

Bepaling van het chemisch zuurstofverbruik (CZV)

INHOUD

| | | |
|-----------|---|----------|
| 1 | TOEPASSINGSGEBIED | 3 |
| 2 | PRINCIPE | 3 |
| 3 | OPMERKINGEN | 4 |
| 4 | MONSTERBEWARING | 4 |
| 5 | APPARATUUR EN MATERIAAL | 4 |
| 5.1 | <i>Apparatuur</i> | 4 |
| 5.2 | <i>Materiaal</i> | 4 |
| 6 | REAGENTIA EN OPLOSSINGEN | 5 |
| 6.1 | <i>Reagentia</i> | 5 |
| 6.2 | <i>Oplossingen</i> | 5 |
| 7 | PROCEDURE | 6 |
| 7.1 | <i>Stellen van de ijzer(II)ammoniumsulfaatoplossing</i> | 6 |
| 7.2 | <i>Bepaling van het CZV gehalte (in blanco en watermonster)</i> | 6 |
| 7.2.1 | <i>Chloride bepaling</i> | 6 |
| 7.2.2 | <i>Oxidatie</i> | 6 |
| 7.2.3 | <i>Titratie</i> | 7 |
| 8 | BEREKENING | 8 |
| 8.1 | <i>Berekening van de concentratie (titer) van de ijzer(II)ammoniumsulfaat oplossing</i> | 8 |
| 8.2 | <i>Berekening van het chemisch zuurstofverbruik (CZV)</i> | 8 |
| 9 | KWALITEITSCONTROLE | 8 |
| 10 | REFERENTIES | 9 |

1 TOEPASSINGSGBIED

- De CZV 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 ($K_2Cr_2O_7$). De CZV waarde wordt berekend met de hierbij verbruikte hoeveelheid kaliumdichromaat.
- Het beschreven analyseprocédé is toepasbaar indien het chloride gehalte lager is dan 20 g/l en indien het CZV gehalte van de betreffende watermonsters tussen 7 mg/l en 700 mg/l ligt. Overschrijdt het CZV gehalte de 700 mg/l, of het chloride gehalte de 20 g/l, dan wordt het watermonster verdund tot een CZV gehalte lager dan 700 mg/l en een chloride gehalte kleiner dan 20 g/l.

Opmerking: Voor de CZV bepaling in (verdunde) monsters met een chloridegehalte lager dan 1000 mg/l en een CZV lager dan 1000 mg/l kan ook ISO 15705 worden toegepast. Bij deze methode worden kleinere hoeveelheden aan schadelijke stoffen gebruikt. Testen hebben aangetoond dat er een goede overeenkomst is tussen deze methode (ISO 15705) en de hieronder beschreven methode (ISO 6060). Echter mag niet aangenomen worden dat in alle gevallen de methoden vergelijkbaar zijn zonder dit uit te testen, voornamelijk wanneer er problemen optreden met het nemen van een representatieve testportie van 2 ml (bv. bij aanwezigheid van gesuspendeerde deeltjes). Indien gesuspendeerde stoffen aanwezig zijn, dienen de monsters voorafgaandelijk mechanisch gemixt te worden.

Bij toepassing van ISO 15705 worden dezelfde werkgebieden gehanteerd als bij de methode beschreven in deze procedure (i.e. laag meetbereik van 7 tot 70 mg O_2 /l en hoog meetbereik van 70 tot 700 mg O_2 /l). Monsters met onbekende samenstelling worden standaard eerst in het hoge meetgebied geanalyseerd. Indien nodig, wordt meting in het lage meetgebied uitgevoerd.

Bij toepassing van ISO 15705 en chloridegehalten hoger dan 1000 mg/l worden de monsters verdund, geanalyseerd in het hoge meetgebied en indien nodig, geanalyseerd in het lage meetgebied.

2 PRINCIPE

Het analysemonster wordt, na toevoeging van kaliumdichromaat als oxidatiemiddel en zilversulfaat als katalysator, in sterk zwavelzuur milieu verhit (constante temperatuur en reactietijd). De overmaat aan dichromationen wordt met een ijzer(II)ammoniumsulfaat oplossing bepaald ofwel titrimetrisch met ferroïne als indicator ofwel met een potentiometrische titratie, en omgerekend naar de equivalente hoeveelheid zuurstof.

