

Bepaling van de oxideerbaarheid bij warmte

1 TOEPASSINGSGEBIED

Het bepalen van de oxideerbaarheid (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 300 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 (WAC/III/D/020).

Deze parameter kan eveneens bepaald worden met een doorstroomanalysestelsel zolang voldaan wordt aan de vereiste prestatiekenmerken.

Opmerking 1: Mogelijks dienen de operationele instellingen wat betreft reactietijd en temperatuur aangepast te worden aan de instructies van de fabrikant; bv. temperatuursinstelling bij 105°C en een reactietijd van 17 minuten.

Opmerking 2: Indien de meettechniek het toelaat om de interferentie van chloride gehalten hoger dan 300 mg/l te ondervangen, moet dit door validatie aangetoond worden op basis van standaarden en reële monsters. Bij elke meetreeks moet dit geverifieerd worden door meting van een controlemonster met een hoog chloride gehalte en op regelmatige basis door analyse van een reëel monster in verschillende verdunningen.

2 PRINCIPE

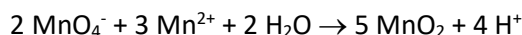
Het watermonster wordt met een kaliumpermanganaat oplossing (gekende concentratie) en zwavelzuur verhit onder nauwkeurig gedefinieerde omstandigheden. Hierbij wordt een deel van het toegevoegde kaliumpermanganaat gereduceerd door aanwezige oxideerbare bestanddelen.

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 oxideerbaarheid, uitgedrukt in milligram verbruikte zuurstof per liter (mg/l), berekenen.

3 OPMERKINGEN

- Richtlijnen voor de conservering en behandeling van watermonsters worden gegeven in WAC/I/A/010.
- 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

Het eindpunt van titraties met KMnO_4 verschuift zeer traag ten gevolge van de onderstaande reactie :



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

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 Volpipetten
- 4.2 Maatkolven.
- 4.3 Waterbad: het toestel moet in staat zijn een temperatuur van 96 à 98 °C te bereiken en te behouden.
- 4.4 Buret: $10 \pm 0,02$ ml
- 4.5 Proefbuizen : lengte 150 tot 200 mm, binnendiameter 25 tot 35 mm, wanddikte 0,5 tot 1 mm. De buizen worden enkel voor de bepaling van permanganaatindex gebruikt.

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

5.1 REAGENTIA

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

- 5.1.1 Geconcentreerd zwavelzuur, H_2SO_4 (95-97 %, $d = 1,84$ g/ml)
- 5.1.2 Natriumoxalaat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)
- 5.1.3 Kaliumpermanganaat (KMnO_4)

5.2 OPLOSSINGEN

- 5.2.1 Verdund zwavelzuur (H_2SO_4) 2 mol/l
Voeg langzaam en voorzichtig aan 500 ml ultra puur water 110 ml geconcentreerd zwavelzuur toe. Voeg langzaam kaliumpermanganaat oplossing (2 mmol/l) toe tot dat er een licht roze kleur blijft bestaan. Laat de oplossing afkoelen en leng aan tot 1 liter met ultrapuur water.
- 5.2.2 Natriumoxalaat gedurende 2 uur drogen bij 120 °C. Los hiervan 6.700 g op in een maatkolf van 1000 ml en leng aan tot aan de maatstreep. Deze oplossing is 6 maanden houdbaar, bewaard in het donker
- 5.2.3 Natriumoxalaat standaardoplossing ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 5 mmol/l (0,01 N)
Pipetteer 100 ml Natriumoxalaat stockoplossing in een maatkolf van 1000 ml en leng aan met water tot aan de maatstreep. Deze oplossing is 2 weken houdbaar, bewaard in het donker.

Opmerking: de in de handel verkrijgbare standaardoplossingen mogen ook gebruikt worden.

- 5.2.4 Kaliumpermanganaat stockoplossing (KMnO_4) ± 20 mmol/l
Los 3.2 g kaliumpermanganaat op in water en leng aan tot 1000 ml. Verwarm de oplossing gedurende 2 uur op 90 tot 95 °C, daarna minstens 2 dagen koel bewaren. De heldere oplossing afgieten en bewaren in een donkere fles.

- 5.2.5 Kaliumpermanganaat standaardoplossing (KMnO_4) \pm 2 mmol/l (0,01 N)
 Pipetteer 100 ml Kaliumpermanganaat stockoplossing in een 1000 ml maatkolf. Leng aan met water tot aan de maatstreep.
 In het donker bewaard is deze oplossing gedurende enkele maanden houdbaar. De juiste concentratie worde tijdens de analyse bepaald

6 PROCEDURE

6.1 REINIGEN 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 waarde wordt bekomen die bij een inname van 25 ml monster de 0,1 ml (V_{bl}) niet overschrijdt .

