

Metode til analyse af reducerende stoffer i sedimenter – version 2

Vibeke Ernstsén & Christina R. Lyngé

Metode til analyse af reducerende stoffer i sedimenter – version 2

Vibeke Ernsten & Christina R. Lyngø

Indholdsfortegnelse

1. Referenceblad	3
2. Metodebeskrivelse	4
2.1 Anvendelse	4
2.2 Princip	4
2.3 Materialer og apparatur	4
2.4 Reagenser	5
2.4.1 5 vol-% svovlsyre (H ₂ SO ₄)	5
2.4.2 25 mM cerium(IV)sulfat opløsning i 5 vol-% svovlsyre	5
2.4.3 Standard kurve for cerium(IV)sulfat – 5 mM Ce(SO ₄) ₂	5
2.4.4 5 mM jern(II)sulfat opløsning i 5 vol-% svovlsyre	5
2.5 Analysevejledning	6
2.5.1 Forbehandling af sedimentprøve	6
2.5.2 Analyse	6
2.5.3 Sikkerhed	7
2.5.4 Affald	7
2.5.5 Rengøring	7
2.6 Resultater	7
2.6.1 Beregning af fraktionen <2 mm (vægt-%) i delprøven	7
2.6.2 Beregning af reducerende forbindelser i fraktionen <2 mm	7
2.6.3 Beregning af reducerende forbindelser for hele delprøven	8
3. Data til indlæsning i JUPITER	9
Bilag 1. Reducerende stoffer og geologisk variabilitet	10
Bilag 2. Analyseresultater – eksempler indlæst i Jupiter	13

1. Referenceblad

	Reducerende stoffer i sedimenter fra boringer på land
Anvendelsesområde	Metoden er udviklet til brug for analyse af typiske danske geologiske sedimenttyper fra boringer på land. Meget høje indhold af klorid, som eksempelvis i sedimenter fra marine områder, vil interferere på analyseresultatet.
Målemetode	Sedimentprøven analyseres efter forskriften "Metodebeskrivelse til analyse af reducerende stoffer i sedimenter – version 2". Metoden er baseret på Ernstsens, V., Jørgensen, N., og Lynges, C.R. 2005. Metode til analyse af reducerende stoffer i sedimenter. Miljøprojekt nr. 1024, Miljøstyrelsen
Prøvetagning	I felten udtages sedimentprøven straks efter den er boret op. Sedimentprøven udtages således, at den er repræsentativ for det geologiske lag resultatet forventes at skulle beskrive.
Prøvebeholder	Sedimentprøven anbringes straks i en lufttæt emballage.
Prøvehåndtering inden analyse	Laboratoriet skal sikre, at den delprøve der udtages til analyse er repræsentativ for hele den modtagne prøve.
Neddeling	Der udtages en repræsentativ delprøve til analyse. Sten og grus >2 mm frasortes og vægtprocenten bestemmes. Analysen gennemføres på fraktionen <2 mm.
Opbevaring	Sedimentprøven i lufttæt emballage opbevares på køl (0-4 °C) i max 24 timer. Herefter anbringes sedimentprøven på frys (<-5 °C) hvor den opbevares indtil analyse i laboratoriet.
Særlige forhold	Blindprøve, som repræsenterer de anvendte kemikalier/reagenser og oplukningsbeholdere, skal indgå i hver analyseserie.

2. Metodebeskrivelse

En kemisk oxidationsmetode med brug af cerium(IV)sulfat til bestemmelse af reducerende forbindelser i typiske danske geologiske sedimenter. Meget høje indhold af klorid, som eksempelvis i marine sedimenter, vil interferere på analyseresultatet.

2.1 Anvendelse

Analysemetoden giver et mål for summen af reducerende forbindelser i sedimenter der reagerer med cerium(IV)sulfat $[Ce(SO_4)_2]$ der anvendes som oxidationsmiddel i metoden. Indholdet af reducerende forbindelser beregnes ved forbruget af oxidationsmidlet $Ce(SO_4)_2$. Delbidragene fra forskellige typer reducerende forbindelser der er til stede i sedimentet, eksempelvis organisk stof, pyrit og ferrojern, bestemmes ved specifikke analysemetoder udviklet til bestemmelse af netop disse forbindelser.