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

Opmerking: De storing door chloride kan eveneens gemaskeerd worden door toevoeging van zilvernitraat en mag toegepast worden, mits aantonen van gelijkwaardigheid.

3 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 CZV bereik 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.
- De oxidatie van bromide en jodide ionen wordt slechts gedeeltelijk voorkomen door toevoegen van kwiksulfaat of zilvernitraat. Deze ionen hebben een positieve bijdrage op het CZV-resultaat.
- Amoniakale stikstof in aanwezigheid van bromide en/of jodide geeft ook een positieve bijdrage.
- Het benodigde glaswerk moet absoluut zuiver, vet- en stofvrij zijn en wordt als volgt gereinigd: de koelers en kolven worden gereinigd door uitvoering van het analyseprocédé zoals beschreven voor de blancobepalingen. Na afkoelen, de koelers en kolven naspelen met ultra puur water. De glasparels 5 minuten koken in een mengsel van 5 ml kaliumdichromaat en 15 ml zwavelzuur. Na afkoelen de parels spoelen met ultra puur water. Het overbrengen van de parels met een pincet uitvoeren.

4 MONSTERBEWARING

Voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt verwezen naar WAC/I/A/010.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

5.1 APPARATUUR

- 5.1.1 Automatische titrator of buret (inhoud 25 ml)
- 5.1.2 Refluxkoeler, geschikt voor gebruik in combinatie met het verwarmingstoestel
- 5.1.3 Verwarmingsmantel, destructieblok of andere geschikte verwarmingstoestellen
- 5.1.4 Chloridetestkit of geschikte analysetechniek

5.2 MATERIAAL

- 5.2.1 Kolven met ronde bodem 250 ml of buis
- 5.2.2 Thermometer (meetbereik van 140 – 160 °C)
- 5.2.3 Glasparels (diameter: 2 - 3 mm)
- 5.2.4 Maatkolven
- 5.2.5 Volpipetten
- 5.2.6 Maatcilinder
- 5.2.7 Exsicator

6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

6.1 REAGENTIA

Alle gebruikte reagentia hebben een "pro analyse (p.a)" zuiverheidsgraad

- 6.1.1 Ultra puur water, maximale weerstand van 18,5 Ω
- 6.1.2 Geconcentreerd zwavelzuur, H_2SO_4 (d = 1.84 g/ml)
- 6.1.3 Zilversulfaat, Ag_2SO_4
- 6.1.4 Kaliumdichromaat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- 6.1.5 Kaliumwaterstofphtalaat, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$
- 6.1.6 Kwiksulfaat, HgSO_4 (of zilvernitraat AgNO_3)
- 6.1.7 Ijzer(II)ammoniumsulfaat, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 6.1.8 Ferroïne indicatoroplossing 1/40 M (1,10-Phenanthroline-ijzer(II)-zoutoplossing)

6.2 OPLOSSINGEN

- 6.2.1 Kaliumdichromaatoplossing 0.25 N (hoog bereik)
Droog ca.13 g kaliumdichromaat (6.1.4) bij 105°C gedurende 2 uur, laat afkoelen in een exsicator. Los 12.258 g gedroogd kaliumdichromaat op in ultra puur water en leng aan tot 1000 ml.
- 6.2.2 Kaliumdichromaatoplossing 0.025 N (laag bereik)
Droog ca. 2 g kaliumdichromaat (6.1.4) bij 105°C gedurende 2 uur, laat afkoelen in een exsicator. Los 1.226 g gedroogd kaliumdichromaat op in ultra puur water en leng aan tot 1000 ml.
- 6.2.3 Ijzer(II)ammoniumsulfaatoplossing 0.1 N Fe^{2+} (hoog bereik)
Weeg 39.214 g ijzer(II)ammoniumsulfaat (6.1.7) af en los op in ultra puur water. Voeg 20 ml geconcentreerd zwavelzuur (6.1.2) toe. Laat afkoelen en leng aan met ultra puur water tot 1000 ml.
- 6.2.4 Ijzer(II)ammoniumsulfaatoplossing 0.01 N Fe^{2+} (laag bereik)
Weeg 3.921 g ijzer(II)ammoniumsulfaat (6.1.7) af en los op in ultra puur water. Voeg 20 ml geconcentreerd zwavelzuur (6.1.2) toe. Laat afkoelen en leng aan met ultra puur water tot 1000 ml.

