

OXYDEERBAARHEID BIJ WARMTE

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Het bepalen van de oxydeerbaarheid (permanganaat index) is een snelle, conventionele methode voor de raming van het gehalte aan organische en oxydeerbare anorganische stoffen in water.

De methode is bruikbaar voor analyse van drink- en oppervlakte water (met geringe organische belasting) en met een chloride gehalte lager dan 500 mg/l.

Meer verontreinigd water (met een permanganaat index hoger dan 10 mg/l) kunnen na een aangepaste verdunning eveneens geanalyseerd worden. De ondergrens van het toepassingsgebied bedraagt 0,5 mg/l.

De beschreven methode is niet bruikbaar voor de bepaling van de organische belasting in afvalwater; hiervoor wordt verwezen naar de bepaling van het chemisch zuurstofverbruik (zie deel 2\I\D.5).

2 PRINCIPE

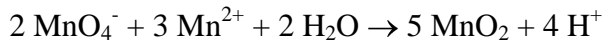
Het watermonster wordt met een kaliumpermanganaat oplossing (gekende concentratie) en zwavelzuur verhit onder nauwkeurig gedefinieerde omstandigheden. Hierbij wordt een deel van het toegevoegde kaliumpermanganaat gereduceerd door aanwezige oxydeerbare bestanddelen.

Door toevoegen van een gekende overmaat oxaalzuur wordt het niet verbruikte kaliumpermanganaat geneutraliseerd. Door titratie met kaliumpermanganaat wordt de werkelijke overmaat oxaalzuur terug getitreerd. Aan de hand van de verbruikte hoeveelheden kaliumpermanganaat voor monster en blanco, kan men de oxydeerbaarheid, uitgedrukt in milligram verbruikte zuurstof per liter (mg/l), berekenen.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

- Vele organische verbindingen worden onvolledig geoxideerd. Vluchtige verbindingen, die vóór toevoeging van kaliumpermanganaat ontsnappen, worden niet meebepaald. Daarnaast zijn er anorganische reductantia (Fe(II), sulfiden, sulfieten, nitrieten, ...) die eveneens kaliumpermanganaat verbruiken. De beschreven methode kan daarom niet gebruikt worden om het totale zuurstofverbruik te bepalen.
- De kaliumpermanganaat oplossing dient regelmatig gesteld te worden. Bij de titratie reactie is het zeer belangrijk de oplossing regelmatig om te schudden, vermits het kaliumpermanganaat nog sneller ontbindt (tot K_2O , MnO_2 , O_2) bij hogere temperaturen.
- Warme oplossingen van oxaalzuur ontbinden door vrijstelling van CO_2 en CO . Door regelmatig schudden van de oplossing en titreren bij normale snelheid wordt de op deze wijze geïntroduceerde fout verwaarloosbaar klein.

- Het eindpunt van titraties met KMnO_4 verschuift zeer traag tengevolge van de onderstaande reactie :



Daarom wordt de titratie pas gestopt wanneer er in de oplossing een paarse kleur ontstaat die zeker 30 sec blijft bestaan.

4 MONSTERBEHANDELING

Monsters die niet dadelijk kunnen geanalyseerd worden dienen aangezuurd te worden door het toevoegen van 2 ml geconcentreerd zwavelzuur per liter monster. Sterk verontreinigde monsters worden vooraf gefiltreerd over een 0,45 μm membraanfilter.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

- Volpipetten: 1; 5; 10; 20; 25; 50 en 100 ml
- Kolven of erlenmeyers met smalle hals : 500 ml
- Verwarmingstoestel: het toestel moet in staat zijn de inhoud van de erlenmeyer in ongeveer 3 min tot koken te brengen en daarna gedurende 10 min aanhoudend zacht te laten koken.
- Glasparsels
- Buret: $10 \pm 0,01$ ml
- Porseleinen of glazen filter
- Thermometer

6 REAGENTIA

Alle gebruikte reagentia hebben een p.a. zuiverheidsgraad, het gebruikte water is gebidestilleerd.

