

Sulfiden in afvalwater: analytische bepaling

Finaal rapport

C. Vanhoof, J. Lauwers, V. Corthouts en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van Aminimal

MIM/2003/R/178

Milieumetingen

November 2003

INHOUDSTAFEL

INHOUDSTAFEL	1
OVERZICHT TABELLEN	2
OVERZICHT FIGUREN	2
SAMENVATTING	3
1 INLEIDING	4
2 SULFIDEN: BESCHRIJVING EN BEPALINGSMETHODEN	5
2.1 THEORETISCHE BESCHRIJVING	5
2.2 ANALYTISCHE BEPALINGSMETHODEN	6
2.2.1 <i>Titrimetrie</i>	6
2.2.2 <i>Colorimetrie (methyleenblauwmethode)</i>	6
2.2.3 <i>Potentiometrie (ion selectieve electrode)</i>	7
2.3 BESCHIKBARE NORMEN	7
3 ANALYSEN MET ION SELECTIEVE ELECTRODE	9
3.1 VALIDATIE ION SELECTIEVE ELECTRODE	9
3.2 CONSERVERING EN STABILITEIT	10
3.3 BESLUIT	10
4 RECHTSTREEKSE ANALYSE VAN METAALSULFIDEN	12
4.1 ANALYSE VAN BOVENSTAANDE FASE VAN METAALSULFIDE OPLOSSINGEN	12
4.2 ANALYSE MET ISE METHODE VAN EEN GEHOMOGENISEERDE METAALSULFIDE OPLOSSING	12
4.3 ANALYSE MET FOTOMETRIE VAN EEN GEHOMOGENISEERDE METAALSULFIDE OPLOSSING	13
4.4 BESLUIT	14
5 DESTILLATIE VAN SULFIDE BEVATTENDE MONSTERS	15
5.1 INLEIDING	15
5.2 EVALUATIE DESTILLATIE	15
5.2.1 <i>Destillatie conform NEN 6608</i>	15
5.2.2 <i>Destillatie op kamertemperatuur</i>	17
5.2.3 <i>Destillatie conform EPA 9030B</i>	17
5.2.4 <i>Destillatie conform NEN6608 met roeren</i>	18
5.2.5 <i>Vergelijkende sulfidebepalingen</i>	19
5.3 BESLUIT	21
6 BESLUIT	22
7 REFERENTIES	23

OVERZICHT TABELLEN

Tabel 1: Oplosbaarheidproduct van metaalsulfiden ($\mu = 0, 25^\circ\text{C}$)	6
Tabel 2: Werkgebied en lineariteitstesten van de kalibratielijnen	9
Tabel 3: Aangemaakte monsters en hun concervering	10
Tabel 4: Sulfidemetingen met ISE in functie van de tijd	10
Tabel 5: Analyse van bovenstaande oplossing van metaalsulfide oplossingen	12
Tabel 6: Rechtstreekse sulfidebepaling van metaalsulfiden met ISE	13
Tabel 7 : Rechtstreekse fotometrische sulfidebepaling van metaalsulfiden	13
Tabel 8: Sulfidebepalingen na destillatie	16
Tabel 9: Sulfidebepaling na destillatie op kamertemperatuur (+ roeren)	17
Tabel 10: Sulfidebepaling na destillatie bij 70°C (+ roeren)	18
Tabel 11: Sulfidebepaling na destillatie bij $90-95^\circ\text{C}$ (+ roeren)	19
Tabel 12: Methodeverschillen tussen AVS-methode en destillatie volgens NEN6608	20
Tabel 13: Sulfiderendementen bij toepassing van AVS-methode en NEN6608	20
Tabel 14: Sulfiderendementen beschreven in de literatuur	20

OVERZICHT FIGUREN

Figuur 1: Dissociatie van H_2S bij 18°C	5
Figuur 2: Schematische weergave van de destillatie opstelling ¹¹	16
Figuur 3: Destillatieopstelling	18

SAMENVATTING

Bij collectie van watermonsters voor de bepaling van sulfiden worden de oplossingen standaard geconserveerd met zinkacetaat en natriumhydroxide. In de laboratoria wordt de bepaling van sulfiden vervolgens uitgevoerd met de ion-selectieve electrode (ISE) of met fotometrie (colorimetrie). Bij de bepaling van sulfiden met de ion-selectieve electrode treden er problemen op indien het monster geconserveerd is met zinkacetaat. Voor de ion-selectieve electrode dient een speciale Sulfide Anti-Oxidans Buffer (SAOB) gebruikt te worden. Aansluitend aan dit probleem wordt regelmatig de vraag gesteld welke sulfiden dienen geanalyseerd te worden i.e. opgeloste vrije sulfiden of totaal sulfiden. Afhankelijk van de toegepaste voorbereiding bij bepaling van sulfiden kunnen verschillende resultaten bekomen worden.

In het onderzoeksvoorstel werden volgende items onderzocht:

- Welke problemen treden op bij de bepaling van sulfiden met ISE indien zinkacetaat als conserveermiddel wordt toegevoegd?
- Kan de alkalische anti-oxidant buffer (SAOB) aangewend worden als conserveermiddel bij de bepaling van sulfiden met de ISE.
- Wat is de houdbaarheid van de SAOB buffer?
- Dient voor de bepaling van de totaal sulfiden een destillatie worden uitgevoerd om reproduceerbare en vergelijkbare resultaten te bekomen?
- Welke destillatieprocedure levert de meeste representatieve resultaten op?

Voor rechtstreekse analyse met de ion-selectieve electrode moeten de monsters geconserveerd worden met sulfide anti-oxidans buffer (SAOB). De houdbaarheid en de stabiliteit van de buffer en het geconserveerde monster voldoen om deze methode toe te passen. Praktisch dient in rekening gebracht te worden dat de verhouding SAOB buffer/monsters steeds dezelfde moet zijn bv. 50 ml SAOB buffer en 50 ml monster. Op het veld is dit moeilijk haalbaar en kunnen er bij het vullen van de recipiënten fouten optreden.

In de Vlarem wetgeving wordt de term 'sulfiden' gehanteerd wat wordt geïnterpreteerd als totaal sulfiden. Zoals beschreven in de NEN 6608 norm omvat het totaal sulfide gehalte het opgeloste sulfide en de in zuur milieu oplosbare sulfiden.

Indien het sulfidegehalte in het water rechtstreeks wordt geanalyseerd zal een grote fractie van de in zuur milieu oplosbare sulfiden (voornamelijk metaalsulfiden) niet mee geanalyseerd worden. Experimenten hebben aangetoond dat om een correcte uitvoering van de totaal sulfidebepaling te bekomen voorafgaandelijk een destillatie dient uitgevoerd te worden. In een destillatiekolf wordt aan het monster H_2SO_4 toegevoegd (zuurstofvrije opstelling). Onder constant roeren wordt het mengsel gedurende 30 minuten bij 90 à 95°C verwarmd. Het vrijgekomen waterstofsulfide werd onder een N_2 -stroom opgevangen in een absorptievloeistof. Het sulfidegehalte kan fotometrisch of met ISE bepaald worden.