2.2 Princip

Metoden benyttes til at bestemme den mængde iltningsækvivalenter, der forbruges ved kemisk oxidation af reducerede forbindelser - organiske såvel som uorganiske - i sedimenter.

Metoden er baseret på at en stærk sur opløsning af cerium(IV)sulfat $[Ce(SO_4)_2]$ reagerer med reducerede forbindelser i sedimenter hvorved $Ce(IV)$ reduceres til $Ce(III)$, mens de reducerede forbindelser oxideres. Denne proces fremmes ved at ryste opslæmningen af $Ce(SO_4)_2$ -opløsning og sediment.

Den tilbageblevne – overskydende - mængde $Ce(IV)$ i opslæmningen bestemmes ved potentiometrisk titrering med jern(II)sulfat $[FeSO_4]$.

Analysen gennemføres med et overskud af svovlsyre $[H_2SO_4]$ da processen mellem cerium(IV)sulfat og reducerende stoffer kun er effektiv når pH i opslæmningen er under 0.7. Desuden vil $Ce(III)$ i basiske opløsninger oxideres til $Ce(IV)$ af luftens ilt. Derfor indeholder alle anvendte opløsninger i metoden 5 volumen-% H_2SO_4 .

2.3 Materialer og apparatur

- Lufttæt emballage til opbevaring af sedimentprøve efter forbehandling i laboratoriet
- Rysteapparat med horisontale lineære bevægelser og med hastighed på 275 rpm
- Plastikcentrifugerør (40 ml) af polypropylen (PP) og med låg af high density polyethylen (HDPE)
- 25 ml dispenser, der tåler stærkt oxiderende væsker og sure opløsninger
- 0,45 μm polyethersulfone (PES) filtre
- Redoxelektrode

- Centrifuge med min. hastighed på 3000 rpm
- Titrator monteret med 20 ml burette og propel til omrøring af væske under titrering
- Spektrofotometer

2.4 Reagenser

2.4.1 5 vol-% svovlsyre (H₂SO₄)

En målekolbe fyldes med ca. 800 ml demineraliseret vand og tilsættes 50 ml koncentreret svovlsyre [H₂SO₄] (analysekvalitet, 95-97%). Når opløsningen er afkølet tilsættes demineraliseret vand og der fyldes op til mærket på målekolben og opløsningen blandes.

2.4.2 25 mM cerium(IV)sulfat opløsning i 5 vol-% svovlsyre

8,306 g Ce(SO₄)₂ (analysekvalitet, 99%), tørret ved 105 °C i 2 timer, afvejes på analysevægt og overføres kvantitativt til en 1 liter målekolbe, der efterfyldes med ca. 800 ml demineraliseret vand. Herefter tilsættes 50 ml koncentreret H₂SO₄ (analysekvalitet, 95-97%) og efter afkøling fyldes op til mærket på målekolben med demineraliseret vand og opløsningen blandes. Opløsningen overføres herefter til en 1 liter pyrex glasflaske med låg med teflonpakning.

2.4.2.1 Kontrol af koncentration af 25 mM Ce(SO₄)₂-opløsning

Før brug kontrolleres koncentrationen af Ce(SO₄)₂ i opløsningen ved hjælp af spektrofotometriske målinger af to kontroller på henholdsvis 0,075 mM og 0,2 mM. Koncentrationen af Ce(SO₄)₂ bestemmes på baggrund af en standardkurve målt ved en bølgelængde på 316 nm.

2.4.3 Standard kurve for cerium(IV)sulfat – 5 mM Ce(SO₄)₂

1,6612 g Ce(SO₄)₂ (analysekvalitet, 99%), tørret ved 105 °C i 2 timer, afvejes på analysevægt og overføres kvantitativt til en 1 liter målekolbe, der efterfyldes med ca. 800 ml demineraliseret vand. Herefter tilsættes 50 ml koncentreret H₂SO₄ (analysekvalitet, 95-97 %) og efter afkøling fyldes op til mærket på målekolben med demineraliseret vand og blandes.

