	10,00	2,0	0,18	0,02	3,04	0,342
Volkerrak	10,00	5,0	0,45	0,06	3,23	0,230
Volkerrak	10,00	10,0	0,90	0,12	3,33	0,145
Volkerrak	10,00	20,0	1,80	0,24	3,91	0,041

De zoutoplossing bevat 90 g NaCl en 12 g MgSO₄ per liter.

Oorspronkelijk zoutgehalte van het monster: 0,98 g/l (0,38 g/kgds).

9.6 Het zouteffect en de gemiddelde factor gloeiverlies/TOC.

In de paragrafen 9.1 t/m 9.5 is duidelijk geworden dat de factor gloeiverlies/TOC geenszins een constante is. Er bestaat geen afhankelijkheid van de factor van de matrix (waterbodems) van monsters, de factor is daarentegen wel afhankelijk van het zoutgehalte in het bovenstaande water. In zoete waterbodems bedraagt de factor circa 2, deze neemt bij zoutere waterbodems toe. De oorzaak hiervoor is dat onder invloed van het zout een deel van het aanwezige anorganische koolstof tijdens het gloeien bij 600 °C ontwijkt. Hierdoor krijgt het gloeiverlies een vals positieve verhoging.

Er kan een gemiddelde factor worden berekend voor alleen de zoete waterbodems. De criteria die hierbij worden gehanteerd zijn:

- het gloeiverlies moet minimaal 2,0 % zijn en maximaal 50 %;
- het zoutgehalte in het bovenstaande water moet lager zijn dan 2,0 g/l.

Totaal voldoen 38 monsters aan deze criteria. Deze monsters zijn in bijlage 2 voorzien van een '*' naast de meest rechtse kolom.

De factoren van deze monsters liggen tussen 1,77 en 2,41. Twee monsters vertonen een duidelijk lagere factor (respectievelijk 1,30 en 1,47) en één monster vertoont een duidelijk hogere factor (2,73).

Op basis van deze gegevens wordt door middel van lineaire regressie een richtingscoëfficiënt verkregen van 1,97 met een regressiecoëfficiënt van 0,980.

Conclusies:

- De factor GV600/TOC is geen constante maar afhankelijk van het zoutgehalte van de waterbodem.
- De aanwezigheid van Mg²⁺-ionen in waterbodems is verantwoordelijk voor ontwijking van anorganisch koolstof tijdens het gloeien bij 600 °C, waardoor een valse verhoging van het gloeiverlies ontstaat. De aanwezigheid van met name Cl⁻-ionen versterkt het effect.
- Het effect van Mg²⁺-ionen op het gloeiverlies is te reproduceren door toevoeging van zoutoplossingen aan zoete-waterbodemmonsters.
- Bij gelijk zoute waterbodems is de hoeveelheid water in het monster en daarmee impliciet het droge-stofpercentage van invloed op het gloeiverlies.

- Voor waterbodems met een zoutgehalte tot 2 g/l kan worden gesteld dat:

$$\% \text{ gloeiverlies} = \% \text{ TOC} \cdot 1,97$$

Voor waterbodems met hogere zoutgehaltes heeft het aanwezige zout een vals verhogend effect op het gloeiverlies.

10 MOGELIJKHEDEN TOT AANPASSING VAN DE GLOEIVERLIESMETHODE

In hoofdstuk 9 is aangetoond dat zouten, aanwezig in zeewater, een verhogend effect hebben op het gloeiverlies van waterbodems. Met name de aanwezigheid van zowel magnesiumionen als natriumionen heeft tot gevolg dat anorganisch koolstof tijdens het gloeien ontwijkt in de vorm van CO_2 , waardoor verhoogde gloeiverliezen ontstaan.

De vraag doet zich voor op welke wijze voor het verhogende effect van het zout op het gloeiverlies kan worden gecorrigeerd. Hiervoor zijn drie mogelijkheden voorhanden:

- 1) Bepaling van het gloeiverlies bij een andere temperatuur, zodanig, dat organische stof wel verbrandt en anorganisch koolstof niet ontwijkt. In paragraaf 10.1 worden resultaten gerapporteerd van onderzoek bij een gloeitemperatuur van 500 °C.
- 2) Verwijdering van anorganisch koolstof voor de bepaling van het gloeiverlies. De verwijdering kan plaatsvinden analoog aan NEN 5757. Na verwijdering van het anorganisch koolstof zou het verhogend effect van zouten op het gloeiverlies niet meer mogen optreden. Resultaten van dit onderzoek worden gerapporteerd in paragraaf 10.2.
- 3) Verwijdering van het zout voor de bepaling van het gloeiverlies. Door extractie van het monster met water kunnen zouten worden verwijderd. Hierna zou het verhogend effect van zouten op het gloeiverlies niet meer of nog slechts in verminderde mate mogen optreden. Resultaten van dit onderzoek worden gerapporteerd in paragraaf 10.3.

10.1 Onderzoek naar verlaging van de gloeitemperatuur.

Van twintig monsters met wisselend zoutgehalte is het gloeiverlies bij 500 °C bepaald. De resultaten zijn weergegeven in tabel 16. In deze tabel zijn tevens resultaten opgenomen van het gloeiverlies bij 600 °C, de TC- en TIC-gehalten, en de resterende TC- en TIC-gehalten in het bij 600 °C gegloeid materiaal.

Tabel 16. Onderzoek naar het effect van verlaging van de gloeitemperatuur.

Monster	voor gloeien		GV600	na gloeien 600C		GV500	na gloeien 500C		Zout
	TC	TIC		TCrest	TICrest		TCrest	TICrest	
	gew. %	gew. %	gew. %	gew. %	gew. %	gew. %	gew. %	gew. %	g/kgds
Werf Wilton – Feijenoord 2	1.8389	0.6951	2.73	0.7808	0.6450	2.27			0.12
Haven Sliedrecht 3	1.6349	0.4384	2.86	0.3994	0.1944	2.08			0.14
Delfse Schie R'dam	7.6353	0.9317	9.87	3.0200	0.8783	10.16			0.35
Volkerrak	1.2428	0.7977	1.46	0.7923	0.7186	1.33			0.38
Hoge Brug R'dam	8.8133	0.8280	14.76	5.9762	0.7886	12.51			0.43
Westdorp 1	0.7879	0.4324	1.00	0.4310	0.2968	1.24			0.92
Oude Maas 2	2.6093	1.1088	5.29	0.8383	0.6511	3.88			1.53
Hartelhaven R'dam	3.6944	1.2379	6.37	1.1438	1.0430	5.34			2.03
Lloydhaven R'dam	2.7969	1.0882	5.17	1.0881	0.9672	5.24			2.04
Nieuwe Waterweg 6	1.0572	0.6427	2.00	0.5005	0.2221	1.36			4.58
Nieuwe Waterweg 1	1.6871	0.7439	3.22	0.5333	0.4125	2.65	0.7368	0.53	6.35
Nieuwe Maas 1	4.7068	1.6684	11.07	1.1559	1.0317	9.01			7.20
Nieuwe Waterweg 7	1.4713	0.6516	4.05	0.3095	0.2216	2.96			7.93
Veerhaven Perkpolder 1	3.3464	1.7631	7.85	0.8992	0.8351	5.55	1.9334	1.2897	15.94
Veerhaven Perkpolder 2	3.6882	1.7835	9.41	1.0056	0.9487	5.78	2.2086	1.6737	16.98
Oostbuitenhaven Terneuzen 1	4.5624	2.3642	12.27	1.2378	1.0494	10.70			33.46
Handelshaven Breskens 1	5.1162	2.7354	11.95	1.1469	1.0872	11.07			40.88
Westbuitenhaven Terneuzen 1	5.0760	2.5548	15.83	0.3405	0.2428	11.86	2.2018	1.6599	41.38
Jachthaven Breskens 1	5.1657	2.8587	14.35	0.5977	0.5061	12.96	2.1211	1.6315	49.95
Maasmond R'dam 1	5.4359	2.6372	17.60	0.5612	0.4761	16.15	1.5469	1.4414	63.47

TC: totaal koolstof oorspronkelijk monster

TIC: anorganisch koolstof oorspronkelijk monster

TCrest: totaal koolstof van het gegloeide materiaal

TICrest: anorganisch koolstof van het gegloeide materiaal

GV600: gloeiverlies 600 °C

GV500: gloeiverlies 500 °C

Zout: zoutgehalte

De gloeiverliezen bij 500 °C zijn gelijk aan of lager dan de gloeiverliezen bij 600 °C. In die

gevallen waar het gloeiverlies bij 500 °C hoger is dan het gloeiverlies bij 600 °C is waarschijnlijk sprake van toevallige fouten in het meetresultaat.