Bij toepassing van de destillatieprocedure wordt door alle laboratoria dezelfde fractie aan sulfiden bepaald i.e. totaal sulfiden. Bovendien worden interferenten geëlimineerd. Het veldmonster kan steeds geconserveerd worden met Zn-acetaat. Na destillatie kan een fotometrische bepaling of een meting met ISE uitgevoerd worden (Methode: zie bijlage 1).

1 INLEIDING

In het kader van Vlarem II dienen controle analyses van sulfiden in afvalwaters uitgevoerd te worden. Bij de collectie van deze watermonsters worden de oplossingen standaard geconserveerd met zinkacetaat en natriumhydroxide. In de laboratoria wordt de bepaling van sulfiden vervolgens uitgevoerd met de ion-selectieve electrode (ISE) of met fotometrie (colorimetrie). Bij de bepaling van sulfiden met de ion-selectieve electrode treden er problemen op indien het monster geconserveerd is met zinkacetaat. Voor de ion-selectieve electrode dient een Sulfide Anti-Oxidans Buffer (SAOB) gebruikt te worden.

Vergelijkbare bevindingen komen voor bij de ringtesten georganiseerd in opdracht van Aminimal. Bij de bepaling van sulfiden met ISE treden analyseproblemen op indien de referentiemonsters geconserveerd worden met zinkacetaat en natriumhydroxide. Bijgevolg worden voor de laboratoria welke de analyses uitvoeren met de ISE, referentiemonsters aangemaakt geconserveerd met SAOB.

Aansluitend aan dit probleem wordt regelmatig de vraag gesteld welke sulfiden dienen geanalyseerd te worden i.e. opgeloste vrije sulfiden of totaal sulfiden. Afhankelijk van de toegepaste voorbereiding bij bepaling van sulfiden kunnen verschillende resultaten bekomen worden.

Op vraag van Aminimal werd onderzocht welke conservering kan toegepast worden en de bijhorende houdbaarheid van de conserveermiddelen. Aansluitend werd onderzocht of een destillatie noodzakelijk is om vergelijkbare en reproduceerbare resultaten te bekomen bij de totaal sulfidebepaling.

In het onderzoeksvoorstel zullen volgende items onderzocht worden:

- Welke problemen treden op bij de bepaling van sulfiden met ISE indien zinkacetaat als conserveermiddel wordt toegevoegd?
- Kan de alkalische anti-oxidant buffer (SAOB) aangewend worden als conserveermiddel bij de bepaling van sulfiden met de ISE.
- Wat is de houdbaarheid van de SAOB buffer?
- Dient voor de bepaling van de totaal sulfiden een destillatie worden uitgevoerd om reproduceerbare en vergelijkbare resultaten te bekomen?
- Welke destillatieprocedure levert de meeste representatieve resultaten op?

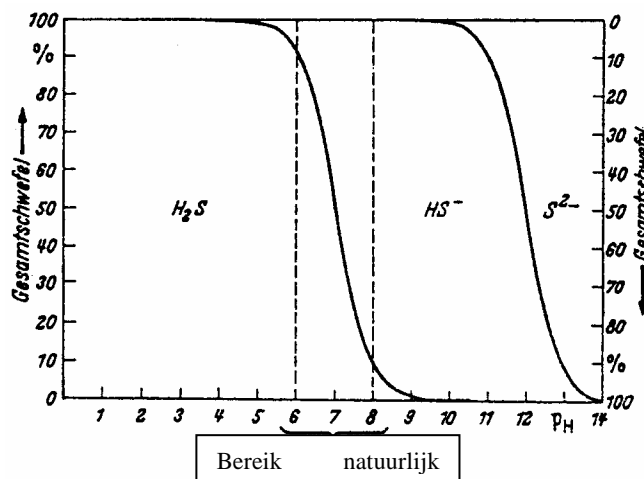
2 SULFIDEN: BESCHRIJVING EN BEPALINGSMETHODEN

2.1 Theoretische beschrijving

Zwavel kan in water onder verschillende vormen voorkomen zoals sulfaten, sulfieten, sulfiden...^{1,2}

Onder anaërobe omstandigheden kan in water door reductiereacties en in aanwezigheid van micro-organismen uit zwavelhoudende verbindingen sulfiden gevormd worden. Sulfiden kunnen eveneens gevormd worden bij decompositie van metaalsulfidezouten.

Afhankelijk van het dissociatie-evenwicht van het tweewaardige zuur H_2S kan sulfide-zwavel in water aanwezig zijn als gasvormig waterstofsulfide H_2S , het waterstofsulfide ion HS^- of als het sulfide ion S^{2-} . De verdeling van deze verbindingen hangt in de eerste plaats af van de pH en de temperatuur van het water (Figuur 1). Waterstofsulfide is bij pH-waarden lager dan 5 bijna niet gedissocieerd en is aanwezig als gasvormig H_2S . In het pH gebied tussen 5 en 9 komen H_2S en HS^- voor. Enkel vanaf pH hoger dan 11 wordt het sulfide-ion S^{2-} gevormd. Bij de analytische bepaling wordt bij voorkeur sulfide-zwavel (S) gerapporteerd omwille van de pH afhankelijkheid van de sulfidevorm.



Figuur 1: Dissociatie van H_2S bij $18^\circ C$

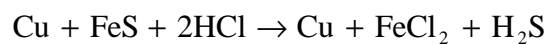
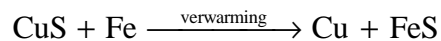
In water kan de sulfidevorm S^{2-} aanwezig zijn als oplosbare metaalsulfiden en als in zuur oplosbare metaalsulfiden aanwezig in zwevende deeltjes. Al deze oplosbare en in zuur oplosbare sulfiden, en H_2S en HS^- samen, vertegenwoordigen het gehalte aan totaal sulfiden. De sulfiden welke overblijven na verwijdering van de zwevende deeltjes, noemt men de vrije oplosbare sulfiden.

Waterstofsulfide is een kleurloos gas dat uitermate toxisch is. Dit laatste geldt zowel bij inademing als bij rechtstreeks contact voor aquatische organismen. In aanwezigheid van een groot aantal metaalionen zullen sulfiden gemakkelijk een neerslag vormen. Sulfiden van zware metalen zijn immers weinig oplosbaar in water. De oplosbaarheid van deze metalen in zuur milieu is hoger. Het oplosbaarheidproduct van verschillende metaalsulfiden is weergegeven in Tabel 1.³

Tabel 1: Oplosbaarheidproduct van metaalsulfiden ($\mu = 0$, 25°C)

Metaalsulfide	pK_{sp}
MnS (amorf)	9.6
MnS (kristallijn)	12.6
FeS	17.2
NiS, α	18.5
NiS, β	24.0
NiS, γ	25.7
ZnS, sfaleriet	23.8
SnS	25.0
SnS ₂	26.6
CdS	26.1
PbS	26.6
CuS	35.2
Ag ₂ S	49.2
HgS	52.2

Sommige sulfiden zoals ijzer- of mangaansulfiden, zijn volledig oplosbaar in HCl. Sommige sulfiden zoals CuS en Ag₂S worden niet volledig afgebroken in zuur milieu. Een hogere oplosbaarheid kan bekomen worden door de oplossing te verwarmen met Fe poeder.⁴