6.2 BEPALING VAN DE BLANCOWAARDE

6.2.1 WERKWIJZE

Bij elke analysereeks moet een blancowaarde bepaald worden. Er wordt 25 ml ultra puur in de proefbuis gepipetteerd i.p.v. 25 ml staal. Vervolg de analyse zoals in paragraaf 6.4 beschreven. Het verbruikte volume kaliumpermanganaatoplossing is V_0 .

Deze oplossing wordt verder gebruikt voor de bepaling van de concentratie van de Kaliumpermanganaat standaardoplossing.

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.

6.2.2 BEREKENING VAN DE BLANCOWAARDE

$$V_{bl} = V_0 - V_x$$

V_0 Het verbruikte volume oplossing bij de bepaling van de blancowaarde

V_x Volumecorrectiefactor rekening houdend met de exacte concentratie van de kaliumpermanganaat standaardoplossing

$$V_x = \frac{(V_{\text{NaOx}} \times N_{\text{NaOx}}) - (V_{\text{KMnO}_4} \times N_{\text{KMnO}_4})}{N_{\text{KMnO}_4}}$$

V_{NaOx} Volume natriumoxalaat toegevoegd bij de bepaling van V_0 (5,0 ml)

N_{NaOx} Normaliteit van de natriumoxalaatoplossing (0,01 N)

V_{KMnO_4} Volume KMnO_4 toegevoegd bij de bepaling van V_0 (5,0 ml)

N_{KMnO_4} Normaliteit van de KMnO_4 -oplossing (bepaald in paragraaf 6.3)

6.2.3 BEPALING VAN DE CONCENTRATIE VAN DE KALIUMPERMANGANAAT STANDAARDOPLOSSING

Voeg aan de oplossing die bekomen werd tijdens de blancobepaling (paragraaf 6.2) 5 ml natriumoxalaat standaardoplossing ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0,01N toe. Titreer de oplossing met kaliumpermanganaat standaardoplossing (KMnO_4) $\pm 0,01\text{N}$ bij een temperatuur van 80 °C (indien nodig terug opwarmen) tot een licht roze kleur gedurende 30 seconden blijft bestaan. Het verbruikte volume kaliumpermanganaatoplossing is V_2 .

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{(V_{\text{NaOX}} \times N_{\text{NaOX}})}{V_2}$$

V_{NaOX} Volume natriumoxalaat toegevoegd bij de bepaling van V_2 (5,0 ml)

N_{NaOX} Normaliteit van de natriumoxalaatoplossing (0,01 N)

Opmerking: De getitreeerde oplossingen blijven het beste in de proefbuizen staan tot deze terug gebruikt worden.

6.3 BEPALING VAN DE PERMANGANAATINDEX

Stalen met een hoge permanganaatindex moeten verdund worden tot dat ze tussen 0,5 mg/l en 10 mg/l gelegen zijn.

Pipetteer 25,0 ml $\pm 0,25$ ml van het staal (of verdunde staal) in de proefbuis en voeg 5 ml zwavelzuur (2 mol/l) toe. Homogeniseer de oplossing.

De proefbuis in het warme waterbad zetten en gedurende 10 minuten laten opwarmen, daarna 5 ml Kaliumpermanganaat standaardoplossing (KMnO_4) $\pm 0,01\text{N}$ toevoegen.

Na 10 minuten ± 15 seconden 5 ml natriumoxalaat standaardoplossing ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0,01N toevoegen en wachten tot de oplossing kleurloos is geworden.

De nog warme oplossing met kaliumpermanganaat standaardoplossing (KMnO_4) $\pm 0,01\text{N}$ titreren tot een licht roze kleur gedurende 30 seconden blijft bestaan. Het verbruikte volume kaliumpermanganaatoplossing is V_1 .

7 BEREKENING

De permanganaatindex, I_{Mn} uitgedrukt in mg O_2/l wordt als volgt berekend

$$I_{\text{Mn}} = \frac{V_1 - V_0}{V_2} \times f$$

met

I_{Mn} permanganaatindex in mg O_2/l

V_0 volume verbruikte kaliumpermanganaat oplossing bij de blanco bepaling (paragraaf 6.2.1), in ml

V_1 volume verbruikte kaliumpermanganaat oplossing bij de titratie van het monster (paragraaf 6.4), in ml

V_2 volume verbruikte kaliumpermanganaat oplossing bij de bepaling van de concentratie van de kaliumpermanganaatoplossing (paragraaf 6.3), in ml

F omrekeningsfactor = 16

Men aanvaardt waarden voor eenzelfde monster die niet meer dan 10 % van mekaar verschillen.

8 KWALITEITSCONTROLE

Bij inname van 25 ml monster mag V_{bi} de 0,1 ml niet overschrijden.

Duplometingen mogen niet meer dan 10% van elkaar verschillen.

Bij elke meetreeks wordt een controlemonster (bv. resorcinol) geanalyseerd of een duplo analyse uitgevoerd.

9 REFERENTIES

- NBN EN ISO 8467: 1995 Water quality – Determination of permanganate index (ISO 8467:1993)
- Bestimmung des Permanganat-Index, DIN 38409/H5, 1995, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 2002