Om uitsluitel te krijgen omtrent het feit of een lager gloeiverlies (500 °C) wordt veroorzaakt door het niet volledig verbranden van organische stof of het minder ontwijken van anorganisch koolstof, is van zes monsters op het bij 500 °C gegloeide materiaal het gehalte aan TC en TIC gemeten. Ook deze resultaten zijn vermeld in tabel 16. Vergelijking van de resultaten TICrest na gloeien bij 500°C en na gloeien bij 600 °C toont aan dat bij 500 °C minder anorganisch koolstof ontwijkt (immers, de restgehalten aan TIC (500 °C) zijn hoger. Vergelijking met de gehalten aan TIC in het oorspronkelijke monster toont aan dat ook tijdens gloeien bij 500 °C anorganisch koolstof ontwijkt.

Verder blijkt uit het verschil tussen de restgehalten TC en TIC dat niet alle organische stof bij 500 °C verbrandt. In een enkel geval (monster Veerhaven Perkpolder 1) resteert nog 0,7 % TOC.

Verlaging van de gloeitemperatuur biedt geen mogelijkheden om het verhogend effect van zouten op het gloeiverlies teniet te doen.

10.2 Onderzoek naar verwijdering van anorganisch koolstof voor het gloeien.

Van vijf monsters met voldoende hoog zoutgehalte en TIC-gehalte is het anorganisch koolstof verwijderd door aan 10 g monster steeds 20 ml 4N zoutzuur toe te voegen. Na reactie is het gehele mengsel gedroogd bij 105 °C en vervolgens gemalen. Van dit gedroogde monster is het gloeiverlies bepaald. De resultaten zijn weergegeven in tabel 17.

Tijdens het onderzoek is opgemerkt dat de droogtijd na behandeling met zoutzuur tot 3 x langer is dan na toevoeging van een gelijk volume aan bijvoorbeeld kunstmatig zeewater. Alle monsters vertonen na verwijdering van het anorganisch koolstof een toename van het gloeiverlies. De oorzaak hiervoor, en eveneens voor de veel langere droogtijd, moet waarschijnlijk worden gezocht in resterend water dat na drogen in de vorm van kristalwater aanwezig blijft; mogelijk betreft het kristalwater aan calciumchloride dat bij droging ontstaat. De lange droogtijd is hiervoor een aanwijzing.

Tabel 17.

Gloeiverlies van monsters na voorbehandeling met zoutzuur.

	Monster	Gloeiverlies na behandeling zoutzuur (%)	Oorspronkelijk gloeiverlies (%)
Sectie 1	Noordzee 3	9,30 (duplo 9,52)	7,22
	Haven Sliedrecht 2	6,49 (duplo 6,46)	2,84
	Oostbuitenhaven Terneuzen 2	17,21 (duplo 17,42)	15,20
	Lloydhaven R'dam	11,25 (duplo 10,78)	5,17
	Veerhaven Perkpolder 2	13,52 (duplo 13,69)	9,41
Sectie 2 (extra lange droogtijd)	Noordzee 3	9,74	7,22
	Noordzee 4	8,31	4,71
	Beerkan. Mississipihaven R'dam 1	19,40	18,30
	Jachthaven Breskens 2	16,65	12,88
	Calandkanaal 1	7,76	4,02

De monsters in sectie 2 van de tabel hebben een extra lange droogtijd ondergaan (48 uur). Ook hier treedt echter nog toename van het gloeiverlies ten opzichte van het oorspronkelijke gloeiverlies op. De resultaten van monsters Noordzee 3 (extra lange droogtijd) en de duplo bepalingen van de monsters in sectie 1 tonen aan dat de werkwijze wel een goede dupliceerbaarheid bezit.

De methode is echter ongeschikt als correctiemethode voor verhoging van het gloeiverlies door zouten.

10.3 Onderzoek naar verwijdering van zouten vóór het gloeien.

Van zes monsters met voldoende hoog zoutgehalte en gehalte aan TIC is 10 g gedurende 1 uur geëxtraheerd met 40 ml gedemineraliseerd water. De mengsels zijn daarna 16 uur weggezet om te bezinken. Vervolgens is het bovenstaande water met behulp van een glazen pipet afgezogen. Het resterende materiaal is gedroogd bij 105 °C, vervolgens fijngemaakt en gegloeid bij 600 °C. De resultaten van het gloeiverlies zijn weergegeven in tabel 18.

In alle gevallen neemt het gloeiverlies door het vooraf wegwassen van zout af. Uitgaande van het gloeiverlies is een gecorrigeerde factor GV600/TOC berekend. Deze is weergegeven in de rechterkolom van de tabel. Ook de gecorrigeerde factor neemt af, echter niet naar waarden van ongeveer 2 zoals theoretisch zou worden verwacht.

Naar aanleiding van deze resultaten is een onderzoek uitgevoerd naar verschillende vastestof/vloeistof-verhoudingen bij het extraheren van de zouten. Als criterium is hierbij de totale hoeveelheid geëxtraheerd chloride toegepast.

Verder is onderzocht of de werkwijze bij de scheiding van wasvloeistof en monster invloed heeft op het gloeiverlies. Daarbij is de hierboven beschreven werkwijze van bezinking en afpipetteren en de werkwijze van filtratie over een celluloseacetaat-filter met poriediameter van 0,45 µm gevolgd.

Bij de methode van bezinken en afpipetteren werd het monster gedurende 16 uur weggezet. Vervolgens werd met behulp van een glazen pipet, aangesloten op een waterstraalpomp het bovenstaande waswater weggezogen tot op het moment dat wervelingen van het bezonken monstermateriaal optraden.

Bij de methode van filtreren werd het monster gefiltreerd over een cellulose-acetaatfilter (poriediameter 0,45 µm). Er werd nagespoeld met zo weinig mogelijk demiwater. Het filter en monstermateriaal werd vervolgens gedroogd bij 105 °C. Vervolgens werd van het monster inclusief filter het gloeiverlies bepaald. Het filtermateriaal heeft geen gloeirest (gloeiverlies 100 %).

De resultaten zijn weergegeven in tabel 19.

Tabel 18.

Effect van wegwassen van zouten op het gloeiverlies en de factor GV600/TOC.

Monster	zoutgehalte (g/kgds)	gloeiverlies na wassen (%)	oorspronkelijk gloeiverlies (%)	factor GV600/TOC na wassen	oorspronkelijke factor GV600/TOC
Nieuwe Waterweg 1	6,35	2,12	3,22	2,24	3,41
Nieuwe Waterweg 8	15,86	3,58	3,58	3,82	3,82
Chemiehaven R'dam	18,79	11,70	13,53	2,88	3,33
Nieuwe Waterweg 9	29,34	6,74	10,77	4,02	6,42
Oostbuitenhaven Terneuzen 1	33,46	9,37	12,27	4,26	5,58
Hansweert Buitenhaven 5	47,64	12,98	15,37	4,41	5,22

Tabel 19.

Onderzoek naar verschillende uitwasmethoden voor zouten uit monsters.
(n.g.: niet gemeten).

