

CHEMISCH ZUURSTOFVERBRUIK (COD)

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedures AAC/2/I/D.5 en AAC/2/I/D.6 van december 1991. De COD testmethode wordt aangewend ter controle van de zuurstofverbruikende verontreinigingen (zowel organisch als anorganisch), in huishoudelijk en industrieel afvalwater. De methode laat een kwantitatieve bepaling toe van het gehalte aan oxideerbare stoffen in watermonsters als een indicatie voor de graad van organische verontreiniging.

De meeste organische en oxideerbare anorganische componenten aanwezig in water worden geoxideerd (in 50% zwavelzuur milieu) met een standaard kaliumdichromaatoplossing. De hierbij verbruikte hoeveelheid kaliumdichromaat wordt bepaald voor de berekening van de COD waarde.

Het beschreven analyseprocédé is toepasbaar indien het chloride gehalte lager is dan 20.0 g/l en indien het COD gehalte van de betreffende watermonsters tussen 7 mg/l en 700 mg/l ligt. Overschrijdt het COD gehalte 700 mg/l of het chloride gehalte de 20.0 g/l dan wordt het watermonster verdund tot een COD gehalte lager dan 700 mg/l en een chloride gehalte kleiner dan 20.0 g/l.

2 PRINCIPE

Het watermonster wordt, na toevoeging van kaliumdichromaat als oxidatiemiddel en zilversulfaat als katalysator, in sterk zwavelzuur milieu verhit (constante temperatuur en reaktietijd). De overmaat aan dichromationen wordt met een ammoniumijzer(II)sulfaat oplossing titrimetrisch bepaald met ferroïne als indicator.

De oxidatie van chloride, bromide en jodide ionen, aanwezig in concentraties tot 20 g/l, wordt verhinderd door toevoeging van kwiksulfaat waarbij stabiele en oplosbare kwikhalogenide complexen worden gevormd.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

- Sommige organische stoffen worden niet of onvolledig geoxideerd zoals pyridine, kwaternaire ammoniumverbindingen (pyridine verbruikt slechts 1% van de theoretisch berekende hoeveelheid kaliumdichromaat).
- Ook door anorganische stoffen wordt zuurstof verbruikt wat leidt tot een overschatting van de organische pollutie (zoals tweewaardige ijzerverbindingen, nitrieten, sulfiden, bromide en iodide ionen).
- Bepaalde verbindingen hebben een oxiderende werking zoals Cr(VI) verbindingen.
- Het CODbereik wordt opgedeeld in een laag gebied (van 7 tot 70 mg/l) waarbij men gebruik maakt van de lage titer $K_2Cr_2O_7$ en Fe^{2+} , en een hoog gebied (van 70 mg/l tot 700 mg/l) waarbij men gebruik maakt van de hoge titer.

4 MONSTERBEHANDELING

De in glas gecollecteerde monsters analyseren binnen de 24 uur na monsternamen. Indien dit niet mogelijk is, onmiddellijk na de collectie het chloride gehalte van het monster bepalen en dadelijk aanzuren tot $\text{pH} < 2$ met geconcentreerd zwavelzuur. Dit monster analyseren binnen de 7 dagen bij bewaring op kamertemperatuur, binnen de 28 dagen bij bewaring op 4°C .

5 APPARATUUR / MATERIAAL

- Automatische titrator of buret (inhoud 25 ml)
- Refluxkoeler (koelmantellengte: 30 cm)
- Verwarmingsmantel
- Kolven met ronde bodem 250 ml
- Thermometer (meetbereik van $140 - 160^\circ\text{C}$)
- Glasparsels (diameter: 2 - 3 mm)
- Maatkolven 100 , 1000 ml
- Volpipetten 5, 10, 20 en 25ml
- Maatcilinder 50 ml
- Chloridetestkit Merckoquant (500-3000 ppm Cl^-)

6 REAGENTIA

Alle gebruikte reagentia hebben een "pro analyse (p.a)" zuiverheidsgraad, het gebruikte water is milli-Q-water.

- Geconcentreerd zwavelzuur, H_2SO_4 ($d = 1.84 \text{ g/ml}$)
- Zilversulfaat, Ag_2SO_4
- Kaliumdichromaat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- Kaliumwaterstofftalaat, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$
- Kwiksulfaat, HgSO_4
- Ijzerammoniumsulfaat, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Kaliumdichromaatoplossing 0.25N (hoog bereik)
Droog ca. 13 g kaliumdichromaat bij 105°C gedurende 2 uur, laat afkoelen in een exsiccator. Los 12.2579 g gedroogd kaliumdichromaat op in milli-Q-water en leng aan tot 1000 ml.
- Kaliumdichromaatoplossing 0.025N (laag bereik)
Droog ca. 2 g kaliumdichromaat bij 105°C gedurende 2 uur, laat afkoelen in een exsiccator . Los 1.2258 g gedroogd kaliumdichromaat op in milli-Q-water en leng aan tot 1000 ml.
- Ijzerammoniumsulfaatoplossing 0.1N Fe^{2+} (hoog bereik)
Weeg 39.214 g ijzerammoniumsulfaat af en los op in milli-Q-water. Voeg 20 ml geconcentreerd zwavelzuur toe. Laat afkoelen en leng aan met milli-Q-water tot 1l.
- Ijzerammoniumsulfaatoplossing 0.01N Fe^{2+} (laag bereik)
Weeg 3.9214 g ijzerammoniumsulfaat af en los op in milli-Q-water. Voeg 20 ml geconcentreerd zwavelzuur toe. Laat afkoelen en leng aan met milli-Q-water tot 1l.

