

Voorlopige handleiding voor chemische technieken,  
in het bijzonder voor zuurstof- en chloridebepaling,  
ten behoeve van beheerders van natuurgebieden.

door

P.J. Schroevers.

## Inleiding

Het is de bedoeling, dat te zijner tijd een min of meer uitvoerige handleiding verschijnt van alle fysische, chemische en biologische technieken, welke van betekenis kunnen zijn voor beheerders van natuurgebieden. Tevens wordt dan getracht om een inzicht te geven in de problemen, waaruit deze behoeften voortvloeien; algemeen hydrobiologische problemen dus; maar dan zo gezien, als ze voor het natuurbehoud speciaal van betekenis zijn.

Omdat voor een dergelijk, tamelijk omvangrijk werk meer tijd nodig is, dan in korte tijd te realiseren is, wordt u hierbij een voorlopige handleiding aangeboden, welke voorziet in een behoefte, die bij enkele consulentschappen reeds naar voren gekomen is, nl. voor zuurstof- en chloridebepaling.

Men kan een titratie uiteraard uitvoeren, zonder enig begrip te hebben van wat men doet. Voor diegene, die daar niet tevreden mee is, is in een theoretisch overzicht duidelijk gemaakt, welke grondgedachten aan de methodiek ten grondslag liggen. Getracht is, het principe ook duidelijk te maken voor diegene, die geen kennis van chemie heeft.

### Chemische analyse van oppervlaktewater.

In het oppervlaktewater zijn vele stoffen opgelost, zowel mineralen als stoffen van organische oorsprong. Het is duidelijk, dat hun aanwezigheid in de mate waarin ze voorkomen een belangrijk stempel drukt op het water als milieu, en dus op de biologische hoedanigheid. Daartegenover staat, dat de levensgemeenschap zelf op deze samenstelling weer invloed heeft door opname of afgifte, opbouw of afbraak, enz.. Zo kunnen chemische analyses ook inzicht verschaffen in de werkzaamheid van de levensgemeenschap, wat vaak voor een juist inzicht in de biologische aard van een water van hulp kan zijn.

Om deze beide redenen dient een beheerder van natuurgebieden, waarin oppervlaktewater een belangrijke rol speelt, iets te weten van de chemische aard van het water; de stoffen die het bevat, de hoeveelheid daarvan en de schommelingen in de loop der tijd. Een uitvoeriger uiteenzetting van deze betekenis zal te zijner tijd gegeven worden. Hier wordt alleen de noodzaak aangeduid. In verscheidene consultantschappen wordt voor details deze noodzaak reeds ingezien. In het bijzonder bestaat behoefte aan richtlijnen voor onderzoek naar de hoeveelheden van opgelost zuurstof en van chloride. Het opgeloste zuurstof zegt in de eerste plaats iets over de geschiktheid van het milieu voor grotere dieren als vissen; geeft daarnaast ook een - zij 't tamelijk vertekend - beeld van zuiverheid en verontreiniging. Immers in een vervuild water vindt overschot aan afbraak plaats, waardoor tekort aan zuurstof kan gaan optreden. Het chloorgehalte kan vooral gebruikt worden als een criterium om de gang en vermenging van het water vast te stellen; niet alleen in de kustprovincies, waar zouter en zoeter water met elkaar in contact komen, maar ook indien we de invloed van het regenwater of van het effluent van rioolwaterzuiveringsinstallaties willen nagaan, enz., enz..

### Het principe der titratie.

De methodiek, volgens welke de analytische chemie te werk gaat is die van de titratie. De laatste tijd kennen we ook andere methodieken. Zij zijn echter voor incidenteel

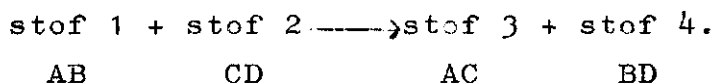
onderzoek niet aan te bevelen. Zij zullen namelijk in dat geval veel kostbaarder en niet minder tijdrovend zijn en vereisen veel voorbereiding. Om deze titratie ook voor chemisch niet onderlegden duidelijk te maken is een kleine uiteenzetting over de achtergronden noodzakelijk, welke hier volgt.

