

Sulfaat in afvalwater

In rioolwater en industrieel afvalwater komt sulfaat (SO_4^{2-}) voor. Onder anaërobe (zuurstofloze) omstandigheden kunnen bacteriën sulfaat omzetten tot het waterstofsulfide-ion (HS^-). HS^- is een deeltje dat in water reageert als zwak zuur maar ook als zwakke base. De K_z van HS^- bedraagt $1,1 \cdot 10^{-12}$ en de K_b van HS^- is $1,1 \cdot 10^{-7}$.

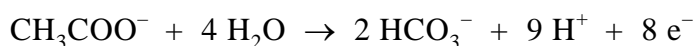
- 2p **20** Leg uit of een oplossing van natriumwaterstofsulfide (NaHS) in water zuur of basisch is.

Bij lage pH waarden zal in een oplossing waarin HS^- voorkomt H_2S ontstaan. Dit is een gas dat onaangenaam ruikt (rotte eieren) en bovendien giftig is. Het ontstaan van H_2S kan worden tegengegaan door de pH te verhogen van een oplossing waarin HS^- voorkomt. In de industrie wordt dit gedaan door kalkmelk aan afvalwater toe te voegen.

Kalkmelk kan men bereiden door een overmaat calciumoxide in water te brengen. Per liter water wordt dan 50 gram calciumoxide toegevoegd. Er zal dan een suspensie van calciumhydroxide ontstaan met een pH van 12,32 (298 K).

- 5p **21** Bereken hoeveel gram calciumhydroxide per liter in een dergelijke suspensie in vaste vorm aanwezig is. Je mag aannemen dat al het calciumoxide met water heeft gereageerd.

De door bacteriën uitgevoerde omzetting van SO_4^{2-} tot HS^- is een redoxreactie. Sulfaat reageert hierbij als oxidator. De reductor is in veel gevallen acetaat (ethanoaat). De vergelijking van de halfreactie van acetaat kan als volgt worden weergegeven:



- 3p **22** Geef de vergelijking van de halfreactie van sulfaat. In deze vergelijking komen behalve SO_4^{2-} en HS^- onder andere ook H^+ en H_2O voor.
- 2p **23** Leid met behulp van de vergelijkingen van beide halfreacties de totale reactievergelijking af voor deze bacteriële omzetting van SO_4^{2-} tot HS^- .

Van de atoomsoort zwavel komen in de natuur meerdere stabiele isotopen voor. In onderstaande tabel staan gegevens van de twee meest voorkomende zwavelisotopen. In het vervolg van deze opgave mogen andere zwavelisotopen buiten beschouwing worden gelaten.

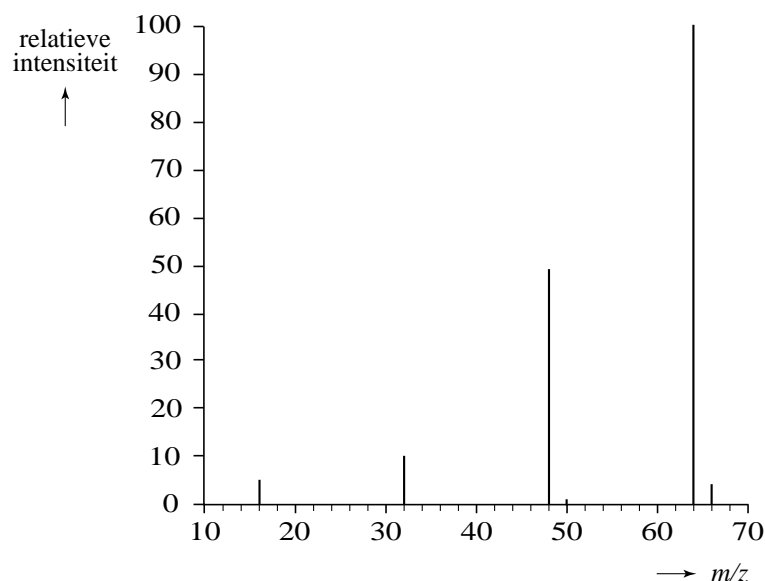
| | ^{32}S | ^{34}S |
|----------------------------|-----------------|-----------------|
| atoommassa (u) | 31,97207 | 33,96787 |
| voorkomen in de natuur (%) | 95,02 | 4,21 |