- Geconcentreerd zwavelzuur, H_2SO_4 (95-97 %, $d = 1,84$ g/ml)
- Verdund zwavelzuur, H_2SO_4 (1:3)
Voeg langzaam en voorzichtig één volume geconcentreerd zwavelzuur ($d = 1,84$ g/ml) toe aan drie volumes water. Homogeniseer gedurende het toevoegen.
- Natriumhydroxyde, NaOH (8,25 M)
Los 33 g natriumhydroxyde op in gebidestilleerd water (koelen). Leng aan tot 100 ml.
- Oxaalzuur oplossing $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0,0125 N = 0,00625 M)
Los 0,788 g oxaalzuur op in een weinig water. Leng aan tot ongeveer 900 ml met gebidestilleerd water. Voeg hieraan 25 ml verdund zwavelzuur toe. Leng aan tot 1000 ml.
- Kaliumpermanganaat oplossing, KMnO_4 (0,0125 N = 0,0025 M)
Los 0,40 g kaliumpermanganaat op in een weinig water. Kook deze oplossing gedurende 10 min teneinde organische verontreinigingen uit het water te oxyderen. Filtreer de oplossing over een porseleinen of glazen filter om het mangaandioxide (MnO_2) te verwijderen.
Bewaar de oplossing in bruine flessen en stel ze telkens voor gebruik op oxaalzuur.
1 ml KMnO_4 0,0125 N = 0,1 mg O_2

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 Reiniging van het glaswerk

Glaswerk dat voor de beschreven proef nog nooit eerder werd gebruikt, dient grondig gereinigd te worden door uitkoken met een aangezuurde kaliumpermanganaat oplossing.

De reiniging dient zo vaak herhaald te worden tot een lage, constante blancowaarde wordt bekomen die de 0,1 ml 0,0125 N KMnO_4 niet overschrijdt.

Het is aan te raden maatkolven en/of erlenmeyers te reserveren voor het uitvoeren van de beschreven proef. Wassen tussen twee bewerkingen is onnodig en zelfs nadelig.

7.2 Stellen van de kaliumpermanganaat oplossing

Breng in een erlenmeyer van 500 ml, 100 ml water. Voeg hieraan 10 ml verdund zwavelzuur toe en exact 10 ml oxaalzuur oplossing. Verwarm de oplossing tot 80°C .

Titreer onmiddellijk de oplossing met de te stellen permanganaat oplossing tot er een lichtroze kleur ontstaat die minstens 30 sec blijft. Schud de oplossing tijdens het titreren regelmatig om. Voer de proef minstens in drievoud uit. Bereken uit het gemiddelde van de titreervolumes de concentratie van de kaliumpermanganaat oplossing.

7.3 Bepaling van de permanganaat index

Breng 100 ml van een homogeen watermonster (of een gedeelte ervan aangelengd tot 100 ml) in een erlenmeyer van 500 ml. Voeg hieraan een tiental glaspereels toe (met een pincet).

Voeg achtereenvolgens 10 ml verdund zwavelzuur en 10 ml kaliumpermanganaat oplossing toe. Breng de resulterende, homogene oplossing binnen de 3 min aan de kook. Houdt de oplossing 10 min \pm 15 sec aan de kook. Neem dan de oplossing van het vuur zonder ze af te koelen en voeg onmiddellijk 10 ml oxaalzuur oplossing toe terwijl men de oplossing omschudt. Titreer de oplossing met de kaliumpermanganaat oplossing tot blijvende lichtroze kleur (kleur moet minstens 30 sec houden) vooraleer de temperatuur van de oplossing beneden de 80°C is gedaald.

Voer daarnaast ook een blanco bepaling uit gebruikmakend van 100 ml gebidestilleerd water als monster. Het kaliumpermanganaat verbruik mag maximaal 0,1 ml bedragen.