Opmerkingen:

- Bepaal vóór ieder gebruik de juiste titer van deze oplossing met behulp van de overeenstemmende kaliumdichromaat oplossing.
- Andere concentraties van titers kunnen aangewend worden, mits de voorwaarde dat een rapporteergrens van 7 mg O_2 /l kan bekomen worden.

- 6.2.5 Zwavelzuur - zilversulfaat oplossing
Los 10 g zilversulfaat (6.1.3) op in 35 ml ultra puur water. Voeg 965 ml zwavelzuur toe. Deze oplossing minstens 1 dag vóór gebruik bereiden. Deze oplossing is commercieel verkrijgbaar.
- 6.2.6 Kaliumwaterstofphtalaat oplossing 200 mg/l O_2 (onafhankelijke controlemonster)
Droog ca. 0.2 g kaliumwaterstofphtalaat (6.1.5) bij 105°C gedurende 2 uur, laat afkoelen in een exsicator. Los 0.1700 g gedroogd kaliumwaterstofphtalaat op in ultra puur water. Voeg 5 ml geconcentreerd zwavelzuur (6.1.2) toe. Leng aan tot 1000 ml. 0.1700 g kaliumwaterstofphtalaat in 1 l komt overeen met 200 mg/l O_2 . Bereken de juiste concentratie indien een afwijkend gewicht werd afgewogen.

Opmerking:

- Deze oplossing is gedurende 1 maand houdbaar indien ze bewaard wordt bij 4°C.
- Een andere concentratie van het controlemonster kan gebruikt worden.

6.2.7 Ferroïne indicator oplossing

Los 0.7 g ijzer(II)sulfaat heptahydraat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) of 1 g ammoniumijzer(II) sulfaat hexahydraat $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ op in ultra puur water. Voeg 1.50 g 1,10-phenanthroline monohydraat $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ toe en leng aan met ultra puur water tot 100 ml.

Deze oplossing is bij bewaring in het donker enkele maanden stabiel.

Deze oplossing is commercieel verkrijgbaar.

6.2.8 2,3-pyridinedicarboxylzuur 417 mg O_2/l onafhankelijk controlemonster

Los 0,3957 g 2,3-pyridinedicarboxylzuur op in ultra puur water. Voeg 5 ml H_2SO_4 toe en leng aan tot 1000 ml.

7 PROCEDURE

7.1 STELLEN VAN DE IJZER(II)AMMONIUMSULFAATOPLOSSING

De titer van de ijzer(II)ammoniumsulfaatoplossing dient vóór elk gebruik bepaald te worden. 10 ml kaliumdichromaat van het overeenstemmende bereik wordt met ultra puur water verdund tot ongeveer 100 ml. Plaats de oplossing in een koud waterbad en voeg voorzichtig 30 ml zwavelzuur toe. Titreer de overmaat kaliumdichromaat in de afgekoelde oplossing met ijzer(II)ammoniumsulfaatoplossing. Het eindpunt kan potentiometrisch bepaald worden of door een kleuromslag van ferroïne van oranje/geel via blauw/groen naar roodbruin. Voeg daartoe voor titratie ferroïne indicator toe.

7.2 BEPALING VAN HET CZV GEHALTE (IN BLANCO EN WATERMONSTER)

7.2.1 CHLORIDE BEPALING

Vóór analyse moet de chlorideconcentratie gekend zijn. Daartoe wordt gebruik gemaakt van de chloridetestkit of een geschikte analysetechniek. Indien de concentratie te hoog is wordt het analysemonster verdund tot het chloride resultaat binnen het meetbereik valt.

7.2.2 OXIDATIE

Pipetteer van het te analyseren watermonster een representatieve testportie van 20 ml (=eindvolume). Een kleiner monstervolume, aangelengd tot 20 ml met ultra puur water, mag eveneens gebruikt worden zodat de concentratie van het monster binnen het gewenste meetgebied valt.