	Uitwasmethode (monster/water)	Scheidingsmethode monster en waswater	Totale hoeveelheid Cl uitgewassen (mg)	Gloeiverlies na wassen (%)	Oorspronkelijk gloeiverlies (%)	Gecorr.factor GV600/TOC
Noordzee 3	10 g/50 ml	bezinken + afpipetteren	91	4,40	7,22	4,39
	10 g/2*50 ml	bezinken + afpipetteren	91(1* keer) 13(2* keer)	3,35	7,22	3,34
	10 g/100 ml	bezinken + afpipetteren	93	3,85	7,22	3,84
	10 g/50 ml	filtratie 0,45 μ m	97	5,33	7,22	5,32
	10 g/50 ml (duplobepaling)	filtratie 0,45 μ m	n.g.	5,52	7,22	5,51

Opmerkingen:

- Het zoutgehalte in het monster is 15,27 g/kgds. 10 g monster bevat 92,6 mg chloride.
- Het TOC-gehalte in het monster is 1,002 %. De oorspronkelijke factor is 7,21.
- Het gloeiverlies van de gebruikte filters is bepaald. Het gloeiverlies bedraagt 100 %.

Uit de onderzoeksresultaten blijkt dat de werkwijze bij de extractie van zouten niet kritisch is. In alle gevallen is in de eerste extractiestap (10 g monster/50 ml water) al de volledige hoeveelheid zout uit het monster geëxtraheerd.

De werkwijze bij het scheiden van monster en waswater is wel van invloed op het uiteindelijke gloeiverlies. Bezinken en afpipetteren leidt tot een lager gloeiverlies dan filtratie van het monster. Het gloeiverlies neemt af van 7,21 % tot waarden tussen 3,4 en 4,4 %. Hierbij lijkt het dat het gloeiverlies verder afneemt naarmate meer water voor het uitwassen van zouten wordt toegepast, verder neemt het gloeiverlies nog verder af wanneer de zouten in twee wasstappen worden uitgewassen en het waswater dus twee keer wordt afgepipetteerd. Aangezien de hoeveelheid zout die uit het monster verwijderd wordt ongeveer gelijk is, moet het afnemen van het gloeiverlies een andere oorzaak hebben dan het afnemen van het zoutgehalte. Bij de methode van bezinken en afpipetteren bestaat het risico dat zeer kleine deeltjes, ook na de bezinkingstijd, nog in de waterfase zweven en derhalve bij het afpipetteren uit het monster worden verwijderd. Met name de zeer kleine deeltjes zijn relatief rijk aan organische stof. Anderzijds zal de bijdrage van de massa van de organische stof van deze kleine deeltjes aan de totale massa organische stof van het monster zeer beperkt zijn.

Gezien de resultaten lijkt de werkwijze van extractie met 10 g/50 ml en vervolgens filtratie relatief het meest geschikt voor het uitwassen van zouten. Ook bij dit onderzoek neemt de factor GV600/TOC af: van 7,21 naar 5,3. De theoretisch verwachte waarde van circa 2 wordt echter niet bereikt.

Conclusies:

Toepassing van aanpassingen in de gloeiverliesbepaling zijn niet wenselijk:

- Verlaging van de gloeitemperatuur heeft tot effect dat geen volledige verbranding van de organische stof wordt verkregen.
- Het vooraf verwijderen van anorganisch koolstof met behulp van zoutzuur veroorzaakt problemen bij de bepaling van het gloeiverlies.
- Het vooraf uitwassen van zouten is geen robuuste methode: het resultaat is afhankelijk van de praktische werkwijze bij de uitvoering. Verder wordt het gewenste nivo van circa 2,0 voor de factor GV600/TOC niet gehaald.

11 DISCUSSIE

Uit de onderzoeksresultaten die zijn weergegeven in bijlage 2 blijkt, dat de verhouding tussen het gloeiverlies bij 600 °C en het TOC-gehalte geenszins een constante is, maar afhankelijk is van het zoutgehalte van het water, waarin de waterbodem zich bevindt. Voor zoete waterbodems bedraagt de factor ongeveer 2, en deze neemt toe met oplopend zoutgehalte in het water.

De oorzaak voor deze afhankelijkheid ligt bij het gloeiverlies, dat in zoute waterbodems vals is verhoogd. Vast is komen te staan (9.2.1) dat niet het gloeiverlies van zouten zelf de oorzaak is voor deze verhoging van het gloeiverlies van monsters, maar dat de aanwezigheid van zouten leidt tot ontwijking van anorganisch koolstof tijdens het gloeien. Meting van resterend anorganisch koolstof in gegloeid monstermateriaal (9.2.2) toont aan dat in zoute bodems tijdens het gloeien meer anorganisch koolstof ontwijkt dan in zoete bodems.

Door middel van röntgenonderzoek (hoofdstuk 9.4) is komen vast te staan dat vrijwel alle calciumcarbonaat in waterbodems aanwezig is in de vorm van calciëet en dat er geen verschil is tussen de morfologie van calciumcarbonaat in zoute, brakke of zoete waterbodems. De geringe concentratie aan zogenaamd magnesian calciëet - calciumcarbonaat waarin een klein deel van het calcium is vervangen door magnesium of ijzer - dat aanwezig is in zoute waterbodems, is niet de oorzaak voor de verhoging van het gloeiverlies van zoute waterbodems.

Toch moet de oorzaak van de verhoging van het gloeiverlies worden toegeschreven aan met name magnesiumionen die aanwezig zijn in het zeewater. Additie van zouten aan zoete waterbodemmonsters toont aan dat de additie van met name magnesiumzouten een verhoging van het gloeiverlies tot gevolg heeft. De additie van natriumchloride heeft vrijwel geen effect op het gloeiverlies, de additie van magnesium (als sulfaat) heeft een licht effect; de aanwezigheid van NaCl samen met MgSO_4 leidt tot een forse versterking van het effect, tot in enkele gevallen met een factor 4. Uit additie-experimenten met verschillende zouten volgt dat deze versterkende werking wordt veroorzaakt door het chloride-ion.

Het effect van magnesiumionen op het gloeiverlies is nagebootst door toevoeging van kunstmatig samengesteld zeewater aan monsters, waarna van deze monsters het gloeiverlies is bepaald. Uitgaande van zoete waterbodems is na toevoeging van 'zeewater' inderdaad een toename van het gloeiverlies waargenomen.

Bij deze additie-experimenten is aangetoond dat het verhogende effect op het gloeiverlies al optreedt bij lage magnesiumgehalten (tabel 15). Het ontwijken van anorganisch koolstof gaat niet door tot alle anorganisch koolstof is ontweken, maar stopt op een bepaald moment. Dit volgt uit het gegeven dat bij het gloeien een constante massa werd bereikt en dat bij nader onderzoek nog anorganisch koolstof werd aangetroffen.

Omtrent het mechanisme dat plaatsvindt onder invloed van magnesiumionen kan weinig worden gezegd. In de literatuur wordt melding gemaakt van de relatief gemakkelijke uitwisseling van Mg^{2+} -ionen en Ca^{2+} -ionen in CaCO_3 . Mg^{2+} -ionen hebben een kleinere diameter dan Ca^{2+} -ionen, waardoor uitwisseling plaats kan vinden zonder grote verstoring van de kristalstructuur. Volgens geraadpleegde deskundigen is de uitwisseling van Mg^{2+} -ionen en Ca^{2+} -ionen alleszins mogelijk; het is niet bekend of dit uitwisselingsproces plaatsvindt bij temperaturen van 600 °C. De meeste vaste-stofreacties vinden veelal pas plaats bij hogere temperaturen.