2.2 Analytische bepalingmethoden

De meest voorkomende analytische methoden voor de bepaling van sulfide-zwavel in water zijn⁵:

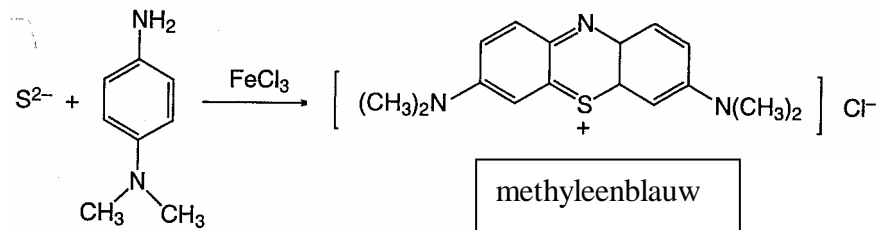
- Titrimetrie (jodometrie)
- Colorimetrie (methyleenblauwmethode)
- Potentiometrie (ion selectieve electrode)

2.2.1 Titrimetrie

Iodine oxideert sulfide in zuur milieu. Een titratie op basis van deze reactie kan toegepast worden bij sulfidebepaling met concentratieniveau boven 1 mg/l. Bij titrimetrie wordt het staal geconserveerd met Zn-acetaat. Een nadeel van deze methode is de positieve storing veroorzaakt door andere reducerende stoffen. Omwille van de hoge bepalingsgrens wordt deze methode weinig toegepast.

2.2.2 Colorimetrie (methyleenblauwmethode)

De methyleenblauwmethode is een fotometrische analysemethode en is gebaseerd op de reactie van sulfide, ijzerchloride en dimethyl-p-phenylenediamine ter vorming van methyleenblauw welke fotometrisch gemeten wordt bij 670 nm. Deze procedure is toepasbaar voor sulfideconcentraties tussen 0.1 en 20 mg/l. De monsters worden geconserveerd met Zn-acetaat en natriumhydroxide.



2.2.3 Potentiometrie (ion selectieve electrode)

Sulfide ionen worden potentiometrisch gemeten met een sulfide ion selectieve electrode in combinatie met een referentie electrode. De monsters worden voorafgaandelijk behandeld met een sulfide anti-oxidant buffer (SAOB). Deze buffer fixeert de pH van de oplossing op een hoog alkalisch niveau en bevat ascorbinezuur om de luchtoxidatie van het sulfide ion te verhinderen. Hierdoor zal het sulfide in de oplossing aanwezig zijn als het S^{2-} ion en niet als HS^- of H_2S welke voorkomen bij lage pH waarden. De ISE methode is toepasbaar vanaf een concentratie van 0.04 mg/l.⁶

2.3 Beschikbare normen

Voor de bepaling van sulfiden in afvalwater zijn verschillende normen ter beschikking.

- ASTM D4658-92 (1996): Standard Test Method for Sulfide in Water.⁶
In deze standaard wordt de analysemethode gebruikmakend van de ion selectieve electrode (ISE) beschreven.
- ISO 10530 (1992): Water quality – Determination of dissolved sulfide – Photometric method using methylene blue.⁷
In deze ISO norm worden opgeloste sulfiden fotometrisch bepaald. De watermonsters worden voorafgaandelijk gefiltreerd om gesuspendeerd materiaal en sulfiden met een lage oplosbaarheid te verwijderen.
- ISO 13358 (1997): Water quality – Determination of easily released sulfide.⁸
De sulfiden, geconserveerd met zinkacetaat, worden vrijgezet onder een N_2 stroom bij pH 4 (wordt bij definitie de gemakkelijk vrijzetbare sulfiden genoemd) en worden getransfereerd naar een waterige zinkacetaat oplossing. Het sulfidegehalte wordt vervolgens fotometrisch bepaald.
- DIN 38405 – D26 (1989): Anionen – Photometrische Bestimmung des gelösten Sulfids.⁹
Idem ISO 10530 (1992)
- DIN 38405 – D27 (1993): Anionen – Bestimmung von leicht freisetzbarem Sulfid.¹⁰
Idem ISO 13358 (1997)

- NEN 6608 (1996): Water. Fotometrische bepaling van het sulfidegehalte.¹¹
Deze norm beschrijft een fotometrische methode voor de bepaling van het gehalte aan opgeloste sulfide en het totale sulfidegehalte in water. Voor de bepaling van de opgeloste sulfiden worden de watermonsters voorafgaandelijk gefiltreerd om gesuspendeerd materiaal en sulfiden met een lage oplosbaarheid te verwijderen. De bepaling van het totale sulfidegehalte omvat het opgeloste sulfide en de in zuur milieu oplosbare metaalsulfiden. Het monster wordt verwarmd bij 95°C en na toevoeging van zwavelzuur wordt door destillatie H₂S vrijgezet welke onder een N₂ stroom wordt overgebracht in een absorptievloeistof.
- Standard Methods 4500: sulfiden⁵
 - D: Methylene blue method
 - F: Iodometric method
 - G: Ion selective electrode methode
 - I: Destillation, Methylene blue flow injection analysis
- EPA 9030B (1996): Acid-soluble and acid-insoluble sulfides : distillation.¹²
Bij de in zuur oplosbare sulfide monsters wordt het sulfide van de matrix afgezonderd door toevoeging van zwavelzuur. Het monster wordt verwarmd bij 70°C en door destillatie onder zure condities wordt H₂S gevormd welke onder een N₂ stroom wordt overgebracht in een absorptievloeistof. Deze fractie van sulfiden wordt gedefiniëerd als totaal sulfiden.

3 ANALYSEN MET ION SELECTIEVE ELECTRODE

3.1 Validatie ion selectieve electrode

De bepaling van sulfide met de ion selectieve electrode (ISE) conform de ASTM D4958-92 standaard werd gevalideerd. Aan de monsters wordt voorafgaandelijk aan de sulfide bepaling een anti-oxidans buffer (SAOB) toegevoegd. Deze buffer fixeert de pH van de oplossing op een hoog alkalisch niveau en bevat ascorbinezuur om de luchtoxidatie van het sulfide ion te verhinderen. Hierdoor zal het sulfide in de oplossing aanwezig zijn als het S^{2-} ion en niet als HS^- of H_2S welke voorkomen bij lage pH waarden.

Kalibratielijnen met verschillende werkgebieden werden opgesteld. Deze kalibratielijnen werden steeds onderworpen aan een lineariteitstest volgens ISO 8466-1¹³. Uit de data wordt een eerste en tweede orde kalibratiecurve berekend met hun respectievelijke residuele standaardafwijkingen. Uit deze laatste wordt de testwaarde voor de F-test berekend. Zijn de residuele standaardafwijkingen niet significant verschillend dan voldoet de lineaire kalibratie.