Opmerking: Bepaal vóór ieder gebruik de juiste titer van deze oplossing met behulp van de overeenstemmende kaliumdichromaat oplossing.

- Zwavelzuur - zilversulfaat oplossing

Los 10 g zilversulfaat op in 35 ml milli-Q-water. Voeg 965 ml zwavelzuur toe. Deze oplossing minstens 1 dag vóór gebruik bereiden.

- Ferroïne indicatoroplossing 1/40 M (1,10-Phenanthroline-ijzer(II)-zoutoplossing)

(Merck,91-93)

- Kaliumwaterstofftalaat oplossing : 200 mg/l O₂

Droog ca. 0.2 g kaliumwaterstofftalaat bij 105°C gedurende 2 uur, laat afkoelen in een exsiccator. Los 0.17 g gedroogd kaliumwaterstofftalaat op in milli-Q-water. Voeg 5 ml geconcentreerd zwavelzuur toe. Leng aan tot 1l.

Opmerking: deze oplossing is gedurende 1 week houdbaar indien ze bewaard wordt bij 4°C.

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 Reiniging glaswerk

Het benodigde glaswerk moet absoluut zuiver, vet- en stofvrij zijn en wordt als volgt gereinigd:

- de glaspereels 5 minuten koken in een mengsel van 5 ml kaliumdichromaat en 15 ml zwavelzuur. Na afkoelen de pereels spoelen met milli-Q-water. Het overbrengen van de pereels met een pincet uitvoeren.
- de kolven en koelers worden gereinigd door uitvoering van het analyseprocédé zoals beschreven voor de blancobepalingen, 1 uur laten refluxen. Na afkoelen, de koelers en de kolven naspoelen met milli-Q-water.

7.2 Stellen van de ijzerammoniumsulfatoplossing

De titer van deze oplossing dient vóór elk gebruik bepaald te worden. 10 ml kaliumdichromaat van het overeenstemmende bereik wordt met milli-Q-water verdund tot 100 ml. Plaats de oplossing in een koud waterbad en voeg voorzichtig 30 ml zwavelzuur toe. Na afkoelen ferroïne indicator toevoegen. De bekomen oplossing met ijzerammoniumsulfat titreren tot kleuromslag van blauwgroen naar roodbruin.

7.3 Bepaling van het COD gehalte (in blanco en watermonster)

7.3.1 Oxidatie

20 ml van het te analyseren watermonster wordt in de kolf gepipetteerd (voor een blanco bepaling: 20 ml milli-Q-water). Voeg hierbij i.f.v. het chloridegehalte de juiste hoeveelheid HgSO₄. Na toevoegen van een tiental glaspereels (met een pincet toe te voegen) en 10 ml kaliumdichromaat oplossing, wordt de inhoud van de kolf goed gemengd. Aan dit mengsel wordt 30 ml van de zwavelzuur - zilversulfaat oplossing langzaam en zeer voorzichtig onder goed mengen langs de koeler toegevoegd. Tijdens de toevoeging van het zwavelzuur wordt de kolf in een ijsbad of onder stromend water gekoeld om plaatselijke oververhitting te

vermijden en aldus mogelijke verliezen van vluchtige componenten uit te sluiten (temperatuur < 40°C).

Vervolgens wordt de kolf met het reactiemengsel binnen de 10 minuten tot koken gebracht. De temperatuur van het mengsel bedraagt hierbij $148 \pm 3^\circ\text{C}$. Na 110 min zacht doorkoken, laat men het reactiemengsel afkoelen tot 60°C. De koeler wordt met milli-Q-water gespoeld. Het reactiemengsel wordt verder verdund tot 100 ml en gekoeld tot kamertemperatuur.

Opmerking:

- Zorg ervoor dat de twee lagen van het refluxmengsel voldoende goed gemengd zijn vooraleer te verwarmen om plaatselijke oververhitting te vermijden.
- Voor een efficiënte werking van de refluxkoeler dient de inlaat van de waterkoeling aangesloten te worden aan de onderkant van de koeler. Eventueel waterverlies van het refluxmengsel wordt aldus vermeden.
- Voor elke verschillende hoeveelheid toegevoegd HgSO_4 dient een afzonderlijke blanco aangemaakt te worden. De waarde van deze blanco wordt gebruikt voor de bepaling van het COD gehalte van alle monsters met dezelfde hoeveelheid toegevoegd coagens.