Opmerking :

Indien meer organisch materiaal aanwezig is dan equivalent met het toegevoegde kaliumpermanganaat (waarden groter dan 10 mg/l), merkt men dit reeds tijdens het opkoken door ontkleuring (Mn^{7+} is paars, Mn^{2+} is praktisch kleurloos). Men kan de proef onderbreken en met een verdund monster herbeginnen.

Als stelregel kan men volgende monstervolumes aanhouden en indien nodig aanlengen tot 100 ml:

- voor drinkwater en weinig verontreinigd water: 100 ml
- voor verontreinigd rivierwater: 20-50 ml
- voor afvalwater: 1-10 ml

8 BEREKENINGEN

Concentratie van de kaliumpermanganaat oplossing

$$N_{Mn} = \frac{N_{ox} V_{ox}}{V_{Mn}}$$

met

N_{Mn} = de normaliteit van de kaliumpermanganaat oplossing, in gramequivalent per liter

V_{Mn} = volume van het toegevoegde kaliumpermanganaat, in ml

N_{ox} = de normaliteit van de oxaalzuur oplossing, in gramequivalent per liter

V_{ox} = volume van de oxaalzuur oplossing gebruikt voor het stellen, in ml

De oxydeerbaarheid bij warmte wordt bekomen aan de hand van de verbruikte hoeveelheden oxidans door monster en blanco.

$$\text{Oxydeerbaarheid (KMnO}_4\text{)} = \frac{N_{Mn} 8000}{V} (V_m - V_{bl}) \quad (\text{mg O}_2/\text{l})$$

met

N_{Mn} = concentratie van de kaliumpermanganaat oplossing uitgedrukt in normaliteit (gramequivalent/l)

V_m = volume aan kaliumpermanganaat oplossing verbruikt door het monster, in ml

V_{bl} = volume aan kaliumpermanganaat oplossing verbruikt door de blanco, in ml

V = volume van het proefmonster, in ml

Men aanvaardt waarden voor eenzelfde monster die niet meer dan 10 % van mekaar verschillen. De blanco's mogen in geen geval de 0,1 ml 0,0125 N KMnO_4 overschrijden.

9 VEILIGHEID

Zwavelzuur, H_2SO_4

R: 35

S: 2-26-30

- Enkel gebruiken in de zuurkast
- Bijtend op de ogen, de huid en de ademhalingsorganen
- Inademing van damp en/of nevel kan ademnood veroorzaken
- Niet met de mond pipetteren
- NOOIT water in zuur gieten, bij verdunnen ALTIJD zwavelzuur in water gieten

Natriumhydroxyde, NaOH

R: 35

S: 2-26-37/39

- Enkel gebruiken in de zuurkast
- Bijtend op de ogen, de huid en ademhalingsorganen
- Niet met de mond pipetteren
- Oplossen van NaOH in water is een exotherme reactie, goed koelen van de recipiënten is aan te raden

Kaliumpermanganaat, KMnO_4

R: 8-22

S: 2

- Enkel gebruiken in zuurkast
- Vermijdt het verspreiden van de vaste stof
- Permanganaat oplossingen mogen nooit met zoutzuur (HCl) of salpeterzuur (HNO_3) aangezuurd worden (chloorgas, nitreuze dampen). Gebruik hiervoor steeds zwavelzuur

Oxaalzuur, $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

R: 21/22

S: 2-24/25

- Schadelijk
- Na gebruik handen grondig reinigen om mogelijke huidreacties te vermijden

10 REFERENTIES

- Bepaling van de oxydeerbaarheid bij warmte, Kaliumpermanganaatmethode, Belgische Norm NBN T91-202, 1974
- Bestimmung des Permanganat-Index, DIN 38409/H5, 1986, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991
- Chemiekaarten, Gegevens voor veilig werken met chemicaliën, 5de editie, 1990