Als gevolg van het voorkomen van deze zwavelisotopen bestaan er dus sulfaationen met ^{32}S en met ^{34}S . Uit onderzoek is gebleken dat bij de bacteriële omzetting van SO_4^{2-} tot HS^- zogenoemde isotoopfractionering optreedt. Bacteriën blijken van één van de twee isotopen meer te gebruiken dan van de andere. Dit betekent dat wanneer aan bacteriën een sulfaatoplossing wordt aangeboden waarin SO_4^{2-} met een bepaalde $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ verhouding voorkomt, deze isotoopverhouding in het niet omgezette SO_4^{2-} na verloop van tijd zal zijn veranderd. Bovendien is dan ook de $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ verhouding in het ontstane HS^- anders dan de oorspronkelijke verhouding in het SO_4^{2-} .

Bij een experiment om deze isotoopfractionering te onderzoeken, werd een Na_2SO_4 oplossing aan een bacteriekweek aangeboden. Op verschillende tijdstippen werd een monster van de bacteriekweek genomen. Het eerste monster werd direct na toevoeging van de Na_2SO_4 oplossing genomen ($t = 0$). Het tweede monster werd enige tijd later genomen ($t = 1$). Aan de monsters werd een BaCl_2 oplossing toegevoegd, waardoor al het aanwezige SO_4^{2-} als BaSO_4 werd neergeslagen. Het ontstane mengsel werd vervolgens gefiltreerd en het BaSO_4 in het residu werd in een aantal stappen omgezet tot gasvormig SO_2 . Het ontstane gas werd onderzocht in een massaspectrometer.

Hieronder is het massaspectrum gegeven van het gas dat ontstond na de behandeling van het eerste monster ($t = 0$).

massaspectrum



De $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ verhouding werd afgeleid uit de verhouding van de hoogtes van de pieken bij $m/z = 66$ en $m/z = 64$. De $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ verhouding is echter niet gelijk aan de verhouding van de hoogte van de pieken bij $m/z = 66$ en $m/z = 64$.

Dat komt omdat de piek bij $m/z = 66$ niet alleen wordt veroorzaakt door deeltjes waarin ^{34}S voorkomt, maar ook door deeltjes waarin deze isotoop niet voorkomt. De verhouding van de piekhoogtes moet hiervoor worden gecorrigeerd.

- 2p **24** Geef de isotopensamenstelling van een deeltje dat geen ^{34}S bevat, maar dat in het massaspectrum van het ontstane gas wel bijdraagt aan de hoogte van de piek bij $m/z = 66$. Neem aan dat het onderzochte gas uitsluitend uit SO_2 bestond.

De verhouding $\frac{\text{piekhoogte bij } m/z = 66}{\text{piekhoogte bij } m/z = 64}$ in de twee onderzochte monsters is in

onderstaande tabel weergegeven. In deze tabel is de correctie voor de aanwezigheid van andere isotopen dan ^{34}S reeds toegepast.

| | $t = 0$ | $t = 1$ |
|---|---------|---------|
| $\frac{\text{piekhoogte bij } m/z = 66}{\text{piekhoogte bij } m/z = 64}$ | 0,0443 | 0,0452 |

- 2p **25** Leg op grond van deze resultaten uit wat bacteriën meer omzetten: $^{32}\text{SO}_4^{2-}$ of $^{34}\text{SO}_4^{2-}$.

In bovengenoemd experiment is de verandering van de $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ verhouding bepaald door het SO_4^{2-} te analyseren na een neerslagreactie. De verandering van de $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ verhouding kun je ook achterhalen door het HS^- , dat bij de bacteriële omzetting is ontstaan, te onderzoeken. Dit gaat echter niet eenvoudig met een neerslagreactie, omdat de meeste waterstofzouten en dus ook de zouten met HS^- goed oplosbaar zijn. Om toch het HS^- in een bacteriekweek via een neerslagreactie en vervolgens met massaspectrometrie van SO_2 te onderzoeken, moeten enkele bewerkingen worden uitgevoerd.

- 3p **26** Beschrijf een methode om, uitgaande van het HS^- in de bacteriekweek, een vast zout te verkrijgen waarmee in een vervolgonderzoek de $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ verhouding kan worden bepaald. Vermeld in je beschrijving ook de namen van de stoffen en/of oplossingen die moeten worden gebruikt.