De gebruikte natriumsulfideoplossing is geen primaire standaard en is onstabiel vanwege luchtoxidatie. Deze standaardoplossing, aangemaakt met N_2 uitgeblazen milliQ water (om O_2 te verwijderen), werd gesteld volgens de jodimetrische methode. De sulfide anti-oxidans buffer (SAOB) is samengesteld uit 2 M NaOH, 0.2 M ascorbinezuur en 0.2 M dinatrium-EDTA. Voor de aanmaak van de bufferoplossing wordt steeds met N_2 uitgeblazen milliQ water gebruikt. De SAOB buffer wordt bewaard onder N_2 atmosfeer. Voor de sulfidebepaling werd aan 50 ml standaard steeds 50 ml SAOB buffer toegevoegd. Na homogenisatie werd de oplossing gemeten met de ISE electrode.

De eerste kalibratie werd opgesteld aan de hand van 5 meetpunten gelegen in het werkgebied van 0.14 tot 14 mg/l. De standaarden werden bereid met vers aangemaakte bufferoplossing. Deze bufferoplossing werd bewaard onder N_2 . De lineariteitstest bevestigt de lineaire kalibratie. Een overzicht van de resultaten is weergegeven in Tabel 2.

Bij de tweede kalibratie werd het werkgebied uitgebreid. Dezelfde SAOB buffer werd gebruikt voor de aanmaak van de standaarden zodat de houdbaarheid van de buffer kan opgevolgd worden in functie van de tijd. Deze kalibratie is eveneens lineair, maar de spreiding op het laagste meetpunt is groter.

Tabel 2: Werkgebied en lineariteitstesten van de kalibratielijnen

Kalibratie	Houdbaarheid SAOB buffer (# dagen)	Werkgebied (mg/l)	# Meetwaarden	Lineair?
Kalibratie 1	0	0.14 – 14	5	Ja
Kalibratie 2	3	0.07 – 56	7	Ja
Kalibratie 3	4	0.187 – 18.74	5	Ja
Kalibratie 4	5	0.187 – 18.74	5	Ja
Kalibratie 5	12	0.184 – 18.43	5	Ja
Kalibratie 6	20	0.182 – 18.2	5	Ja

De daaropvolgende kalibraties werden telkens opgesteld in het werkgebied tussen 0.18 en ± 18.5 mg/l. Alle kalibraties zijn lineair en geven een vergelijkbare respons.

Uit de resultaten kan men afleiden dat de SAOB buffer, bewaard onder N₂ atmosfeer, minimaal 20 dagen houdbaar is.

3.2 Conservering en stabiliteit

Verschillende standaardoplossingen van Na₂S (laag en hoog concentratieniveau aan sulfide) werden aangemaakt met N₂ uitgeblazen milliQ water en geconserveerd met enerzijds SAOB buffer en anderzijds Zn-acetaat. De invloed van de conservering op de stabiliteit van het sulfide gehalte werd opgevolgd in functie van de tijd. De oplossingen werden bewaard in een maatkolf op kamertemperatuur. Het sulfidegehalte in de geconserveerde oplossingen werd gemeten met de ISE electrode. Een overzicht van de aangemaakte monsters en de analysresultaten zijn weergegeven in Tabel 3, respectievelijk Tabel 4.

Tabel 3: Aangemaakte monsters en hun conservering

	Conserveermiddel	Conc. S ²⁻ (mg/l)
Monster 1	SAOB ¹	0.562
Monster 2	SAOB ¹	18.74
Monster 3	Zn-acetaat ²	0.562
Monster 4	Zn-acetaat ²	18.74

¹: 50 ml monster + 50 ml SAOB buffer

²: 5 ml Zn-acetaat (20 g/l) op totaal van 100 ml monster

De rendementen van de monsters, geconserveerd met SAOB buffer, zijn in het lage concentratie gebied gelegen tussen 100.9 en 108.7 % gedurende de volledige meetperiode. Monster met een hoog sulfidegehalte en eveneens geconserveerd met SAOB buffer behalen rendementen gelegen tussen 92.1 en 97.1 %. Uit deze analysresultaten kan men afleiden dat de geconserveerde monsters met SAOB buffer minstens 16 dagen houdbaar zijn. Monsters geconserveerd met Zn-acetaat resulteren bij meting met de ISE electrode in verlaagde rendementen welke verder dalen in functie van de tijd. Deze resultaten bevestigen voorgaande bevindingen.

Tabel 4: Sulfidemetingen met ISE in functie van de tijd

	Monster 1 (SAOB)		Monster 2 (SAOB)	
	Conc. mg/l	Rendement %	Conc. mg/l	Rendement %
Dag 0	0.567	100.9	17.26	92.1
Dag 1	0.602	107.1	17.85	95.3
Dag 8	0.576	102.5	18.20	97.1
Dag 16	0.611	108.7	18.14	96.8

	Monster 3 (Zn-acet.)		Monster 4 (Zn-acet.)	
	Conc. mg/l	Rendement %	Conc. mg/l	Rendement %
Dag 0	0.476	84.7	13.95	74.4
Dag 1	0.451	80.2	10.72	57.2
Dag 8	0.434	77.2	7.73	41.2

3.3 Besluit

De bepaling van het sulfidegehalte kan zowel uitgevoerd worden met de ISE electrode als fotometrisch. Bij analyse met de ISE electrode dienen de monsters geconserveerd te worden met SAOB buffer. Conservering met Zn-acetaat resulteert bij ISE metingen in verlaagde rendementen. De houdbaarheid van de monsters geconserveerd met de SAOB buffer bij kamertemperatuur is minimaal 16 dagen.

In theorie is het mogelijk om gecollecteerde monsters te conserveren met SAOB buffer en te analyseren met ISE. Praktisch dient in rekening gebracht te worden dat de verhouding SAOB buffer/monsters steeds dezelfde moet zijn bv. 50 ml SAOB buffer en 50 ml monster. Op het veld is dit moeilijk haalbaar en kunnen er bij het vullen van de recipiënten fouten optreden. Bovendien is het niet mogelijk om bij tegenanalyse op hetzelfde monster het sulfidegehalte fotometrisch te bepalen. Er dient dan steeds een laboratorium geselecteerd te worden dat in staat is om de analyses met ISE uit te voeren.

4 RECHTSTREEKSE ANALYSE VAN METAALSULFIDEN

4.1 Analyse van bovenstaande fase van metaalsulfide oplossingen

Verschillende standaardoplossingen van metaalsulfiden werden aangemaakt en gehomogeniseerd gedurende een welbepaalde tijd. Vervolgens werd van de bovenstaande oplossing een analyseportie genomen. Het sulfidegehalte werd fotometrisch bepaald.

Aanmaak metaalsulfide oplossingen: Voor de aanmaak van de oplossingen werd zuurstofvrij milli-Q water gebruikt, bekomen na doorborreling met stikstofgas. In 100 ml zuurstofvrij water werd een hoeveelheid metaalsulfide gebracht. De zuurstof boven de vloeistoffase werd vervangen door stikstofgas en het recipiënt werd luchtdicht afgesloten. Na 2 uur respectievelijk 16 uur schudden op de schudtafel, werd een analyseportie van de bovenstaande oplossing genomen en fotometrisch geanalyseerd ter bepaling van het sulfidegehalte. De bekomen rendementbepalingen zijn weergegeven in Tabel 5.