5 mM Ce(SO₄)₂ – opløsningen bruges til fremstilling af en standardkurve med følgende koncentrationer: 0 mM, 0,05 mM, 0,075 mM, 0,1 mM, 0,125 mM og 0,2 mM, der måles på spektrofotometer ved en bølgelængde på 316 nm.

2.4.4 5 mM jern(II)sulfat opløsning i 5 vol-% svovlsyre

1,3901 g FeSO₄ · 7H₂O (analysekvalitet) afvejes på analysevægt og overføres kvantitativt til en 1 liter målekolbe, der efterfyldes med ca. 800 ml demineraliseret vand. Herefter tilsættes

50 ml koncentreret H_2SO_4 (analysekvalitet, 95-97%) og efter afkøling fyldes op til mærket på målekolben med demineraliseret vand og opløsningen blandes. Opløsningen overføres herefter til en 1 liter pyrex flaske med låg med teflonpakning.

2.4.4.1 Kontrol af koncentrationen af FeSO_4 -opløsning

Koncentrationen af FeSO_4 -opløsningen der anvendes til titrering undersøges ved at titrere 2 ml 25 mM $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -opløsning fortyndet med 13 ml 5 vol.% H_2SO_4 med den fremstillede FeSO_4 -opløsning. Der titreres til omslagspunktet og koncentrationen af FeSO_4 bestemmes.

2.5 Analysevejledning

2.5.1 Forbehandling af sedimentprøve

Fra den naturfugtig sedimentprøve udtages en repræsentativ delprøve (typisk 50-200 g), der tørres ved 105 °C til konstant vægt. Den ovntørre sedimentprøve vejes (2 decimaler) og sigtes herefter hurtigst muligt gennem en 2 mm sigte. Fraktionen >2mm kasseres. Fraktionen <2mm vejes (2 decimaler) og opbevares i lufttæt emballage indtil analyse.

2.5.2 Analyse

Afvej 1,00 g sediment <2 mm til et centrifugerør og tilsæt med dispenser 25 ml 25 mM $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ opløsning med 5 vol-% H_2SO_4 . Centrifugeglasset med sediment og svovlsyreholdig ceriumopløsning henstår med løst påsat låg i ca. 30 minutter hvor et indhold af kalk kan reagere. Kalkholdige sedimentprøver kan reagere meget voldsomt og med kraftig udvikling af kuldioxid ved tilsætning af den svovlsyreholdige ceriumopløsning og derfor tilsættes ceriumopløsning langsomt og med største forsigtighed. Efter endt reaktion skrues låget tæt på centrifugerøret og anbringes på et horisontalt rysteapparat ved 275 rpm i 23-25 timer. Når opslæmninger med kalkholdige sedimentprøver rystes kan der ske en efterreaktion hvor der dannes mindre mængder kuldioxid som lukkes ud ved forsigtigt at løsne låget på centrifugeglasset.

Når opslæmningerne af sediment og svovlsyreholdig ceriumopløsning har rystet i 23-25 timer, centrifugeres centrifugeglasset med opslæmningen i 10 minutter ved 3000 rpm. Efter centrifugering, filtreres supernatanten gennem et 0,45 μm polyethersulfone (PES) filter og 2 ml af den filtrerede supernatant overføres til et titreringsbæger og fortyndes til et volumen på 15 ml ved tilsætning 5 vol-% H_2SO_4 . Der udtages 2 delprøver fra den filtrerede supernatant til dobbeltbestemmelse.

Den fortyndede 15 ml prøve i titreringsbægeret titreres under konstant omrøring med 5 mM FeSO_4 opløsningen i 5 vol-% H_2SO_4 . Redoxelektroden og burettespidsen placeres i den fortyndede prøve så der sikres en effektiv opblanding med den svovlsure FeSO_4 -opløsning og der titreres til omslagspunkt med dynamic endpoint titrering. Ved omslagspunktet ændre den

fortyndede opløsning farve fra stærk gul til farveløs som følge af skiftet i ceriums oxidations-trin - fra Ce(IV) til Ce(III).

En blindprøve fremstilles og behandles på samme måde som her beskrevet for sediment-prøven – men uden sediment.

2.5.3 Sikkerhed

Se arbejdspladsens arbejdspladsbrugsanvisninger (APB).