HgSO_4 i.f.v. het Chloridegehalte

Cl ⁻ (mg/l)	g HgSO_4
0-2000	0.8
2000-5000	2
5000-10000	4
10000-15000	6
15000-20000	8

7.3.2 Titratie

Na het toevoegen van ferroïne indicatoroplossing wordt het nog aanwezige kaliumdichromaat getitreerd met ijzerammoniumsulfaat tot kleuromslag van blauwgroen naar roodbruin.

Op dezelfde wijze worden bij elke reeks te analyseren monsters 1 blanco bepaling uitgevoerd waarbij 20 ml te analyseren watermonster vervangen wordt door 20 ml milli-Q-water.

Het blanco verbruik moet lager zijn dan 10% van de toegevoegde hoeveelheid van het oxidatiemengsel (± 1 ml).

Opmerking:

Wordt < 1ml ijzerammoniumsulfaatoplossing verbruikt bij de titratie van het monster (d.i. 10% van het verbruik door de blanco) of indien na toevoeging van de indicator het reactiemengsel onmiddellijk een roodbruine kleur aanneemt, dan wordt de analyse herhaald met een kleiner monstervolume (aanlengen tot 20 ml met milli-Q-water).

8 CONTROLE ANALYSEN

Bij elke reeks monsteranalysen met identieke chlorideconcentratie wordt 1 blanco bepaling uitgevoerd en een referentie oplossing geanalyseerd.

Het chemisch zuurstofverbruik (COD) wordt bepaald voor een referentie standaard welke 200 mg/l (voor het hoog bereik) en 50 mg/l (voor het laag bereik) kaliumwaterstofftalaat bevat. Hiertoe wordt respectievelijk 20 en 5 ml van deze referentie oplossing geanalyseerd zoals beschreven in 7.3.

De gevonden waarden zijn aanvaardbaar indien het COD gehalte gelegen is tussen 192 mg/l en 208 mg/l voor het hoog bereik en tussen 47 mg/l en 53 mg/l voor het laag bereik.

9 BEREKENINGEN

- Berekening van de concentratie van de ijzerammoniumsulfaat oplossing

$$c = \frac{V_{ox} C_{ox} F}{V_{titr}}$$

met

c = concentratie van de ijzer(II)ammoniumsulfaatoplossing (mol/l)

V_{ox} = volume toegevoegde kaliumdichromaatoplossing (10ml)

C_{ox} = concentratie toegevoegde kaliumdichromaatoplossing (mol/l)

F = ekwivalentiefactor (= 6)

V_{titr} = volume toegevoegde ijzer(II)ammoniumsulfaatoplossing (ml)

- Berekening van het chemisch zuurstofverbruik (COD)

$$COD = \frac{c f}{v} (v_{bl} - v_m) \quad (\text{mg/l O}_2)$$

met

COD = chemisch zuurstofverbruik van het geanalyseerde watermonster, uitgedrukt als het zuurstofgehalte in mg O₂/l

c = concentratie van de ijzer(II)ammoniumsulfaatoplossing (mol/l)

f = ekwivalentiefactor (= 8000 mg/mol)

V_m = volume verbruikt ijzer(II)ammoniumsulfaatoplossing door het monster, in ml

V_{bl} = volume verbruikt ijzer(II)ammoniumsulfaatoplossing door de blanco, in ml

V = volume te analyseren watermonster, in ml (= 20 ml)

10 VEILIGHEID

Zwavelzuur, H₂SO₄

R: 35, S: 2-26-30

- Enkel gebruiken in zuurkast

- Bijtend op de ogen , de huid en de ademhalingsorganen
- Inademing van damp en/of nevel kan ademnood veroorzaken
- Niet met de mond pipetteren

Kaliumdichromaat, $K_2Cr_2O_7$

R: 37/37/38-43

S: 22-28

- Enkel in zuurkast te gebruiken
- Toxisch, niet met de mond pipetteren
- Contact met de huid en ogen vermijden
- Schadelijke dampen niet inademen

Kwikzouten

R: 26/27/28-33

S: 1/2-13-28-45

- Werkt prikkelend op de huid en ogen
- Na gebruik handen grondig reinigen om mogelijke allergische reacties te vermijden

Het dragen van een veiligheidsbril bij uitvoering van de hierboven beschreven analysemethode is ten sterkste aanbevolen.

11 REFERENTIES

- Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm Untersuchung, VCH, 1990 (DIN H 41\ 38 409 1980)
- Annual Book of ASTM standards, 1990 Vol. 11.01 (D 1252 - 88)
- Chemiekaarten, Gegevens voor veilig werken met chemicaliën, 5de editie, 1990
- Chemometrisch project Chemisch zuurstofverbruik, Univ. Gent, 1996