Door de uitwisseling van calcium en magnesium ontstaat zogenaamd 'magnesian' calciëet. Bij 50% uitwisseling van calcium voor magnesium kan dolomiet gevormd worden ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). De ontledingstemperatuur van dolomiet, waarbij CO_2 ontwijkt, bedraagt 730-760 °C. Zij is daarmee lager dan de ontledingstemperatuur van calciëet (899 °C) en magnesiet (MgCO_3 , 900 °C). Het is niet bekend wat de rol is van het Mg^{2+} en Cl^- in het uitwisselingsmechanisme en de ontwijking van CO_2 .

Onderzoek is gedaan naar methoden om voor het gloeien van monsters het verhogende effect van zouten teniet te doen. Van de onderzochte methoden lijkt die waarbij vooraf aan het gloeien

het aanwezige zout uit het monster wordt geëxtraheerd het meestbelovend. Ondanks het feit dat uit meting blijkt dat het zout vrijwel volledig uit het monster is verwijderd, wordt het gloeiverlies niet zodanig dat de factor GV600/TOC ongeveer 2 wordt, de waarde die voor zoete matrices gemiddeld is gemeten.

De verhoging van het gloeiverlies onder invloed van magnesiumzouten maakt de bemonstering van waterbodems tot een kritische factor voor het resultaat van het gloeiverlies. Immers, zout in waterbodemonsters is afkomstig van het bovenstaande water; de hoeveelheid zout in het monster wordt daarmee direct bepaald door de hoeveelheid water die tijdens de bemonstering van de waterbodem wordt meegenomen. In het laboratorium worden waterbodemonsters gehomogeniseerd, alvorens deelbemonstering plaatsvindt voor onder andere de bepaling van de droge stof en het gloeiverlies. Op deze wijze heeft de hoeveelheid bij de bemonstering meegenomen water (en impliciet dus het droge-stofpercentage) direct invloed op het meetresultaat van het gloeiverlies. Dit betekent dat bij waterbodems met gelijk zoutgehalte in het water, het monster met de grootste hoeveelheid water, en dus het laagste percentage droge stof, de sterkste verhoging van het gloeiverlies zal hebben.

Het verhogend effect van zouten op het gloeiverlies heeft ook invloed op de uiteindelijke classificatie van waterbodems aan de hand van toetsingscriteria. Voor waterbodems uit zoute gebieden, waarvan het organische-stofgehalte wordt bepaald door middel van het gloeiverlies, zal dit gehalte vals verhoogd zijn. Voor de toetsing van waterbodems betekent dit dat de correctie van de concentratie van verontreinigingen voor organische stof en lutum, voor zoute waterbodems resulteert in lagere concentraties dan dat zij op grond van het werkelijke percentage organische stof zouden moeten zijn. De waterbodem wordt daarmee geclassificeerd als minder verontreinigd dan dat hij volgens de toetsing zou moeten zijn.

Aan de hand van monsters, waarvan het gloeiverlies ligt tussen 2 % en 50 % en waarvan het zoutgehalte van het bovenstaande water kleiner is dan 2 g/l, is lineaire regressie uitgevoerd. De gevonden richtingscoëfficiënt bedraagt 1,97; de regressiecoëfficiënt bedraagt 0,980.

Voor waterbodems waarvan het water een zoutgehalte heeft tot 2 g/l lijken de gloeiverliesmethode en de TOC-methode geschikte bepalingsmethoden voor organische stof. Bij de TOC-methode moet dan een vermenigvuldiging plaatsvinden met een factor 1,97.

Voor waterbodems waarvan het water een zoutgehalte heeft dat hoger is dan 2,0 g/l, is de TOC-methode, onder toepassing van de factor 1,97, geschikt. Hier is de gloeiverliesmethode onderhevig aan de vals positieve werking van zouten en dus niet geschikt.

Voor veenmonsters lijkt er geen eenduidige relatie te bestaan tussen gloeiverlies en TOC.

Vanwege het zeer lage gehalte aan anorganisch koolstof in veenmatrices kan worden aangenomen dat er geen vals positieve werking is op het gloeiverlies, zodat de gloeiverliesmethode zowel voor zoete als voor zoute veenmatrices geschikt is voor de bepaling van organische stof.

12 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

1. De prestatiekenmerken van de gloeiverliesmethode en de TOC-methode zijn:

	gloeiverlies 600 °C	TOC
aantoonbaarheidsgrens	0,4 gew.-%	0,16 gew.-%
relatieve herhaalbaarheid:		
< 2 % org. stof	10 - 15 %	8 %
circa 7 % org. stof	6 %	1 - 3 %
> 10 % org. stof	3 %	1 - 3 %

2. De correlatiefactor tussen het gloeiverlies bij 600 °C en de TOC bij waterbodems is geen constante, maar is afhankelijk van met name het zoutgehalte. Een hoger zoutgehalte leidt tot een hogere correlatiefactor.
3. Zouten aanwezig in zeewater en de waterbodem leiden tot een vals positieve bijdrage bij de bepaling van het gloeiverlies bij 600 °C. Deze storing wordt veroorzaakt door magnesiumionen, met name in combinatie met chloride-ionen. De oorzaak voor de vals positieve bijdrage ligt in de ontwijking van anorganisch koolstof tijdens het gloeien. Het exacte mechanisme van deze storing en de rol van de magnesium- en chloride-ionen is niet bekend.
4. De bestaande factor tussen organisch koolstof en organische stof (1,724) is arbitrair en niet te achterhalen, deze keert vermoedelijk terug tot 1826. Uit lineaire regressie van meetresultaten van zoete waterbodems (zoutgehalte tot 2,0 g/l) blijkt een correlatiefactor tussen het gloeiverlies en de TOC gelijk aan 1,97. De regressiecoëfficiënt bedraagt 0,980.
5. Bij de gloeiverliesbepaling op niet-zoete monsters (zoutgehalte vanaf 2 g/l) is de hoeveelheid brak of zout water in het monster van invloed op het gloeiverliesresultaat.
6. Voor de bepaling van organische stof is het zoutgehalte in waterbodems maatgevend voor de toepasbaarheid van de bepalingsmethode. Bij zoutgehalten tot 2 g/l kan zowel de gloeiverliesmethode worden toegepast als de elementaire analyse. Bij deze laatste methode moet een vermenigvuldigingsfactor gelijk aan 1,97 worden toegepast. Bij hogere zoutgehalten is de elementaire analyse geschikt, waarbij eveneens een vermenigvuldigingsfactor gelijk aan 1,97 moet worden toegepast. Bij veenmonsters is de gloeiverliesmethode de geschikte methode.
7. Bij het toetsen van niet-zoete waterbodems (zoutgehalte hoger dan 2 g/l) leidt het toepassen van de gloeiverliesmethode voor de bepaling van het organisch-stofgehalte tot een te positief beeld van de verontreinigingsgraad van de waterbodem.

Op grond van deze conclusies wordt aanbevolen de regelgeving ten behoeve van de toetsing van waterbodems aan te passen. De toetsing dient niet te geschieden op basis van het gehalte aan organische stof, maar op direct meetbare resultaten, nl. het gloeiverlies of het TOC-gehalte met hierbij toepassing van de in dit onderzoek gevonden relatie: $\% \text{ gloeiverlies} = 1,97 * \% \text{ TOC}$.

De meetmethode die moet worden toegepast is afhankelijk van de matrix volgens onderstaande

tabel:

		gloeiverlies (600 °C) NEN 6620	elementair analyse (TOC) NEN 5756
zand	zoet (< 2 g/l)	ja	ja $\%GV = 1,97 \cdot \%TOC$
	zout (> 2 g/l)	nee	ja $\%GV = 1,97 \cdot \%TOC$
slib/klei	zoet (< 2 g/l)	ja	ja $\%GV = 1,97 \cdot \%TOC$
	zout (> 2 g/l)	nee	ja $\%GV = 1,97 \cdot \%TOC$
veen	zoet (< 2 g/l)	ja	nee
	zout (> 2 g/l)	ja	nee

Bij het volgen van deze aanbeveling betekent dit dat de stofafhankelijke constanten, zoals genoemd in de Leidraad bodembescherming, veranderen voor zover zij betrekking hebben op het percentage organische stof. Door de algemeen toegepaste correctiefactor van 0,9 voor de omrekening van gloeiverlies naar organische stof (zie paragraaf 4.1) worden deze stofafhankelijke constanten zoals weergegeven in onderstaande tabel.