Tabel 5: Analyse van bovenstaande oplossing van metaalsulfide oplossingen

Metaalsulfide	Tijd (uur)	S _{theoretisch} (mg/l)	S _{gemeten} (mg/l)	Rendement (%)
FeS	2 uur	96.7	< 0.05	< 0.1
	16 uur	66.6	< 0.05	< 0.1
MnS	2 uur	77.5	0.11	0.14
	16 uur	32.1	< 0.05	< 0.2
CdS	2 uur	35.8	0.10	0.28
	16 uur	27.0	0.51	1.89
ZnS	2 uur	77.7	< 0.05	< 0.1
	16 uur	92.7	< 0.05	< 0.1
PbS (92 %)	2 uur	27.6	< 0.05	< 0.2
	16 uur	38.0	0.10	0.26
NiS ₂	2 uur	74.9	< 0.05	< 0.1
	16 uur	135	< 0.05	< 0.1

Uit deze resultaten kan men afleiden dat de verschillende metaalsulfiden in neutraal water – zoals verwacht - niet in oplossing komen en de aanmaakmethode voor sulfidestandaarden geschikt is voor verder onderzoek.

4.2 Analyse met ISE methode van een gehomogeniseerde metaalsulfide oplossing

Om na te gaan welke fractie van de slecht oplosbare metaalsulfiden wordt meegemeten bij een rechtstreekse bepaling van sulfiden met behulp van ISE methode werden verschillende metaalsulfiden toegevoegd aan een waterige oplossing en geconserveerd met SAOB buffer. Na homogenisatie werd het sulfidegehalte bepaald.

Aanmaak metaalsulfide oplossingen: In 50 ml zuurstofvrij water, met N₂ uitgeblazen, en 50 ml SAOB buffer werd een hoeveelheid metaalsulfiden toegevoegd. De zuurstof boven de vloeistoffase werd vervangen door stikstofgas en het recipiënt werd luchtdicht afgesloten. Na 2 uur schudden op de schudtafel werd al roerend een analyseportie genomen en het

sulfidegehalte werd bepaald met de ion selectieve electrode. De bekomen rendementen zijn weergegeven in Tabel 6.

Tabel 6: Rechtstreekse sulfidebepaling van metaalsulfiden met ISE

Metaalsulfide	Tijd (uur)	$S_{\text{theoretisch}}$ (mg/l)	S_{gemeten} (mg/l)	Rendement (%)
FeS	2 uur	54.5	0.061	1.12
MnS	2 uur	58.6	5.05	8.62
CdS	2 uur	26.2	< 0.05	< 0.2
ZnS	2 uur	88.9	0.05	< 0.1
PbS (92 %)	2 uur	25.9	< 0.05	< 0.2
NiS ₂	2 uur	71.9	< 0.05	< 0.1

Uit de resultaten kan men afleiden dat slechts een minimale fractie van de metaalsulfiden worden gemeten bij rechtstreekse bepaling met ISE. Metaalsulfiden welke bij reële afvalmonsters aanwezig zijn, zullen slechts minimaal bepaald worden.

4.3 Analyse met fotometrie van een gehomogeniseerde metaalsulfide oplossing

Om na te gaan welke fractie van de slecht oplosbare metaalsulfiden wordt meegemeten bij een rechtstreekse bepaling van sulfiden met behulp van fotometrie werden verschillende metaalsulfiden toegevoegd aan een waterige oplossing en geconserveerd met Zn-acetaat. Na homogenisatie werd het sulfidegehalte bepaald.

Aanmaak metaalsulfide oplossingen: In 100 ml zuurstofvrij water, met N₂ uitgeblazen en bevattende 2 ml Zn-acetaat (20 g/l), werd een hoeveelheid metaalsulfiden toegevoegd. De zuurstof boven de vloeistoffase werd vervangen door stikstofgas en het recipient werd luchtdicht afgesloten. Na 2 uur schudden op de schudtafel werd al roerend een analyseportie genomen en werd het sulfidegehalte fotometrisch bepaald. De bekomen rendementen zijn weergegeven in Tabel 7.

Tabel 7 : Rechtstreekse fotometrische sulfidebepaling van metaalsulfiden

Metaalsulfide	Tijd (uur)	$S_{\text{theoretisch}}$ (mg/l)	S_{gemeten} (mg/l)	Rendement (%)
FeS	2 uur	94.4	2.46	2.61
MnS	2 uur	51.7	24.6	47.5
CdS	2 uur	56.4	0.72	1.28
ZnS	2 uur	123	0.6	0.51
PbS (92 %)	2 uur	39.4	1.33	3.38
NiS ₂	2 uur	107	< 0.05	< 0.1

Met uitzondering van MnS worden voor de verschillende metaalsulfiden slechts een minimale fractie van het totaal geanalyseerd. In tegenstelling met de ISE methode wordt bij analyse van een MnS oplossing een rendement van 47.5% bekomen.

4.4 Besluit

Bij een rechtstreekse bepaling van het sulfidegehalte met ISE methode of met fotometrie wordt slechts een minimale fractie van het aanwezige sulfidegehalte gemeten. Bij analyse van afvalwaters, kan er bijgevolg een onderschatting van het sulfidegehalte optreden. Bovendien worden met de ISE electrode en de fotometrische methode verschillen in rendementen gedetecteerd.

5 DESTILLATIE VAN SULFIDE BEVATTENDE MONSTERS

5.1 Inleiding

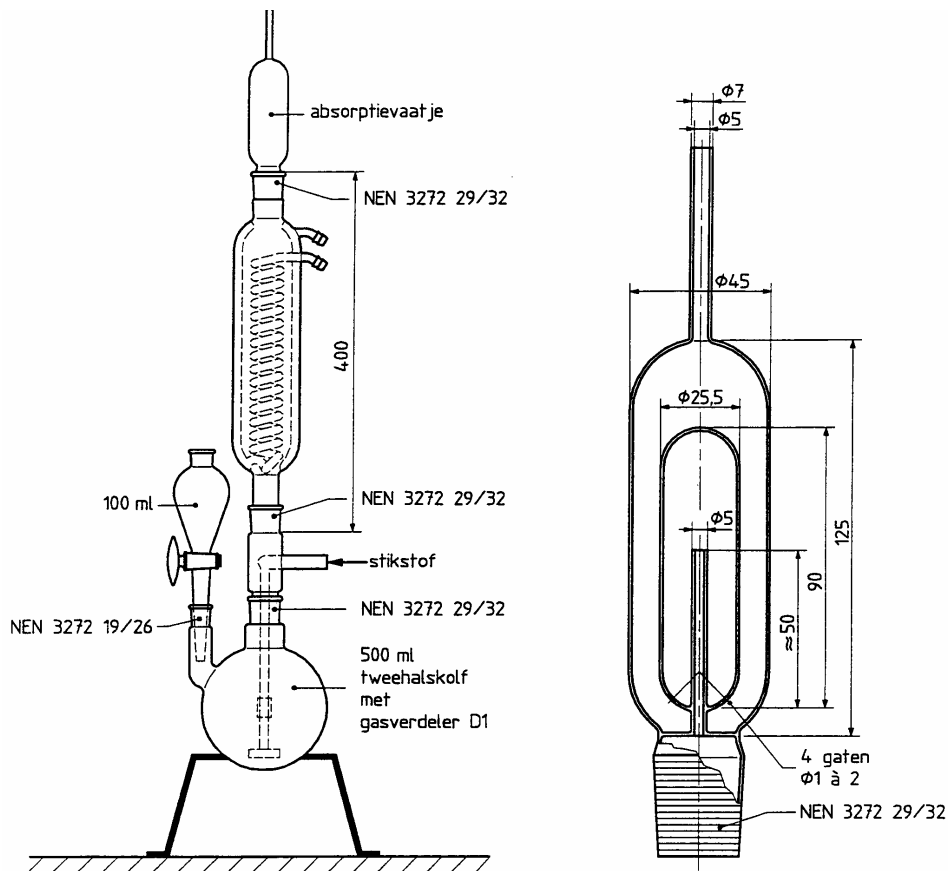
Voor de bepaling van het sulfidegehalte kan men verschillende fracties onderscheiden zoals reeds beschreven in paragraaf 2.1. In de Vlaamse wetgeving wordt de term 'sulfiden' gehanteerd wat wordt geïnterpreteerd als totaal sulfidegehalte. Zoals beschreven in de NEN 6608 norm omvat het totaal sulfide gehalte het opgeloste sulfide en de in zuur milieu oplosbare sulfiden.