Opmerking:

- Afhankelijk van de gebruikte opstelling kan het eindvolume van het te analyseren monster variëren tussen 2 ml en 20 ml. Neem voor alle analysemonsters (i.e. blanco, referentiestandaard en monster) steeds een vergelijkbare hoeveelheid waarbij de gebruikte reagentia in een vergelijkbare verhouding worden aangepast.
- Voor het nemen van een representatieve testportie van (afval)watermonsters dient het monster voorafgaandelijk te worden gehomogeniseerd door schudden of roeren, bij het nemen van kleine hoeveelheden afvalwater met een hoog gehalte aan zwevend stof is een homogenisatie met een mechanische mixer steeds noodzakelijk.

- De hoeveelheid monster mag gravimetrisch bepaald worden (1 g wordt gelijkgesteld aan 1 ml) en geniet de voorkeur bij afvalwaters met zwevend stof, gezien dit de representativiteit van het monster ten goede komt. Opmerking: Bij de gravimetrisch bepaling dient bij een hoog chloride gehalte de dichtheid in rekening te worden gebracht.

Voor een blanco bepaling wordt 20 ml ultra puur water ingezet.

Voeg hierbij i.f.v. het chloridegehalte de juiste hoeveelheid HgSO_4 toe (zie Tabel 1). Na toevoegen van 10 ml kaliumdichromaat oplossing en een tiental glasparels, wordt de inhoud van de buis goed gemengd. Aan dit mengsel wordt 30 ml van de zwavelzuur - zilversulfaat oplossing langzaam en zeer voorzichtig onder goed mengen toegevoegd. Tijdens de toevoeging van het zwavelzuur wordt de kolf in koud water gekoeld om plaatselijke oververhitting te vermijden en aldus mogelijke verliezen van vluchtige componenten uit te sluiten (temperatuur < 40°C).

Vervolgens worden de kolven met het reactiemengsel tot koken gebracht. De temperatuur van het mengsel zou hierbij 148°C (kookpunt) moeten zijn.

Opmerking: Om deze kooktemperatuur te bereiken, dient de insteltemperatuur van de destructieblok ongeveer 190°C à 200°C te zijn.

Na 120 min, laat men het reactiemengsel afkoelen tot 60°C. De koeler wordt met ultra puur water gespoeld. Het reactiemengsel wordt verder verdund tot ongeveer 100 ml en gekoeld tot kamertemperatuur.

Tabel 1: HgSO_4 i.f.v. het chloridegehalte

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

Opmerking:

- Zorg ervoor dat de twee lagen van het refluxmengsel voldoende goed gemengd zijn vooraleer te verwarmen om plaatselijke oververhitting te vermijden.
- 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 CZV gehalte van alle monsters met dezelfde toegevoegde hoeveelheid coagens.
- De storing door chloride kan eveneens gemaskeerd worden door toevoeging van zilvernitraat.

7.2.3 TITRATIE

Het nog aanwezige kaliumdichromaat wordt teruggetitreerd met ijzer(II)ammoniumsulfaat oplossing na het toevoegen van ferroïne indicator of potentiometrisch.

Op dezelfde wijze worden bij elke reeks te analyseren monsters (i.e. per destructieblok en per meetgebied) minstens 2 blanco bepalingen uitgevoerd waarbij 20 ml te analyseren monster vervangen wordt door 20 ml ultra puur water.

Opmerking:

Wordt minder dan 1.75 ml ijzer(II)ammoniumsulfaatoplossing verbruikt bij de titratie van het monster, dan wordt de analyse herhaald met een aangepast monstervolume, zodanig gekozen dat er een groter volume ijzer(II)ammoniumsulfaatoplossing verbruikt zal worden.

8 BEREKENING

8.1 BEREKENING VAN DE CONCENTRATIE (TITER) VAN DE IJZER(II)AMMONIUMSULFAAT OPLOSSING

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

met

| | |
|------------|---|
| C_{titr} | concentratie van de ijzer(II)ammoniumsulfatooplossing, in N |
| V_{ox} | volume toegevoegde kaliumdichromaatoplossing, in ml |
| C_{ox} | concentratie toegevoegde kaliumdichromaatoplossing, in N |
| V_{titr} | volume toegevoegde ijzer(II)ammoniumsulfatooplossing, in ml |