Omrekening anorganische verbindingen.

Stofafhankelijke constanten metalen:

Stof	A	B	C
arseen	15	0,4	0,36
barium	30	5	0
cadmium	0,4	0,007	0,019
chroom	50	2	0
cobalt	2	0,28	0
koper	15	0,6	0,54
kwik	0,2	0,0034	0,0015
lood	50	1	0,9
molybdeen	1	0	0
nikkel	10	1	0
zink	50	3	1,35

Omrekening organische verbindingen:

$$toetswaarde = toetswaarde(standaardbodem) \times \frac{\%gloeiverlies}{11,1}$$

Indien de elementair analyse is uitgevoerd, dient dit percentage te worden ingevuld, na toepassing van de vermenigvuldigingsfactor 1,97.

13 GERAADPLEEGDE LITERATUUR

- [1] Allison, L.E. (1960): Wet-combustion apparatus and procedure for organic and inorganic carbon in soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **24**, 36-40.
- [2] Alten, F.; Wandrowsky, B.; Knippenberg, E. (1935): The determination of humus. *Ergebnisse der Agrikulturchemie*, **4**, 61-69 (Chem. Abstr. **31**: 1138, 1937).
- [3] Barkoff, E. (1954): Contribution to the colorimetric determination of humus in soils. *J. of Sci. Agric. Soc. of Finland*, **26**, 198-210.
- [4] Been, I. (Rijkswaterstaat Dir. Friesland) (1991): Onderzoek naar verbanden tussen elementair C.\bichromaat, elementair C.\gloeirest en bichromaat\gloeirest. Rapport ANW 91.26.
- [5] Begheijn, L.R. (1976): Determination of organic and inorganic carbon in soils by potentiometry. *Analyst, London*, **101**, 710-716.
- [6] Bekkers, L. (Rijkswaterstaat/RIZA) (1991): Organische stof in zoute waterbodems. Werkdocument 91.075X.
- [7] Bornemisza, E. et al. (1979): Organic carbon determination by the Walkley-Black and dry combustion methods in surface soils and Andept profiles from Costa Rica. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**, 78-83.
- [8] Bremner, J.M.; Jenkinson, D.S. (1960): Determination of organic carbon in soil. *J. Soil Sci.*, **11**, 394-402, 403-408.
- [9] Brogan, J.C. (1966): Organic carbon in Irish pasture soils. *Irish J. of Agric. Res.*, **5**, 169-176.
- [10] Browning, G.M. (1939): A comparison of the dry combustion and the rapid dichromate titration methods for determining organic matter in soil. *Soil Sci. Soc. of am. Proc.*, **3**, 158-161.
- [11] Bush, P.R. (1970): A rapid method for the determination of carbonate carbon and organic carbon. *Chem. Geol.*, **6**, 59-62.
- [12] Craft, C.B.; Broome, S.W.; Seneca, E.D. (1988): Nitrogen, phosphorous and organic carbon pools in natural and transplanted marsh soils. *Estuaries*, **11**(4), 272-280.
- [13] Craft, C.B.; Seneca, E.D.; Broome, S.W. (1991): Loss on ignition and Kjeldahl digestion for estimating organic carbon and total nitrogen in estuarine marsh soils: calibration with dry combustion. *Estuaries*, **14**(2), 175-179.
- [14] Crowther, E.M. (1935): First report of the Organic Carbon Committee. *Transactions 3rd Int. Congr. of Soil Sci.*, **1**, 114-127.
- [15] Davies, B.E. (1974): Loss-on-ignition as an estimate of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **38**, 150-151.
- [16] DIN 38 409 'Bestimmung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs'.
- [17] Drover, D.P.; Manner, H. (1975): A comparison between the Walkley-Black and a dry combustion method for determining organic carbon in a humic brown soil. *Commun. in Soil Sci. and Plant Anal.*, **6**(5), 495-500.
- [18] Enwezor, W.O.; Cornfield, A.H. (1965): Determination of total carbon in soils by wet combustion. *J. of Sci. of Food and Agric.*, **16**, 277-280.
- [19] *Handbook of chemistry and physics*, 64^e druk, 1983-1984.
- [20] Houba, V.J.G. (1989): Soil and plant analysis, a series of syllabi. *Soil Analysis Procedures*, Part 5.
- [20A] Houba, V.J.G. (1995): Soil and plant analysis, a series of syllabi. *Soil Analysis Procedures*, Part 5.
- [21] Houba, V.J.G.: International soil-Analytical exchange (ISE), Reports 1991, 1992 and 1994.
- [21A] Houba, V.J.G. (1996): Persoonlijk interview met schrijver dezes.
- [22] Instituut voor bodemvruchtbaarheid: Analysemethoden voor grond, rioolslib, gewas en vloeistof ('IB-methoden') (1979).
- [23] ISO 10694 (BS 7755) 'Soil quality - Section 3.8. Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)'.

- [24] ISO/DIS 14235 'Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation'.
- [24A] Kalembasa, S.J.; Jenkinson, D.S. (1973): Comparative study of titrimetric and gravimetric methods for the determination of organic carbon in soils. *J. of Sci. of Food and Agric.*, **24**, 1085-1090.
- [25] Kempers, A.J. (1977): Determination of the C/N ratio in a chromic acid soil digest. *Plant and Soil*, **46**, 699-703.
- [26] Kosaka, J.; Honda, C.; Iseki, A. (1959): A rapid new and accurate method for the determination of carbon in soils. *Soil and Plant Food*, Japan, **5**, 77-83.
- [27] Kurmies, B. (1949): Determination of humus by the dichromate method without potassium iodide. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung end Bodenkunde*, **44**, 121-125 (Chem. Abstr. **44**: 4179 1950).
- [28] Lambert, K. et al. (1993): Automised potentiometric end point titration for the determination of soil organic carbon. *Pedologie*, **XLIII-2**, 241-251.
- [29] Lee, C.M.; Macalady, D.L. (1989): Towards a standard method for the measurement of organic carbon in sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **35**, 219-225.
- [30] McLeod, S. (1975): Studies of wet oxidation procedures of 'organic C'. Australian Division of Soils, Notes on Soil Techniques: 86p.
- [31] Metson, A.J.; Blakemore, L.C.; Rhoades, D.A., (1979): Methods for the determination of soil organic carbon: a review and application to New Zealand soils. *New Zealand Journal of Science*, **22**, 205-228.
- [32] Mitchell, G.; Aldous, K.M.; Canelli, E. (1977): Determination of organic carbon by thermal volatilization-plasma emission spectrometry. *Anal. Chem.* **49(8)**, 1235-1238.
- [33] Mook, D.H.; Hoskin, C.M. (1982): Organic determinations by ignition: caution advised. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, **15**, 697-699.
- [34] Nelson, D.W.; Sommers, L.E. (1974): A rapid and accurate procedure for estimation of organic carbon on soils. *Proc. Indiana Acad. Sci.*, **84**, 456-462.
- [35] NEN 5754 'Bodem. Bepaling van het gehalte aan organische stof in grond volgens de gloeiverliesmethode'.
- [36] NEN 5756 'Bodem. Bepaling van organisch en totaal koolstofgehalte in grond na droge verassing ("elementair analyse")'.
- [37] NEN 6620 'Afvalwater en slib. Bepaling van de indamprest en de gloeirest. Gravimetrische methode'.
- [38] Rabenhorst, M.C. (1988): Determination of organic and carbonate carbon in calcareous soils using dry combustion. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52(4)**, 965-969.
- [39] Ranney, R.W. (1969): An organic carbon-organic matter conversion equation for Pennsylvania surface soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **33**, 809-811.
- [40] Rauterberg, E.; Sandhoff, H. (1951): A rapid method for determination of humus substances in soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung end Bodenkunde*, **55**, 15-23 (Soils and Fertilisers, **15**, [523] 106, 1952).
- [41] RIZA/Rijkswaterstaat, interne notitie.
- [42A] RIZA: Project 72 - Analyse van sediment - 14/03/95. Werkdocument 94.119X.
- [42B] RIZA: Project 79 - Analyse van sediment - 12/09/94. Werkdocument 95.155X.
- [42C] RIZA: Project 92 - Analyse van sediment - 18/09/95. Werkdocument #95.185X.
- [43] Rijkswaterstaat Dir. Zeeland (1992): Statistisch onderzoek naar de aanwezigheid en de oorzaak van de verschillen in organische stof zoals die volgens drie verschillende analysemethoden in slibmonsters afkomstig van de Slikken van Viane zijn bepaald.
- [44] Sauerlandt, W.; Berwecke, H. (1952): Investigation on the nutrient and carbon contents of farmyard manure. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung end Bodenkunde*, **56**, 204-226 (Soils and Fertilisers, **15**, [1414] 274, 1952).
- [45] Schollenberger, C.J. (1945): The determination of soil organic matter. *Ibid.* **59**, 53-56.
- [46] Shaw, K. (1959): Determination of organic carbon in soil and plant material. *J. Soil Sci.*, **10**, 316-326.