2.5.4 Affald

Al affald der indeholder $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ – flydende såvel som fast – opsamles, mækkes og sendes til destruktion.

2.5.5 Rengøring

Glasvarer der har været i kontakt med $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ skyldes grundigt med ionbyttet vand og lægges i en 0,1 M HCl-opløsning i 24 timer før end det vaskes.

Dispenseren rengøres jævnligt med 5 vol-% H_2SO_4 og demineraliseret vand for at udgå udfældning af $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

2.6 Resultater

2.6.1 Beregning af fraktionen <2 mm (vægt-%) i delprøven

$$\text{Vægt-\% af sediment fraktion } <2 \text{ mm} = \frac{(\text{vægt (g) af fraktion } <2 \text{ mm}) \cdot 100 \%}{\text{vægt (g) af hele delprøve}}$$

2.6.2 Beregning af reducerende forbindelser i fraktionen <2 mm

Forbruget af $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ under reaktion med sedimentprøven <2 mm beregnes efter følgende formel:

$$\text{Forbrugt } \text{Ce(IV)} \text{ (mM)} = a - \left(\frac{b}{c} \right)$$

a: koncentrationen $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -opløsningen (mM) der tilsættes sedimentprøven

b: forbrug af FeSO_4 (ml) ved titrering af fortyndet prøve fra supernatant

c: supernatant udtaget til titrering (ml)

Når forbruget af $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ er beregnet kan dette forbrug omregnes til iltnings elektron-ækvivalenter efter følgende formel:

$$\frac{me\acute{a}kv}{kg_{\text{Sediment}<2mm}}} = \frac{\text{Forbrugt } \text{Ce(IV)} \text{ (mM)} \times 1000}{1 \times 40 \times d}$$

hvor d er vægt (g) af sediment < 2 mm anvendt til analysen.

2.6.3 Beregning af reducerende forbindelser for hele delprøven

Indholdet (vægt-%) af partikler <2 mm (beregnet som beskrevet i afsnit 2.6.1) anvendes ved beregningen af indholdet af reducerende stoffer i den repræsentative delprøve.

Indholdet af reducerende stoffer i hele delprøven beregnes efter følgende formel:

$$\frac{\left(\frac{me\acute{a}kv}{kg_{\text{sediment} < 2mm}} \right) * (\% \text{ partikler } < 2mm)}{100 \%}$$

$\frac{me\acute{a}kv}{kg_{\text{sediment}<2mm}}$ er indholdet af reducerende stoffer beregnet fra fraktionen <2 mm beregnet i afsnit 2.6.2.

$\% \text{ partikler } < 2 \text{ mm}$ beregnes som beskrevet i afsnit 2.6.1.

3. Data til indlæsning i JUPITER

Efter analysen, indberettes følgende data for hver sedimentprøve til JUPITER:

- Laboratorie
- Metode
- Dato for analyse
- Boring med enhed: DGU nr.
- Dybde med enhed: meter under terræn
- Reducerende stoffer i fraktionen <2 mm – enhed: meækv/kg sediment_{fraktion<2 mm}
- Reducerende stoffer i hele prøven – enhed: meækv/kg sediment_{hele sedimentprøve}

<https://www.geus.dk/jupiter>

Bilag 1. Reducerende stoffer og geologisk variabilitet

Indholdet af reducerende stoffer knyttet til den geologiske variabilitet er undersøgt for fem typiske sedimenttype. Tabel 1.1 og 1.2 viser gennemsnitsværdier og spredning for henholdsvis oxideret og reduceret moræneler og tabel 1.3 og 1.4 viser gennemsnitsværdier og spredning for to oxiderede smeltevandssand, hvoraf den sidstnævnte er påvirket af tilskud af organisk stof fra overfladen. Tabel 1.5 viser til sammenligning resultaterne fra reduceret lerholdigt smeltevandssand.