8.2 BEREKENING VAN HET CHEMISCH ZUURSTOFVERBRUIK (CZV)

$$CZV = \frac{8000 \times C_{titr} \times (V_{bl} - V_m)}{V} \quad (\text{mg O}_2/\text{l})$$

met

| | |
|------------|---|
| CZV | chemisch zuurstofverbruik van het geanalyseerde watermonster, uitgedrukt als het zuurstofgehalte, in mg O ₂ /l |
| C_{titr} | concentratie van de ijzer(II)ammoniumsulfatooplossing, in N |
| V_m | volume verbruikt ijzer(II)ammoniumsulfatooplossing door het monster, in ml |
| V_{bl} | volume verbruikt ijzer(II)ammoniumsulfatooplossing door de blanco, in ml |
| V | volume te analyseren watermonster, in ml of g. |

9 KWALITEITSCONTROLE

- Bij elke reeks monsteranalyses (i.e. per destructieblok en per meetgebied) met identieke kwiksulfaat concentratie worden 2 blanco bepalingen uitgevoerd en wordt er één onafhankelijk controlemonster geanalyseerd.
- Als streefwaarde voor het maximale verschil tussen de duplo bepaling van de blanco (inclusief destructie) bij gebruik van 0.8 g HgSO₄ worden volgende criteria vooropgesteld:
 - Laag gebied: 2.5 mg O₂/l (overeenkomend met 0.6 ml bij een titer van 0.01N en een monstervolume van 20 ml)
 - Hoog gebied: 12 mg O₂/l (overeenkomend met 0.3 ml bij een titer van 0.1N en een monstervolume van 20 ml)
- De nauwkeurigheid van het resultaat hangt deels af van de CZV achtergrond in de toegevoegde chemicaliën (blancowaarde). Controleer deze blancowaarde door het uitvoeren van blanco metingen zoals beschreven in paragraaf 7.2.2 (met destructie), en een vergelijkbare blanco meting zonder destructie. Noteer het verbruik van ijzer(II)ammoniumsulfaat in beide gevallen, en reken om naar de equivalente hoeveelheid zuurstof. Als streefwaarde voor het maximaal verschil in zuurstofverbruik (mg O₂/l) worden volgende criteria vooropgesteld:

- Laag gebied: 25 mg O₂/l (overeenkomend met 6.3 ml bij een titer van 0.01N en een monstervolume van 20 ml)
- Hoog gebied: 48 mg O₂/l (overeenkomend met 1.2 ml bij een titer van 0.1N en een monstervolume van 20 ml)
- Bij elke meetreeks wordt een onafhankelijk controlemonster geanalyseerd.
 - In het meetgebied van 7 tot 70 mg O₂/l wordt een kaliumwaterstofphtalaat controlemonster geanalyseerd en wordt de terugvinding ten opzichte van de theoretische concentratie berekend. Deze terugvinding wordt uitgezet in een controlekaart en dient te voldoen aan de geldende criteria voor controlekaarten.

Opmerking: In ISO 6060 wordt bij een controle oplossing met een theoretische waarde van 500 mg O₂/l een terugvindingsgraad van 96% vooropgesteld. Deze waarde kan als streefwaarde gehanteerd worden, gezien andere (normwaarde relevante) concentraties mogen gebruikt worden.

- In het meetgebied van 70 tot 700 mg O₂/l wordt een 2,3-pyridinedicarboxylzuur controlemonster geanalyseerd met een theoretische waarde van 417 mg O₂/l. Een minimaal rendement van ≥ 80% moet bekomen worden.
- Bij overschrijding van één of meerdere controlegrenzen worden de bekomen resultaten niet gerapporteerd en wordt de volledige analyseprocedure herhaald.

Opmerking 1: De rapporteergrens van 7 mg O₂/l is van toepassing bij gebruik van 0.8 g HgSO₄.

Opmerking 2: Bij toepassing van de procedure conform ISO 15705 worden als kwaliteitscontrole eveneens 2 blanco's (enkel voor laag meetgebied) en een onafhankelijk controlemonster geanalyseerd. ~~Met de gebruikte spectrometer moet het mogelijk zijn om een blanco meting uit te voeren (geen autozero).~~

10 REFERENTIES

- ISO 6060: 1989 Water Quality – Determination of chemical oxygen demand.
- ASTM D 1252-06 Standard test methods for chemical oxygen demand (dichromate oxygen demand) of water.
- Chemometrisch project Chemisch zuurstofverbruik, Univ. Gent, 1996.
- ISO 15705:2002 Water quality – Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) – Small-scale sealed-tube method.