Zoals bekend vormen de meest elementaire deeltjes van een stof de "moleculen". Zij zijn verder deelbaar. Dan zal echter de stof ophouden te bestaan, ze gaat over in een of meer andere stoffen. Zo is bijvoorbeeld een molecuul water opgebouwd uit waterstof en zuurstof. Bij afbreken van de moleculen van het water komen deze beide gassen vrij. Deze meest elementaire (normaliter onsplitsbare) deeltjes worden atomen genoemd. Het verschil tussen de scheikunde en de natuurkunde bestaat daarin, dat de natuurkundige zich bezig houdt met het gedrag van de stof als zodanig (dus de moleculen en de grotere groeperingen daarvan) terwijl de chemicus geïnteresseerd is juist in de opbouw der moleculen en het gedrag der atomen bij afbraak van moleculen en configuratie tot nieuwe moleculen (en dus ook vorming van nieuwe stoffen). Dit laatste gebeurt, als meerdere stoffen met elkaar in contact worden gebracht en de gewenste omstandigheden geschapen zijn. Zo zijn voor het verbranden (De term "verbranding" of "oxydatie" houdt in een chemische reactie, waaraan ook het vrije zuurstof deelneemt. Dit impliceert een afbraak van grotere moleculen) van hout noodzakelijk: het hout als ene stof, de zuurstof als andere stof en een hoge temperatuur als noodzakelijke reactieomstandigheid. Bij de reactie treedt een soort "stui-vertje wisselen" op van atomen tussen de verschillende moleculen met nieuwe eigenschappen ontstaan. In het bovenstaande geval:

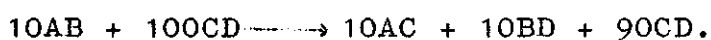
$$\begin{array}{l} \text{hout} + \text{zuurstof} \xrightarrow{\text{hoge temperatuur}} \text{gassen(rook)} + \text{asbestand-} \\ \hspace{15em} \text{delen of:} \\ \text{stof 1} + \text{stof 2} \xrightarrow{\hspace{2cm}} \text{stof 3} + \text{stof 4 (+ evt.} \\ \hspace{15em} \text{andere stoffen).} \end{array}$$

Uiteraard kunnen in deze gassen en asbestanddelen geen atomen voorkomen, die niet in het hout en het zuurstof aanwezig waren. Stellen wij ons voor, dat de moleculen van stof 1 en

stof 2 beide uit 2 verschillende atomen zijn opgebouwd, dan gebeurt het volgende:



Indien nu 10 moleculen AB aanwezig zijn, zullen deze kunnen reageren met 10 moleculen CD. Voegen we bij 10 moleculen van stof AB een aantal van 100 moleculen CD, dan zullen hiervan 90 moleculen onberoerd blijven door gebrek aan een partner. In vergelijking:



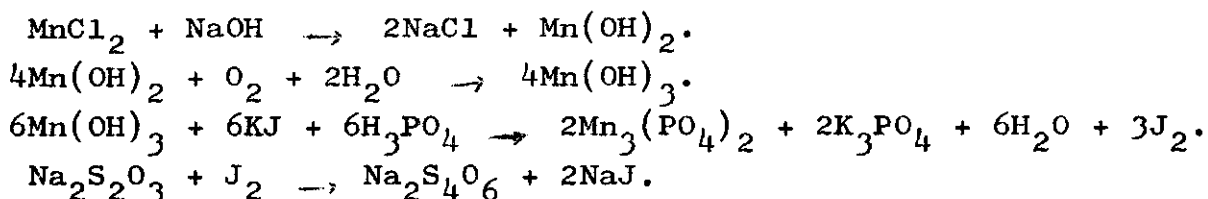
In werkelijkheid wordt uiteraard met een veelvoud van deze aantallen gewerkt, maar het principe blijft hetzelfde: een bepaald aantal grammen van de ene stof reageert met een bepaald aantal van de andere stof. Voegen we meer toe, dan zal een gedeelte van de laatste stof overblijven. Voegen we minder toe dan verdwijnt stof 1 niet geheel. Van dit principe maakt men bij de titratie gebruik.