Boring DGU nr.	Dybde (m)	Sedimenttype	Farve	Indhold af reducerende stoffer (meækv kg ⁻¹)	
				Fraktion <2 mm	Hele prøven
80.1032	2,5-3,0	Moræneler, svagt gruset	Lys gulbrun 10YR 6/4	36	36
				36	36
				36	36
				37	37
				38	38
Gennemsnit				37	37
Spredning				1	1

Tabel 1.1 Indhold af reducerende stoffer og geologisk variabilitet for sedimentprøve bestående af *oxideret moræneler*. Indholdet er beregnet for fraktionen <2mm og hele prøven, der blev forbehandlet med henblik på analyse. Indholdet af reducerende stoffer er ens for fraktionen <2 mm og hele prøven fordi sedimentprøven ikke indeholdt partikler >2 mm.

Boring DGU nr.	Dybde (m)	Sedimenttype	Farve	Indhold af reducerende stoffer (meækv kg ⁻¹)	
				Fraktion <2 mm	Hele prøven
222.717	4,0	Moræneler, gruset	Grå 10YR 5/1	396	396
				403	403
				406	406
				409	409
				415	415
Gennemsnit				406	406
Spredning				6	6

Tabel 1.2 Indhold af reducerende stoffer og geologisk variabilitet for sedimentprøve bestående af *reduceret moræneler*. Indholdet er beregnet for fraktionen <2mm og hele prøven, der blev forbehandlet med henblik på analyse. Indholdet af reducerende stoffer er ens for fraktionen <2 mm og hele prøven fordi sedimentprøven ikke indeholdt partikler >2 mm.

Boring DGU nr.	Dybde (m)	Sedimenttype	Farve	Indhold af reducerende stoffer (meækv kg ⁻¹)	
				Fraktion <2 mm	Hele prøven
90.270	7,5-8,0	Sand, fint	Lys gråbrun 10YR 6/3	5	5
				5	5
				7	7
				8	8
				9	9
Gennemsnit				7	7
Spredning				2	2

Tabel 1.3 Indhold af reducerende stoffer og geologisk variabilitet for sedimentprøve bestående af *oxideret smeltevandssand*. Indholdet er beregnet for fraktionen <2mm og hele prøven, der blev forbehandlet med henblik på analyse. Indholdet af reducerende stoffer er ens for fraktionen <2 mm og hele prøven fordi sedimentprøven ikke indeholdt partikler >2 mm.

Boring DGU nr.	Dybde (m)	Sedimenttype	Farve	Indhold af reducerende stoffer (meækv kg ⁻¹)	
				Fraktion >2 mm	Hele prøven
204.714	0,5-1,0	Sand, mellem og groft	Gulrød 5Yr 4/6	46	22
				47	23
				52	25
				54	26
				55	26
Gennemsnit				51	24
Spredning				4	2

Tabel 1.4 Indhold af reducerende stoffer og geologisk variabilitet for sedimentprøve bestående af *oxideret smeltevandssand*. Indholdet er beregnet for fraktionen <2mm og hele prøven, der blev forbehandlet med henblik på analyse. Indholdet af reducerende stoffer for fraktionen <2 mm er højere end for hele prøven, der er korrigeret for at fraktionen <2mm udgør 48% af hele den forbehandlede sedimentprøve.

Boring DGU nr.	Dybde (m)	Sedimenttype	Farve	Indhold af reducerende stoffer (meækv kg ⁻¹)	
				Fraktion <2 mm	Hele prøven
116.1929	5,5-6,0	Sand, fint, leret	Grå 10YR 5/1	344	316
				357	328
				358	329
				360	331
				364	335
Gennemsnit				357	328
Spredning				7	6

Tabel 1.5. Indhold af reducerende stoffer og geologisk variabilitet for sedimentprøve bestående af *reduceret lerholdigt smeltevandssand*. Indholdet er beregnet for fraktionen <2mm og hele prøven, der blev forbehandlet med henblik på analyse. Indholdet af reducerende stoffer for fraktionen <2 mm er højere end for hele prøven, der er korrigeret for at fraktionen <2mm udgør 92% af hele den forbehandlede sedimentprøve.