- [47] Sorge, C.; Müller, R.; Leinweber, P.; Schulten, H.R. (1993): Pyrolysis-mass spectrometry of whole soils, soil particle-size, litter materials and humic substances: statistical evaluation of sample weight, residue, volatilized matter and total ion intensity. *Fresenius J. Anal. Chem.* **346**, 697-703.
- [48] Smith, H.W.; Weldon, M.D. (1941): A comparison of some methods for the determination of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **5**, 177-182.
- [49] Tiessen, H.; Moir, J.O. (1993): Total and organic carbon. *Soil Sampling and Analysis*, 187-199.
- [50] Tinsley, J. (1950): The determination of organic carbon in soils by dichromate mixtures. *Transactions, 4th Int. Congr. of Soil Sci.*, **1**, 161-164.
- [51] Van der Kooij, L.A. (DBW/RIZA) (1990): Modderen met bagger. Werkdocument 90.14X.
- [52] Vrije Universiteit A'dam en Instituut voor Milieuvraagstukken. Microverontreinigingen in sedimenten. Interpretatie meetgegevens zwevend materiaal. In opdracht van DBW/RIZA. Rapport IVM E-87/8.
- [53] Waterloopkundig laboratorium (1985): Inventarisatie kwaliteit onderwaterbodems rijkswateren. Verslag onderzoek R2120.
- [54] Van de Wiel, H.J.; Van Rooij, M.A.F.P.; Janssens, H.: Prestatiekenmerken voor meetmethoden. Rapport nr. 219101004, november 1994.
- [55] Binas, Wolters-Noordhoff Groningen.

BIJLAGEN

Bijlage 1

Bepaling van prestatiekenmerken van TOC en gloeiverlies op zeven monsters

Amer						
Type	fijn zand					
DS%	zoet					
<2um %	68.4					
<16um %	3.7					
<63um %	4.8					
CaCO3	4.8					
Zout (g/l)	1.8					
	0.07					
Meting	TC	TIC	TOC	GV(600 C)	factor	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(GV/TOC)	
1	1.0366	0.2954	0.7412	1.34		
2	1.2190	0.2532	0.9658	1.58		
3	1.1132	0.2182	0.8950	1.41		
4	1.0672	0.1800	0.8872	1.35		
5	1.0187	0.1777	0.8410	1.93		
6	1.0261	0.2293	0.7968	1.71		
7	1.0232	0.2168	0.8064	1.70		
8	1.0157	0.2118	0.8039	2.08		
9	1.0943	0.1820	0.9323	2.07		
10	1.0648	0.1906	0.8742	1.75		
11	1.1824	0.2253	0.9571	1.78		
Gemidd.	1.0783	0.2146	0.8637	1.70		1.97
SDr	0.0856	0.0360	0.0690	0.25		
RSDr(%)	6.09	16.79	7.99	14.71		

Veen Noord - Holland						
Type	veen					
DS%	zoet					
<2um %	31.5					
<16um %	7.0					
<63um %	12.5					
CaCO3	54.4					
Zout (g/l)	<0.5					
	0.269					
Meting	TC	TIC	TOC	GV(600 C)	factor	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(GV/TOC)	
1	54.715	0.0002	54.715	62.53		
2	52.541	0.0019	52.539	60.99		
3	52.595	0.0005	52.595	61.48		
4	52.069	0.0005	52.069	60.09		
5	53.567	0.0014	53.596	59.52		
6	52.374	0.0012	52.373	61.28		
7	51.874	0.0009	51.873	60.57		
8	51.731	0.0009	51.730	61.52		
9	51.935	0.0013	51.934	59.17		
10	52.234	0.0015	52.233	59.87		
11	53.139	0.0012	53.138	60.72		
Gemidd.	52.6185	0.0010	52.6175	60.70		1.15
SDr	0.8501	0.0005	0.8502	0.95		
RSDr(%)	1.62	45.85	1.62	1.56		

Haven Westergoot Zuid - Holland						
Type	slib					
DS%	zoet					
<2um %	42.6					
<16um %	29.4					
<63um %	50					
CaCO3	71.6					
Zout (g/l)	12.5					
	0.22					
Meting	TC	TIC	TOC	GV(600 C)	factor	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(GV/TOC)	
1	6.9770	1.2807	5.6963	12.24		
2	6.9562	1.3115	5.6447	12.15		
3	6.9273	1.3432	5.5841	12.42		
4	6.9653	1.3962	5.5691	12.78		
5	6.9187	1.2144	5.7043	12.06		
6	6.9146	1.2999	5.6147	12.15		
7	6.9586	1.3665	5.5921	12.24		
8	6.9346	1.2868	5.6478	12.60		
9	6.9095	1.3450	5.5645	11.61		
10	6.9449	1.3531	5.5918	11.61		
11				11.88		
Gemidd.	6.9407	1.3197	5.6209	12.19		2.17
SDr	0.0220	0.0495	0.0478	0.38		
RSDr(%)	0.32	3.75	0.85	2.92		

Loswal Rozenburg						
Type	slib					
DS%	zout					
<2um %	59.1					
<16um %	14.3					
<63um %	21.9					
CaCO3	36.2					
Zout (g/l)	13.4					
	3.26					
Meting	TC	TIC	TOC	GV(600 C)	factor	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(GV/TOC)	
1	3.8538	1.5866	2.2672	6.67		
2	3.8329	1.1839	2.6490	6.93		
3	3.6966	1.5721	2.1265	7.34		
4	3.6827	1.3261	2.3546	6.80		
5	3.7909	1.5478	2.2431	7.52		
6	3.7218	1.2449	2.4769	7.62		
7	3.8403	1.4365	2.4038	6.91		
8	3.6730	1.3269	2.3461	7.09		
9	3.8179	1.4104	2.4075	7.45		
10	3.8941	1.2389	2.6552	8.00		
11				7.88		
Gemidd.	3.7806	1.3676	2.3930	7.29		3.05
SDr	0.0758	0.1391	0.1596	0.42		
RSDr(%)	2.00	10.02	6.67	5.82		

