

## OPGELOSTE ZUURSTOF

### 1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

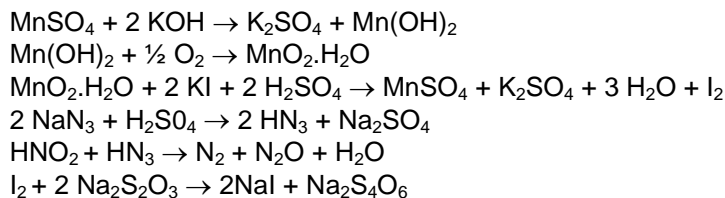
Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/D.3 van december 1991.

Metten van het gehalte opgeloste zuurstof is nodig voor de bepaling van het biochemisch zuurstofverbruik (BOD5) volgens het verdunningsprincipe. Het gehalte opgeloste zuurstof in natuurlijk- en afvalwater is afhankelijk van fysische, chemische en biochemische activiteiten in het water. Het gehalte opgeloste zuurstof is een belangrijke parameter bij de controle van waterverontreiniging en afvalbehandelingsprocessen.

De hieronder beschreven Winkler methode of iodometrische methode is de meest precieze en accurate methode voor de bepaling van het gehalte opgeloste zuurstof. De azide modificatie wordt toegepast indien het NO<sub>2</sub>- gehalte hoger is dan 50 µg/l.

### 2 PRINCIPE

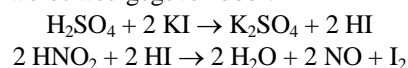
De opgeloste zuurstof wordt tijdelijk in een neerslag gefixeerd door kwantitatieve oxidatie van mangaan(II)hydroxide. Na aanzuren van de oplossing, worden toegevoegde jodide ionen geoxideerd tot jodium door Mn(IV). Aanwezige nitrieten worden vernietigd door toevoegen van natriumazide. Het vrijgestelde jood, equivalent met de oorspronkelijke hoeveelheid opgeloste zuurstof, wordt bepaald door titratie met natriumthiosulfaat. Het titratie eindpunt wordt weergegeven door het verdwijnen van de blauwe kleur van een complex dat zetmeel, als indicator toegevoegd, met vrij jood vormt. Het principe volgt uit onderstaande reacties :



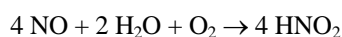
### 3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

Oxyderende of reducerende stoffen in het te analyseren (afval)water kunnen de hoeveelheid vrijgezet jood groter respectievelijk kleiner maken dan de met zuurstof equivalente hoeveelheid. Een frequent voorkomende interfererende component is het nitriet ion dat, in zuur milieu, jood uit jodide kan vrijstellen. NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ionen zijn bijzonder hinderlijk omdat, de gereduceerde vorm, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, onder invloed van zuurstof opgenomen uit de lucht tijdens de titratie, terug geoxideerd wordt tot NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. In aanwezigheid van nitrieten is het bijgevolg onmogelijk een permanent titratie eindpunt te verkrijgen. Zodra het indicatorcomplex is ontkleurd, zullen de gevormde nitrieten opnieuw met de jodide ionen, vrij jood vormen zodat de blauwe kleur terug ontstaat<sup>1</sup>. Daarom wordt natriumazide aan het watermonster toegevoegd (Alsterbergmodificatie).

<sup>1</sup>De storende werking van de nitrieten wordt weergegeven door:



Bij het omschudden van de oplossing tijdens de titratie, in aanwezigheid van lucht, worden opnieuw nitrieten gevormd :



Na vorming van vrij jood moet de volle winklerfles worden overgegoten om te kunnen titreren. Door de hoge dampspanning kan hierbij jood verloren gaan. Dit kan vermeden worden door, in afwijking met de norm (NBN 390), een deelmonster te pipetteren en slechts hierop te titreren.

#### 4 MONSTERBEHANDELING

Het mangaanzout dient onmiddellijk na de monsterneming toegevoegd te worden om aeratie tijdens het transport te vermijden.

Bij een laag zuurstofgehalte wordt het monster geaereerd, als de uit de fles ontwijkende lucht in contact komt met het binnenvloeiende water. De monsterfles moet vooraf gevuld worden met een inert gas of met een slang op de bodem gevuld worden waarbij men de fles enige tijd laat overlopen.

#### 5 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 5.1 Winklerflessen 250 - 300 ml, geijkt op 1 ml
- 5.2 gegradueerde pipetten, 1-2 ml
- 5.3 erlenmeyer 500 ml
- 5.4 buret (afleesbaar tot op 0,1 ml)

#### 6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

Alle gebruikte reagentia hebben een pro analyse zuiverheidsgraad, het gebruikte water is ultra puur water (elektrische geleidbaarheid kleiner dan 0,1 mS m<sup>-1</sup>, equivalent met een weerstand groter dan 0,01 MΩ m bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een waterzuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan 0,18 MΩ m (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als 18 MΩ cm).