Indien het sulfidegehalte in het water rechtstreeks wordt geanalyseerd zal een grote fractie van de in zuur milieu oplosbare sulfiden (voornamelijk metaalsulfiden) niet mee geanalyseerd worden. Om een correcte uitvoering van de totaal sulfidebepaling te bekomen dient voorafgaandelijk een destillatie uitgevoerd te worden.

5.2 Evaluatie destillatie

5.2.1 Destillatie conform NEN 6608

Een destillatieopstelling werd opgebouwd zoals beschreven in NEN 6608.¹¹ Een schematische weergave van de opstelling is gegeven in Figuur 2 .



Figuur 2: Schematische weergave van de destillatie opstelling¹¹

Procedure

De opstelling werd gedurende 5 minuten doorborreld met N₂-gas voor de verwijdering van sporen zuurstof. Vervolgens werd 100 ml staal (met x gram metaalsulfide) in de destillatiekolf gebracht. Aan het monster werd 20 ml geconcentreerd H₂SO₄ toegevoegd. De oplossing werd **verwarmd tot 90 à 95°C** gedurende 30 minuten. Het vrijgekomen waterstofsulfide werd onder een N₂-stroom opgevangen in 50 ml 0.5M NaOH (absorptievloeistof). De inhoud van het absorptievat werd vervolgens overgebracht in een maatkolf van 100 ml welke 5 ml zinkacetaat (20 g/l) bevatte en verder aangelengd tot 100 ml. Het sulfidegehalte werd fotometrisch bepaald.

Als absorptievloeistof is het mogelijk om een oplossing met SAOB buffer te voorzien om alzo de sulfide bepalingen uit te voeren met de ISE electrode.

Verschillende types van metaalsulfiden met verschillende oplosbaarheidsproducten (zie Tabel 1) werden gedestilleerd volgens bovenstaande methode. De bekomen rendementen werden berekend. Alle analyses werden uitgevoerd in duplo. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 8.

Tabel 8: Sulfidebepalingen na destillatie

Metaalsulfide	S _{theoretisch} (mg/l)	S _{gemeten} (mg/l)	Rendement (%)	Gemidd. Rend. (%) ± % RSD
Na ₂ S	3.64	3.46	95.0	103.6 ± 11.7
	3.64	4.09*	112.2	
FeS	38.5	47.8	124.1	137.0 ± 13.4
	17.8	26.8	150.0	
CdS	13.6	7.40	54.3	42.8 ± 38.1
	12.5	3.92	31.3	
ZnS	36.9	38.0	103.1	85.1 ± 29.9
	41.7	28.0	67.2	
PbS (92 %)	10.1	7.90	78.6	78.6
	8.75	/	/	
NiS ₂	35.6	0.05	0.14	
	45.6	0	0	
Ag ₂ S	8.36	0.006	0.07	
	9.35	0	0	
Cr ₂ S ₃	42.6	0	0	
	66.8	0.02	0	

* Analyse met ISE electrode

Uit deze resultaten kan men afleiden dat de metaalsulfiden NiS₂, Ag₂S en Cr₂S₃ niet bepaalbaar zijn omwille van hun zeer lage oplosbaarheid. Voor de andere geanalyseerde metaalsulfiden worden rendementen bekomen van 42.8 % voor CdS, 85.1 % voor ZnS en 137 % voor FeS met hoge meetspreidingen. De bekomen duplo resultaten hebben een meetspreiding tot 38 %. De slechte rendementen en de hoge spreiding duiden aan dat het destillatieproces weinig reproduceerbaar is.

5.2.2 Destillatie op kamertemperatuur

Om na te gaan of de resultaten meer reproduceerbaar zijn indien de destillatie op kamertemperatuur wordt uitgevoerd, werden enkele metaalsulfide-oplossingen volgens deze procedure geanalyseerd. Tijdens het destillatieproces werd de oplossing constant geroerd.

Procedure

De opstelling werd gedurende 5 minuten doorborreld met N₂-gas. In de reactiekolf werd 100 ml water (met metaalsulfide) gebracht. Via een toevloeiërter werd 20 ml geconcentreerd H₂SO₄ toegevoegd. Onder **constant roeren op kamertemperatuur** werd gedurende 60 minuten de destillatie uitgevoerd. De vrijgekomen sulfiden werden onder een N₂-stroom opgevangen in 50 ml NaOH 0.5M in een opvangvat. Na destillatie werd de inhoud van het opvangvat overgebracht in een maatkolf welke 5 ml zinkacetaat (20 g/l) bevatte, en aangelengd met milliQ tot 100 ml. De sulfiden werden fotometrisch bepaald. De destillatie werd voor de verschillende metaalsulfiden steeds in duplo uitgevoerd. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 9.

Tabel 9: Sulfidebepaling na destillatie op kamertemperatuur (+ roeren)

Metaalsulfide	S _{theoretisch} (mg/l)	S _{gemeten} (mg/l)	Rendement (%)	Gemidd. Rend. (%) ± % RSD
FeS	51.2	48.4	94.6	89.1 ± 8.8
	32.2	26.9	83.5	
CdS	26.3	24.9	94.7	87.8 ± 11.1
	16.5	13.4	80.8	
ZnS	46.2	36.0	77.9	84.5 ± 11.0
	43.9	40.0	91.0	
PbS (92 %)	19.7	7.25	36.8	34.2 ± 10.7
	11.8	3.73	31.6	

De resultaten tonen aan dat de meetspreidingen verminderen. Deze daling kan mogelijk toegeschreven worden aan het feit dat tijdens het destillatieproces constant werd geroerd. Het roeren kan het reproduceerbaar vrijzetten van de sulfiden uit de oplossing bevorderen.

5.2.3 Destillatie conform EPA 9030B

Volgens de EPA 9030 B methode wordt voor de bepaling van de in zuur milieu oplosbare sulfiden een vergelijkbare opstelling gebruikt. Als zuur wordt eveneens H₂SO₄ toegevoegd. De destillatie wordt uitgevoerd bij 70°C onder constant roeren. Deze destillatieprocedure werd eveneens geëvalueerd.