Gesteld: In het water zit opgelost een stof AB. Wij willen graag weten in welke concentratie. We zoeken naar een stof CD, welke met AB in normale omstandigheden reageert volgens de hiervoor gegeven vergelijking. Als wij na kunnen gaan hoeveel CD toegevoegd moet worden, dan is uit die hoeveelheid af te leiden, hoeveel AB aanwezig was. Indien stof AB of CD sterk gekleurd zou zijn, was dit uit kleurverandering af te leiden. Meestal lukt dat echter niet. We gebruiken dan hulpstoffen, die juist bij deze overgang nog-wel-AB - geen-AB van kleur veranderen, b.v. doordat ze dan aan de reactie mee gaan doen. Dit zijn de z.g. "indicatoren". Een andere maal is de gevormde stof zelf niet te zien, noch te kleuren. Dan moet een nieuwe chemische reactie worden voorbereid b.v. door een der gevormde stoffen AC te laten reageren met een stof EF, zodat een wél aanwijsbare stof als b.v. EC ontstaat. Dit zijn echter complicaties, die van bepaling tot bepaling verschillen, en dus beter hierbij apart besproken kunnen worden. Het algemene principe zal echter na het bovenstaande duidelijk zijn.

Bepaling van het gehalte aan opgeloste zuurstof in water.

titratie volgens Winkler.

Het principe wordt hier uiteengezet voor hen, die met de chemie vertrouwd zijn:



In woorden: Indien geen zuurstof aanwezig is, wordt door toevoeging van loog aan mangaanchloride  $\text{Mn(OH)}_2$  gevormd. Is zuurstof aanwezig dan vindt oxydatie plaats tot bruinsteen ( $\text{Mn(OH)}_3$ ). Bij een overmaat van  $\text{MnCl}_2$  en  $\text{NaOH}$  zal de hoeveelheid gevormde bruinsteen afhankelijk zijn van de hoeveelheid aanwezige zuurstof. Bruinsteen kan niet getitreerd worden. Het zal echter bij toevoeging van sterk zuur weer gereduceerd worden, mits jodide aanwezig is. Hierbij komt jodium vrij. Zoals de vergelijking toont is de hoeveelheid vrijkomend jodium - bij overmaat zuur en jodide - afhankelijk van de hoeveelheid manganihydroxyde, en dus van de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid zuurstof. Titratie is nu mogelijk, dank zij het feit, dat jodium en zetmeel een zeer intensieve blauwkleuring teweegbrengt, zodat sporen jodium nog aantoonbaar zijn. Het titreren gebeurt met behulp van natriumthio-sulfaat volgens de laatste reactie van bovenstaand overzicht. Hier volgt een zelfde overzicht voor de niet chemisch onderlegde lezer:

De reactie tussen de stoffen mangaanchloride en natronloog geschiedt zonder zuurstof anders dan in aanwezigheid van zuurstof. Zonder zuurstof wordt een wit, en met zuurstof een bruin neerslag gevormd. Als dus mangaanchloride en loog in overmaat aan water worden toegevoegd, zal een hoeveelheid wit en een hoeveelheid bruin neerslag gevormd worden. De hoeveelheid van dit laatste neerslag is dan afhankelijk van de hoeveelheid oorspronkelijk aanwezige zuurstof. Deze stof is niet te titreren. Bij toevoeging van een jodiumverbinding in zuur milieu zal echter een hoeveelheid jodium vrijkomen, die een maat voor de hoeveelheid vormt van dit bruine neerslag en dus van het oorspronkelijk aanwezige zuurstof. Dit titreren

we met Natriumthiosulfaat. Deze titratie is mogelijk dankzij het feit, dat jodium met zetmeel een intensieve blauwkleuring teweegbrengt, zodat sporen jodium nog aantoonbaar zijn. We voegen zoveel thiosulfaat toe, tot géén blauwkleuring meer te zien is. De hoeveelheid verbruikte thiosulfaat is dan een maat voor de oorspronkelijk aanwezige zuurstof.