- 6.1 mangaansulfaat, MnSO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O
- 6.2 mangaansulfaat oplossing:
  - 480 g mangaansulfaat oplossen in 1 l met ultra puur water. De mangaansulfaat oplossing mag geen blauwe kleur geven met zetmeel, bij toevoegen aan een aangezuurde kaliumjodide oplossing
- 6.3 kaliumhydroxide, KOH
- 6.4 kaliumjodide, KI
- 6.5 natriumazide, NaN<sub>3</sub>
- 6.6 alkali-jodide-azide reagens oplossing:
  - 700 g kaliumhydroxide, 150 g kaliumjodide en 10 g natriumazide afzonderlijk oplossen in ultra puur water. Na afkoelen, de oplossingen mengen en tot 1 l aanlengen. Deze oplossing is slechts enkele weken houdbaar, bewaren in een bruine fles. Deze reagens oplossing mag geen kleur vormen met zetmeel bij verdunnen en aanzuren
- 6.7 zwavelzuur, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geconcentreerd
- 6.8 natriumthiosulfaat, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,025 M
  - los 6,205 g natriumthiosulfaat op in 1 l vers gekookt en afgekoeld water. Voeg 0,1 g NaHCO<sub>3</sub> (pH 8,4) toe daar natriumthiosulfaat zelfs in zeer zwak zure oplossing zwavel verliest. Voor ieder gebruik dient de oplossing gesteld te worden
- 6.9 Zetmeeloplossing 1%, vers bereid
  - meng 1g oplosbaar zetmeel met enkele ml water en voeg deze suspensie onder roeren bij 100 ml kokend water. Kook verder tot een klare oplossing wordt bekomen

## 7 ANALYSEPROCEDURE

De Winklerfles vullen met het te analyseren watermonster tot ze overloopt. Tegen de fles tikken om luchtbellen, die aan de wand kleven, te doen ontsnappen. Bij het afsluiten van de fles ervoor zorgen dat geen luchtbellen worden ingesloten. De fles ontstoppen en 1 ml mangaansulfaat oplossing onder het vloeistofoppervlak pipetteren. Onmiddellijk erna, 2 ml van de mengoplossing pipetteren onder het vloeistofoppervlak. De fles afsluiten en 2 tot 3 maal omschudden om de inhoud voldoende te mengen. 20 tot 30 sec laten rusten. De fles opnieuw 2 tot 3 maal omkeren. Het gevormde neerslag laten bezinken. De fles openen en 2 ml zwavelzuur boven de vloeistof inbrengen. De inhoud van de fles kwantitatief overbrengen in een erlenmeyer. De inhoud homogeniseren om het oplossen van het neerslag te voltooien. Het vrijgestelde jood titreren met een natriumthiosulfaat oplossing. Bij het eind van de titratie, 1 tot 2 ml zetmeeloplossing toevoegen. Na de titratie de erlenmeyer volledig uitgieten en opnieuw gebruiken zonder te spoelen met water.

## 8 BEREKENINGEN

Het gehalte opgeloste zuurstof wordt berekend volgens :

$$\text{opgeloste zuurstof} = \frac{n \cdot t \cdot 1000}{V - 3} \quad (\text{mg O}_2/\text{l})$$

met

n = het aantal ml van de gestelde natriumthiosulfaat oplossing gebruikt bij de titratie

t = de titer, uitgedrukt in zuurstof, van de natriumthiosulfaat oplossing (1ml van een 1/40 N oplossing is gelijkwaardig met 0,2 mg zuurstof)

V = volume van het watermonster = inhoud van de winklerse fles, in ml

V-3 = volume gecorrigeerd om rekening te houden met verliezen door bijvoeging van de eerste 2 reagentia

Wanneer de resultaten niet meer dan 0,2 mg/l opgeloste zuurstof verschillen, worden ze als overeenstemmend beschouwd.

## 9 VEILIGHEID

Zwavelzuur, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

R : 35

S : 2-26-30

- corrosief
- sterk zuur, reageert heftig met basen, organische stoffen, oplosmiddelen en metalen
- nooit water in zuur gieten, bij verdunnen altijd zwavelzuur in water gieten

Natriumazide, NaN<sub>3</sub>

R : 28-23

S : 28

- giftig
- de stof is onstabiel en kan explosief ontleden bij verhitting boven het smeltpunt

Kaliumhydroxide, KOH

R : 35

S : 2-26-37/39

- corrosief
- lost op in water (sterke base) met hevige warmte-ontwikkeling
- kan brandwonden veroorzaken bij contact met de huid
- het dragen van een veiligheidsbril en handschoenen is aanbevolen

**10 REFERENTIES**

- Wateronderzoek, drinkbare waters, afvalwaters en verontreinigde waters : Opgeloste zuurstof, NBN 390, Brussel, 1955
- Analysemethoden voor water : Biochemisch zuurstofverbruik, Instituut voor Hygiëne en Epidemiologie, Brussel, 1985
- Handbook of Dangerous Materials, J. Sax, Reinhold Publishing Corporation, 6<sup>th</sup> Ed., New York, 1984