Procedure

De opstelling werd gedurende 5 minuten doorborreld met N₂-gas. In de reactiekolf werd 100 ml water (met metaalsulfide) gebracht. Via een toevloeiërter werd 20 ml geconcentreerd H₂SO₄ toegevoegd. Onder **constant roeren bij 70°C** werd gedurende 30 minuten de reactie uitgevoerd. De vrijgekomen sulfiden werden onder een N₂-stroom opgevangen in 50 ml

NaOH 0.5M in een opvangvat. Na destillatie werd de inhoud van het opvangvat overgebracht in een maatkolf welke 5 ml zinkacetaat (20 g/l) bevatte, en aangelengd met milliQ tot 100 ml. De sulfiden werden fotometrisch bepaald. De destillatie werd voor de verschillende metaalsulfiden steeds in duplo uitgevoerd. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 10.

Tabel 10: Sulfidebepaling na destillatie bij 70°C (+ roeren)

Metaalsulfide	$S_{\text{theoretisch}}$ (mg/l)	S_{gemeten} (mg/l)	Rendement (%)	Gemidd. Rend. (%) ± % RSD
FeS	34.5	28.7	83.1	84.8 ± 2.9
	53.8	46.6	86.6	
CdS	16.7	14.9	89.3	75.9 ± 24.8
	28.4	17.8	62.6	
ZnS	41.8	38.9	93.1	98.8 ± 8.3
	35.1	36.7	104.6	
PbS (92 %)	15.3	4.53	29.7	31.6 ± 8.5
	14.0	4.70	33.5	
NiS ₂	45.3	0.35	0.8	0.4
	46.3	0.05	0.1	

Met uitzondering van CdS resulteren alle sulfide bepalingen van de metaalsulfide oplossingen in reproduceerbare resultaten. Voor ZnS wordt een maximaal rendement teruggevonden.

5.2.4 Destillatie conform NEN6608 met roeren

Omdat roeren een significante invloed heeft op de reproduceerbare vrijzetting van het sulfide uit de oplossing, werd de destillatie nogmaals uitgevoerd volgens de NEN6608 procedure, maar bijkomend werd gedurende de destillatie geroerd.

De opstelling is weergegeven in Figuur 3.



Figuur 3: Destillatieopstelling

Procedure

De opstelling werd gedurende 5 minuten doorborreld met N₂-gas. In de reactiekolf werd 100 ml water (met metaalsulfide) gebracht. Via een toevloei trechter werd 20 ml geconcentreerd H₂SO₄ toegevoegd. Onder **constant roeren bij 90 à 95°C** werd gedurende 30 minuten de destillatie uitgevoerd. De vrijgekomen sulfiden werden onder een N₂-stroom opgevangen in 50 ml NaOH 0.5M in een opvangvat. Na destillatie werd de inhoud van het opvangvat overgebracht in een maatkolf welke 5 ml zinkacetaat (20 g/l) bevatte, en aangelengd met milliQ tot 100 ml. De sulfiden werden fotometrisch bepaald. De destillatie werd voor de verschillende metaalsulfiden minimaal in duplo uitgevoerd. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 11.

Tabel 11: Sulfidebepaling na destillatie bij 90-95°C (+ roeren)

Metaalsulfide	S _{theoretisch} (mg/l)	S _{gemeten} (mg/l)	Rendement (%)	Gemidd. Rend. (%) ± % RSD
FeS	25.8	22.8	88.3	98.7 ± 9.0
	41.2	45.3	109.9	
	63.7	62.0	97.3	
	43.4	43.1	99.2	
CdS	22.5	16.7	74.1	64.7 ± 12.9
	25.2	15.5	61.5	
	15.7	9.15	58.3	
ZnS	65.4	62.5	95.6	96.7 ± 1.6
	58.8	57.5	97.8	
MnS	33.9	18.2	53.7	51.7 ± 5.3
	35.8	17.8	49.8	
PbS (92 %)	14.0	4.00	28.5	29.5 ± 5.0
	23.5	7.18	30.6	
NiS ₂	56.2	0.06	0.1	0.1
	77.9	0.04	0.1	

De destillatie resulteert in hoge bepalingrendementen voor FeS en ZnS met lage meetspreidingen. Zoals verwacht worden sulfiden aanwezig in NiS₂ en PbS oplossingen slechts gedeeltelijk bepaald. Deze destillatieprocedure resulteert in aanvaardbare rendementen met lage meetspreidingen.

5.2.5 Vergelijkende sulfidebepalingen

Tijdens de validatie van de methode 'Bepaling van acid-volatile sulfide (AVS) in waterbodems' werden de rendementen van bovenstaande metaalsulfiden eveneens bepaald. De belangrijkste verschillen tussen de AVS-methode en de NEN6608 destillatieprocedure is samengevat in Tabel 12.

Een overzicht van de sulfiderendementen bekomen bij analyse van de verschillende metaalsulfiden volgens beide procedures is weergegeven in Tabel 13. Bij beide methoden werd de sulfidebepaling fotometrisch uitgevoerd. De analyses werden minimaal in duplo uitgevoerd.

Tabel 12: Methodeverschillen tussen AVS-methode en destillatie volgens NEN6608

	AVS-methode	Destillatie volgens NEN6608
Zuur	6 M HCl	3M H ₂ SO ₄
Temperatuur	Kamertemperatuur	90 à 95°C
Duur	90 minuten	30 minuten

De sulfiderendementen bij analyse van FeS benaderen voor beide methoden 100 %. Opmerkelijke verschillen zijn waarneembaar bij analyse van ZnS en MnS. Bij toepassing van de AVS methode worden maximale rendementen bekomen bij analyse van MnS, terwijl bij analyse van ZnS slecht 44 % van het totale sulfidegehalte wordt teruggevonden. Bij toepassing van de NEN6608 procedure wordt een maximaal rendement teruggevonden bij analyse van ZnS, maar slechts 52 % bij analyse van MnS.

Tabel 13: Sulfiderendementen bij toepassing van AVS-methode en NEN6608

Metaalsulfide	Rendement bij AVS-methode	Rendement bij NEN6608
FeS	98 % ± 16 %	99 % ± 9.0 %
CdS	87 % ± 14 %	65 % ± 13 %
ZnS	44 % ± 8 %	97 % ± 1.6 %
MnS	99 % ± 8 %	52 % ± 5.3 %
PbS (92 %)	50 % ± 20 %	30 % ± 5.0 %
NiS ₂	0 %	0.1 %

Allen et al. ¹⁴ bepaalde van verschillende metaalsulfiden het AVS gehalte volgens de purge and trap AVS methode. De analyses werden uitgevoerd in 3-voud. Simpson S.L. ⁴ bepaalde de rendementen van verschillende metaalsulfiden m.b.v. een rechtstreekse methode. De analyses werden eveneens in 3-voud uitgevoerd. De bekomen rendementen zijn weergegeven in Tabel 14.