Voorhaven snelle Sluis Zuid - Holland						
Type	slib					
DS%	zoet					
<2um %	40.9					
<16um %	19.7					
<63um %	43.2					
CaCO3	66.5					
Zout (g/l)	12.1					
	0.25					
Meting	TC	TIC	TOC	GV(600 C)	factor	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(GV/TOC)	
1	7.1876	1.4680	5.7196	12.10		
2	7.1613	1.3956	5.7657	13.31		
3	7.2207	1.3773	5.8434	12.65		
4	7.1814	1.4186	5.7628	12.39		
5	7.1928	1.3776	5.8152	12.16		
6	7.1966	1.4121	5.7865	12.89		
7	7.1994	1.3193	5.8801	13.16		
8	7.2044	1.5305	5.6739	12.81		
9	7.1990	1.4117	5.7873	12.01		
10	7.1961	1.5046	5.6915	12.25		
11	7.1967	1.4430	5.7537	12.53		
Gemidd.	7.1944	1.4235	5.7709	12.57		2.18
SDr	0.0141	0.0576	0.0591	0.42		
RSDr(%)	0.20	4.05	1.02	3.31		

Westerschelde						
Type	zand					
DS%	zout					
<2um %						
<16um %						
<63um %						
CaCO3						
Zout (g/l)	22.01					
Meting	TC	TIC	TOC	GV(600 C)	factor	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(GV/TOC)	
1	0.3866	0.2891	0.0975	1.26		
2	0.3696	0.2045	0.1651	1.36		
3	0.3804	0.1657	0.2147	1.50		
4	0.3979	0.1979	0.2000	1.19		
5	0.3877	0.3213	0.0664	1.37		
6	0.3805	0.2957	0.0848	1.32		
7	0.3653	0.2589	0.1064	1.12		
8	0.3716	0.3072	0.0644	1.07		
9	0.3644	0.2617	0.0727	1.44		
10	0.3820	0.2893	0.0927	1.25		
11				0.95		
Gemidd.	0.3786	0.2621	0.1165	1.29		11.06
SDr	0.0102	0.0507	0.0531	0.13		
RSDr(%)	2.70	19.36	45.56	10.15		

Zuidhaven Nieuwe Merwede						
Type	slib					
DS%	zoet					
<2um %	30.6					
<16um %	29.2					
<63um %	44.8					
CaCO3	62.6					
Zout (g/l)	14.0					
	2.21					
Meting	TC	TIC	TOC	GV(600 C)	factor	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(GV/TOC)	
1	6.6437	1.4254	5.2183	13.21		
2	6.6863	1.4177	5.2686	13.30		
3	6.8496	1.5053	5.3443	13.78		
4	6.7869	1.5342	5.2547	14.01		
5	6.8252	1.3962	5.4290	13.45		
6	6.9363	1.2989	5.6374	13.21		
7	6.9091	1.4287	5.4804	13.55		
8	6.8631	1.3359	5.5272	14.16		
9	6.7549	1.5611	5.1938	12.72		
10	6.7578	1.3886	5.3690	13.00		
11				12.32		
Gemidd.	6.8015	1.4292	5.3723	13.44		2.50
SDr	0.0888	0.0792	0.1379	0.42		
RSDr(%)	1.31	5.54	2.57	3.16		