Bilag 2. Analyseresultater – eksempler indlæst i Jupiter

Lab nr.	Boring DGU nr.	Dybde (m)	Sedimenttype	Farve	Reducerende stoffer (meækv kg ⁻¹)	
					Fractionen <2 mm	Hele prø- ven
171199	204.714	0,5- 1,0	Sand (m & g), gruset	Gulrød 5YR 4/6	41	20
171200	204.714	1,0- 1,5	Sand (g) gruset	Gulrød 5YR 4/6	23	13
171203	204.714	2,5- 3,0	Sand (m), gru- set	Gul 10YR 7/6	14	13
171204	204.714	3,0- 3,5	Sand (m)	Gul 10YR 7/6	10	10
171206	220.742	5,0	Sand (f & m)	Lys gulbrun 2,5 Y 6/4	19	19
171207	220.742	6,0	Sand (f & m)	Lys gulbrun 2,5 Y 6/4	14	14
171208	220.742	9,0	Sand (f & m)	Lys gulgrå 2,5 Y 7/2	21	21
171209	220.742	10,0	Sand (f & m)	Lys gulgrå 2,5 Y 7/2	25	25
171212	238.1099	9,0- 9,5	Sand (f)	Gulbrun 10YR 5/4	45	45
171213	238.1099	10,5- 11,0	Sand (f)	Gulbrun 10YR 5/4	24	24
171214	238.1099	13,0- 13,5	Sand (f)	Grå 10YR 5/1	263	263
171215	207.5681	0,5	Sand (m & g)	Mørk brun 7,5Y 4/4	123	121
171216	207.5681	1,5	Sand (m & g)	Mørk brun 7,5Y 4/4	480	374
171221	222.717	3,0	Moræneler, gruset	Grå 10YR 5/1	273	273
171222	222.717	4,0	Moræneler, gruset	Grå 10YR 5/1	409	409
171224	240.717	2,0	Moræneler	Gulbrun 10YR5/4	76	76
171225	240.717	4,0	Moræneler	Grå	450	450

				10YR 5/1		
171226	240.717	5,0	Moræneler	Grå 10YR 5/1	408	188
171227	90.270	7,5- 8,0	Sand (f)	Lys gråbrun 10YR 6/3	3	3
171228	90.270	8,5- 9,0	Smeltevandsler	Lys grå 10YR 7/1	170	170
171229	90.270	10,5- 11,0	Sand (f)	Lys grå 10YR 7/1	67	67
171237	80.1032	1,5- 2,0	Sand (f)	Mørk gulbrun 10YR 4/4	39	39
171238	80.1032	2,5- 3,0	Moræneler, svagt gruset	Lys gulbrun 10YR 6/4	32	32
171239	80.1032	4,5- 5,0	Moræneler, svagt sandet	Grå 10YR 6/1	289	289
171240	80.1032	5,5- 6,0	Sand (f)	Lys olivengrå 5Y 6/2	214	214
171242	59.474	9,0- 9,5	Moræneler, stærkt sandet	Lys gulbrun 10YR 6/4	79	79
171243	59.474	10,5- 11,0	Moræneler, stærkt sandet	Grå 5Y 5/1	247	247
171245	59.474	12,5- 13,0	Moræneler, stærkt sandet	Grå 5Y 5/1	280	280
171246	59.474	14,0- 14,5	Sand (m og g), gruset med lerslirer	Gulbrun 10YR 5/4	260	218
171247	116.1929	1,5- 2,0	Sand (m)	Brun 10YR 5/3	206	177
171248	116.1929	2,5- 3,0	Sand (m)	Brun 10YR 5/3	61	55
171250	116.1929	5,5- 6,0	Sand (f)	Grå 10YR 5/1	371	341
171251	116.1929	32,5- 33,0	Sand (m)	Grå 10YR 6/1	218	205

Tabel 2.1. Indhold af reducerende stoffer i 30 sedimentprøve bestående af forskellige typer. Såvel sedimenttype som farvebeskrivelse stammer fra borebeskrivelsen for den pågældende borer. Sedimenttypen sand er beskrevet ved f = fint, m = mellem og g = groft. Indholdet af reducerende stoffer er beskrevet for såvel fraktionen <2mm som for hele den prøve-mængde, der er forbehandlet med henblik på analyse. For sediment prøver bestående udelukkende af materiale mindre end 2 mm vil begge værdier være ens mens værdierne for de prøver, der indeholder materiale >2 mm vil være korrigeret i henhold hertil.