Tabel 14: Sulfiderendementen beschreven in de literatuur

Metaalsulfide	Rendement bij Allen et al. ¹⁴	Rendement bij Simpson ⁴
FeS	90 ± 0.6 %	95 ± 2 %
CdS	94 ± 3.2 %	98 ± 2 %
ZnS	94 ± 3.3 %	102 ± 2 %
PbS (92 %)		76 ± 3 %
CuS	0.1 %	0.8 ± 0.2 %
NiS		1.0 ± 0.1 %

De literatuurgegevens beschrijven hoge sulfiderendementen voor FeS, CdS en ZnS, terwijl het sulfidegehalte van de metaalsulfiden CuS en NiS verwaarloosbaar is. Er zijn geen aanwijsbare redenen waarom een verschil wordt genoteerd tussen het sulfidegehalte van ZnS bij toepassing van de AVS compendiummethode en de literatuurdata.

5.3 Besluit

Het toepassen van een destillatie voorafgaandelijk aan de analyse heeft volgende voordelen:

- Alle laboratoria bepalen dezelfde fractie van sulfiden i.e. totaal sulfiden (= opgeloste sulfiden en de in zuur milieu oplosbare sulfiden). Bij rechtstreekse bepaling van het sulfidegehalte kunnen verschillende resultaten bekomen worden.
- Bij rechtstreekse bepaling van de sulfiden kunnen interferenten een invloed hebben op de analyse. Bv. gekleurde of troebele oplossingen kunnen storen bij de fotometrische bepaling. Door toepassen van een destillatiestap worden mogelijke interferenten geëlimineerd.
- Alle gecollecteerde monsters kunnen geconserveerd worden met zinkacetaat. Vermits na destillatie de vrijgekomen sulfiden worden opgevangen in een absorptievloeistof welke kan bestaan uit NaOH of SAOB buffer, is het mogelijk om zowel de ISE methode als de fotometrische methode op hetzelfde monster toe te passen.
- Als destillatieprocedure wordt de procedure conform de standaard NEN6608 weerhouden waarbij benadrukt wordt dat tijdens de destillatie constant dient geroerd te worden.

6 BESLUIT

De sulfidebepaling kan uitgevoerd worden met de ion-selectieve electrode (ISE) of fotometrisch. Bij toepassing van de fotometrische methode worden de monsters geconserveerd met Zn-acetaat. Voor rechtstreekse analyse met de ion-selectieve electrode moeten de monsters geconserveerd worden met sulfide anti-oxidans buffer (SAOB). De houdbaarheid en de stabiliteit van de buffer en het geconserveerde monster voldoen om deze methode toe te passen. Praktisch dient in rekening gebracht te worden dat de verhouding SAOB buffer/monsters steeds dezelfde moet zijn bv. 50 ml SAOB buffer en 50 ml monster. Op het veld is dit moeilijk haalbaar en kunnen er bij het vullen van de recipiënten fouten optreden. Bovendien is het niet mogelijk om bij tegenanalyse op hetzelfde monster het sulfidegehalte fotometrisch te bepalen. Er dient dan steeds een laboratorium geselecteerd te worden dat in staat is om de analyses met ISE uit te voeren.

Voor de bepaling van het sulfidegehalte kan men verschillende fracties onderscheiden. In de Vlare wetgeving wordt de term 'sulfiden' gehanteerd wat wordt geïnterpreteerd als totaal sulfiden. Zoals beschreven in de NEN 6608 norm omvat het totaal sulfide gehalte het opgeloste sulfide en de in zuur milieu oplosbare sulfiden.

Indien het sulfidegehalte in het water rechtstreeks wordt geanalyseerd zal een grote fractie van de in zuur milieu oplosbare sulfiden (voornamelijk metaalsulfiden) niet mee geanalyseerd worden. Om een correcte uitvoering van de totaal sulfidebepaling te bekomen dient voorafgaandelijk een destillatie uitgevoerd te worden.

Een destillatieprocedure zoals beschreven in de NEN6608 norm werd geëvalueerd. In een zuustofvrije opstelling wordt het staal in een destillatiekolf gebracht. Aan het monster wordt 20 ml geconcentreerd H_2SO_4 toegevoegd. Onder **constant roeren** wordt de oplossing **verwarmd tot 90 à 95°C** gedurende 30 minuten. Het vrijgekomen waterstofsulfide werd onder een N_2 -stroom opgevangen in 50 ml 0.5M NaOH. De inhoud van het absorptievat wordt vervolgens overgebracht in een maatkolf van 100 ml welke 5 ml zinkacetaat (20 g/l) bevatte en verder aangelengd tot 100 ml. Het sulfidegehalte wordt fotometrisch bepaald. Indien als absorptievloeistof een SAOB buffer wordt gebruikt, kan het sulfidegehalte eveneens bepaald worden met de ion-selectieve electrode.

Bij toepassing van de destillatieprocedure wordt door alle laboratoria dezelfde fractie aan sulfiden bepaald i.e. totaal sulfiden. Bovendien worden interferenten geëlimineerd. Het veldmonster kan steeds geconserveerd worden met Zn-acetaat. Na destillatie kan een fotometrische bepaling of een meting met ISE uitgevoerd worden.

In bijlage 1 is de compendiummethode toegevoegd aangaande de 'Bepaling van het sulfidegehalte in afvalwater', met toepassing van de destillatieprocedure.

7 REFERENTIES

- ¹ *Treatise on Analytical Chemistry, part II: analytical chemistry of the elements*, vol 7, Kolthoff I.M., Elving P.J. and Sandell E.B., ed. Interscience Publisher (1961).
- ² *Trinkwasser. Untersuchung und beurteilung vom Trink- und Schwimmbadwasser*, Quentin K.E., ed. Springer Verlag Germany (1988).
- ³ *Quantitative Chemical Analysis*, Kolthoff I.M. and Sandell E.B., ed. Collier Macmillan UK (1969).
- ⁴ Simpson S.L., *A rapid screening method for acid-volatile sulfide in sediments*, Environmental Toxicology and Chemistry (2001), vol 20, no 12, 2657-2661.
- ⁵ *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, Clesceri L.S., Greenberg A.E. and Eaton A.D. (1998).
- ⁶ ASTM D4658-92 (1996): Standard Test Method for Sulfide in Water.
- ⁷ ISO 10530 (1992): Water quality – Determination of dissolved sulfide – Photometric method using methylene blue.
- ⁸ ISO 13358 (1997): Water quality – Determination of easily released sulfide.
- ⁹ DIN 38405 – D26 (1989): Anionen – Photometrische Bestimmung des gelösten Sulfids.
- ¹⁰ DIN 38405 – D27 (1993): Anionen – Bestimmung von leicht freisetzbarem Sulfid.
- ¹¹ NEN 6608 (1996): Water. Fotometrische bepaling van het sulfidegehalte.
- ¹² EPA 9030B (1996) : Acid soluble and acid-insoluble sulfides: distillation.
- ¹³ ISO 8466-1: *Water quality – Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics; Part 1: statistical evaluation of the linear calibration function*, International Organization for Standardization, Geneva.
- ¹⁴ Allen H.E., FU G. and Deng B., *Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments*, Environmental Toxicology and Chemistry (1993), vol 12, 1441-1453.