Bijlage 2

Meetresultaten van waterbodemmonsters

Monster	Matrix	Droge stof	TC		TIC		TOC		GV600	factor	<2um		Zout
			gew. %	gew. %	gew. %	gew. %	gew. %	gew. %			gew. %	g/l	
Beukelsbrug R'dam	lijn zand	slib	56.1	8.0967	1.0102	7.0865	9.24	1.30	5.9	0.72			
Deiftse Scher R'dam	slib	slib	63.0	7.6353	0.9317	6.7036	9.87	1.47	13.2	0.59			
Noord - Holland 2	veen	veen	n.g.	47.414	0.002	47.4120	72.60	1.53	n.g.	n.g.			
Noord - Holland 1	veen	veen	n.g.	49.58	0.01	49.5700	81.16	1.64	n.g.	n.g.			
Noord - Holland 4	veen	veen	n.g.	26.344	0.124	26.2200	46.40	1.77	n.g.	0.54			
Krammersluis	slib	slib	64.8	5.8731	3.7612	2.1119	3.90	1.85	1.7	10.53			
Hoge Brug R'dam	slib	slib	49.5	8.8133	0.8280	7.9853	14.76	1.85	14.8	0.42			
Veersloep Maessluis	slib	slib	51.0	4.6559	0.2525	4.4034	8.15	1.85	14.9	0.21			
Haven Sliedrecht 1	zand	zand	63.0	3.6954	0.7268	2.9886	5.60	1.89	9.8	0.28			
Haven Sliedrecht 2	lijn zand	slib	74.6	1.8325	0.3363	1.4962	2.84	1.90	5.8	0.39			
Rottehoek R'dam	slib	slib	25.3	10.2311	1.7513	8.4798	16.11	1.90	15.5	0.41			
West - Friesland 4	slib	slib	36.2	6.1376	0.7913	5.3462	10.20	1.91	19.7	1.09			
Wijnhaven R'dam	slib	slib	38.4	9.5246	1.3906	8.1340	15.52	1.91	27.0	0.83			
West - Friesland 8	slib	slib	40.3	5.9548	0.9950	4.9598	9.73	1.96	19.0	0.49			
Waalhaven R'dam	slib	slib	56.2	7.2703	0.8443	6.4260	12.68	1.97	14.6	1.67			
Gantelhaven R'dam	slib	slib	30.5	12.1420	0.7910	11.3510	22.53	1.98	18.5	0.42			
Padhuizerwaard, Schoonebeek	veeg zand	n.g.	n.g.	2.6869	0.0045	2.6824	5.33	1.99	n.g.	0.09			
West - Friesland 1	slib	slib	50.9	3.5291	1.2012	2.3279	4.67	2.01	15.4	0.43			
Twello	slib	slib	n.g.	4.0864	0.4864	3.6000	7.31	2.03	n.g.	0.59			
Meerwijk, Zwartemeer	veen	veen	n.g.	4.3285	0.0023	4.3262	8.81	2.04	n.g.	0.24			
Westendse Stukken, Schoonebeek	veen	veen	n.g.	4.0211	0.0114	4.0097	8.17	2.04	n.g.	0.23			
West - Friesland 2	slib	slib	60.9	2.7997	0.9499	1.8498	3.78	2.04	11.1	0.36			
Noord - Holland 3	veen	veen	n.g.	18.53	0.002	18.5280	37.95	2.05	n.g.	0.38			
Merweshaven R'dam	slib	slib	39.9	8.8863	1.4213	7.4650	15.36	2.06	27.6	2.60			
Noorderkanaal	slib	slib	19.3	13.0615	1.0143	12.0472	24.86	2.06	19.3	0.43			
Leurehaven R'dam	slib	slib	40.4	8.1767	1.3212	6.8555	14.19	2.07	26.9	0.82			
Apeldoorn	slib	n.g.	n.g.	1.4824	0.0019	1.4805	3.08	2.08	n.g.	0.02			
Palsdijk R'dam	slib	slib	26.5	13.1720	0.8240	12.3480	25.74	2.08	19.9	0.40			
Amers	zand	zand	68.4	1.0783	0.2146	0.8637	1.89	2.19	3.7	0.07			
West - Friesland 7	slib	slib	48.0	4.1159	1.4944	2.6215	5.80	2.21	13.6	0.41			
West - Friesland 5	slib	slib	31.3	6.8347	0.8984	5.9363	13.20	2.22	24.7	0.26			
Nesserdijk R'dam	lijn zand	slib	64.6	2.3121	1.2359	1.0762	2.40	2.23	0.6	0.48			
Kleine Beerze, Eensel	veeg zand	n.g.	n.g.	2.6846	0.0034	2.6812	6.02	2.26	n.g.	0.03			
West - Friesland 6	slib	slib	35.9	6.1517	0.8729	5.2788	12.15	2.30	16.8	3.48			
Eemhaven R'dam 1	slib	slib	30.8	7.0618	1.1300	5.9218	13.64	2.30	22.6	1.49			
Abbeehaven R'dam	slib	slib	48.4	4.6519	0.9217	3.7302	8.61	2.31	11.6	0.54			
Dommelsemeander, St. Michielsgestel	zand	n.g.	n.g.	0.7521	0.0000	0.7521	1.75	2.32	n.g.	0.04			
Westerkade R'dam	slib	slib	51.5	5.5602	1.4083	4.2519	9.95	2.34	14.0	1.86			
Eemhaven R'dam 2	slib	slib	47.8	6.5399	1.0156	5.5243	13.23	2.35	21.9	1.51			
Werf Wilton - Feyenoord 2	slib	slib	69.6	1.8389	0.6951	1.1438	2.73	2.39	4.6	0.28			
Haven Sliedrecht 3	zand	zand	67.7	1.6349	0.4384	1.1965	2.86	2.39	5.6	0.29			
Haven Westergoot	slib	slib	42.6	6.9407	1.3197	5.6209	13.51	2.40	29.4	0.22			
West - Friesland 3	slib	slib	51.3	3.3209	1.5061	1.8148	4.37	2.41	11.2	0.24			
Voorhaven Snelle Sluis	slib	slib	40.9	7.1944	1.4235	5.7709	13.97	2.42	19.7	0.25			
Hartelhaven R'dam	lijn zand/slib	slib	62.7	3.6944	1.2379	2.4565	6.37	2.59	9.5	3.41			
Dommel, Den Bosch	slib	n.g.	n.g.	0.5275	0.0000	0.5275	1.37	2.60	n.g.	0.04			
Haven Dommelen	slib	slib	56.7	3.1918	1.3647	1.8271	4.78	2.62	11.8	2.35			
Amazonen R'dam	slib	slib	56.8	4.5231	1.5861	2.9370	7.72	2.63	11.3	27.96			
Dommel, Olland	zand	n.g.	n.g.	1.3165	0.0012	1.3153	3.59	2.73	n.g.	0.04			
Parkade R'dam	slib	slib	56.8	4.2106	1.2369	2.9737	8.15	2.74	10.5	2.28			
Zuidhaven Nieuwe Marwede	zand	zand	30.6	6.8015	1.4292	5.3723	14.82	2.76	29.2	2.21			
Westdorp 1	zand	zand	65.4	0.7879	0.4324	0.3655	1.00	2.81	4.8	1.74			
Nieuwe Maas 5	slib	slib	52.3	4.2727	1.3548	2.9179	8.55	2.93	13.0	4.84			
Werf Wilton - Feyenoord 1	slib	slib	32.5	6.0654	1.3855	4.6799	13.80	2.95	31.9	3.05			
Werf Wilton - Feyenoord 3	slib	slib	56.1	3.0087	0.8581	2.1506	6.36	2.95	21.3	2.32			
Lloydhaven R'dam	lijn zand/slib	slib	60.9	2.7969	1.0882	1.7087	5.17	3.03	7.4	3.18			
Loswal Rozenburg 2	slib	slib	54.7	3.5689	1.1320	2.4369	7.55	3.10	16.7	3.20			
Veersloep Rozenburg	slib	slib	56.0	3.3944	1.4406	1.9538	6.06	3.10	14.7	3.38			
Chemehaven R'dam	slib	slib	42.4	5.7040	1.6367	4.0673	13.53	3.33	26.7	13.83			
Loswal Rozenburg 1	slib	slib	59.1	3.7806	1.3876	2.3630	8.10	3.38	14.3	3.26			
Nieuwe Waterweg 1	lijn zand	slib	70.9	1.6871	0.7439	0.9432	3.22	3.41	3.6	15.46			
Werf Wilton - Feyenoord 4	slib	slib	31.6	6.0331	1.7038	4.3293	15.26	3.52	29.3	2.79			
Oude Maas 2	slib	slib	57.7	2.6093	1.1088	1.5005	5.29	3.53	10.0	2.09			
Nieuwe Maas 1	slib	slib	46.6	4.7058	1.6684	3.0384	11.07	3.64	19.8	6.29			
3e Petrusdijk R'dam	slib	slib	34.3	6.3389	1.9392	4.3997	16.28	3.70	33.3	12.14			
Nieuwe Maas 4	slib	slib	42.8	4.9279	1.6678	3.2601	12.18	3.74	21.0	5.13			
Haven Walsoorden 1	slib	slib	58.6	3.5756	1.3738	2.2028	8.42	3.82	22.6	13.74			
Nieuwe Waterweg 8	slib	slib	62.0	2.5437	1.6072	0.9365	3.58	3.82	8.0	25.87			
Hansweert Butenhaven 3	slib	slib	30.3	5.7762	2.3235	3.4527	13.90	4.03	23.3	18.13			
Oude Maas 1	slib	slib	61.5	2.4796	1.0117	1.4679	5.92	4.03	10.8	5.03			
Volkerrak	zand	zand	72.1	1.2428	0.7977	0.4451	1.80	4.04	3.2	0.98			
Nieuwe Maas 2	slib	slib	53.5	3.6071	1.4542	2.1529	8.88	4.12	16.0	6.94			
Nieuwe Maas 3	slib	slib	50.8	4.2067	1.7582	2.4485	10.52	4.30	17.6	6.89			
Dommelsemeander Rumeel	zand	n.g.	n.g.	0.2241	0.0000	0.2241	0.97	4.33	n.g.	0.02			
Hansweert Butenhaven 4	slib	slib	33.7	5.3185	2.1855	3.1330	13.75	4.39	30.1	22.04			
Nieuwe Waterweg 2	slib	slib	67.8	2.5164	1.2595	1.2569	5.67	4.51	6.6	18.22			
Haven Walsoorden 2	slib	slib	34.3	5.4760	2.0720	3.4040	16.25	4.77	30.5	14.37			
Nieuwe Waterweg 5	lijn zand	slib	77.6	1.0572	0.6427	0.4145	2.00	4.83	1.6	15.88			
Hartelkanaal	lijn zand	slib	67.7	2.1444	1.1538	0.9996	4.79	4.84	6.4	2.21			
Nieuwe Waterweg 4	slib	slib	63.0	2.7000	1.4376	1.2624	6.11	4.84	11.1	14.01			
Geulste Zuid - Beveland	klei	slib	40.8	4.3470	2.1179	2.2291	10.82	4.85	7.0	n.g.			
Veerhaven Parkpolder 2	slib	slib	51.2	3.6882	1.7835	1.9647	9.41	4.94	19.0	17.81			
Nieuwe Waterweg 7	lijn zand	slib	73.5	1.4713	0.6516	0.8197	4.05	4.94	6.7	21.99			
Veerhaven Parkpolder 1	slib	slib	49.6	3.3464	1.7631	1.5833	7.85	4.96	16.9	15.69			
Calandkanaal 2	slib	slib	32.5	5.2109	2.3233	2.8876	14.32	4.96	26.2	16.27			
Handelshaven Breskens 1	slib	slib	39.3	5.1162	2.7354	2.3808	11.95	5.02	21.5	26.47			
Jachthaven Breskens 2	slib	slib	37.1	5.3272	2.8108	2.5164	12.88	5.12	24.1	27.32			
Hansweert Butenhaven 1	slib	slib	38.3	5.0418	2.3115	2.7302	14.04	5.14	25.5	16.37			
Noordland butenhaven	slib	slib	44.6	4.5689	2.2500	2.3189	11.93	5.14	23.4	27.07			
Nieuwe Waterweg 3	slib	slib	62.6	2.4477	1.2128	1.2349	6.45	5.22	8.3	18.51			
Hansweert Butenhaven 5	slib	slib	35.3	5.2283	2.2863	2.9420	15.37	5.22	22.7	25.99			
Hansweert Butenhaven 2	slib	slib	37.8	4.9003	2.2052	2.6951	14.34	5.32	24.3	20.84			
Nieuwe Waterweg 6	lijn zand	slib	64.9	2.2690	1.31.								