Benodigdheden:

1. 1 buret (bij voorkeur een Schillingburet, geconstrueerd voor veldonderzoek)
2. per monster 1 monsterflesje  $\pm$  100 ml. (Dit moet precies bekend zijn. Nodig zijn glazen flesjes met ingeslepen stoppen zgn. zuurstofflesjes, speciaal voor dit doel gemaakt.)
3. enkele bekerglazen van 250 ml.
4. 3 pipetten (handig zijn bijv. oogspuitjes met speen. één gemerkt op 1,5 ml., twee op 0,5 ml.)
5. 1 roerstaaf
6. fles natriumhydroxyde 30% 100 ml. voor 200 monsters.
7. " mangaanchloride 30% 100 " " 200 "
8. " fosforzuur 80% 300 " " 200 "
9. " kaliumjodide 30% 100 " " 200 " (kan ook samen met natriumhydroxyde opgelost worden)
10. " stijfswater  $\pm$  1 gram oplosbaar zetmeel (dus geen gewone aardappelmeel!) opgelost in  $\pm$  100 ml. gedestilleerd water  
Er zijn ook "Schilfers" zetmeel in de handel. Afwegen is dan niet meer noodzakelijk.  
Deze oplossing is beperkt houdbaar en moet (minimaal eens per week) opnieuw gemaakt worden.
11. fles natriumthiosulfaat in bekende concentratie  
een molecuul zuurstof correspondeert met 4 moleculen thiosulfaat. Het moleculair gewicht van thiosulfaat is 248,3; van zuurstof 32. Dus 248,3 gram thiosulfaat correspondeert met  $\frac{32}{4} = 8$  gram zuurstof. Bij een oplossing van 0,01 normaal komt 1 ml. thio overeen met 0,08 mg zuurstof /l. In het veld verdient het aanbeveling de concentratie zo te kiezen, dat 1 ml. thio overeenkomt met bijv. 1 mg. zuurstof/l. Als wij monsterflesjes van 100 ml. gebruiken zou dit neerkomen op een concentratie van  $248,3/80 = 3,104$  gram thio op 1l. aqua dest.

12. 1 spuitfles Aqua destillata
13. evt. 5 ml. natriumazide.

Werkwijze:

1. Neem monsterfles 100 ml. Vul dit met te analyseren water. Eerst met ditzelfde water omspoelen. Daarna zo onderdompen dat zo weinig mogelijk beweging in het water optreedt en geen luchtballen gevormd worden. Sluit de fles zo, dat geen enkele luchtbel in het inwendige achterblijft.
2. Voeg 1/2 ml. mangaanchloride  $MnCl_2$  toe met behulp van pipet.
3. Voeg 1/2 ml. natronloog toe met behulp van een pipet. Hiervoor niet dezelfde pipet gebruiken. Dan vermengen zich hierin n.l. de beide chemicaliën in lucht (met zuurstofgehalte van 20%), zodat de pipet verstopt raakt door bruinsteen.

Na deze behandeling weer de fles sluiten op dezelfde wijze als onder nr. 1 genoemd is. Gesloten fles even omkeren, opdat de inhoud goed gemengd wordt. Men kan nu de fles mee naar huis nemen om onder gemakkelijke omstandigheden de werkzaamheden te beëindigen. Doet men dit niet, dan dient tenminste twee minuten gewacht te worden om de reactie te laten verlopen.

4. Voeg 1 1/2 ml. fosforzuur  $H_3PO_4$  toe met pipet. Sluiten en omkeren als onder 3. Wachten tot neerslag verdwenen is (minstens twee minuten).
5. Uitgieten in bekersglas. Fles naspoelen met aqua dest.
6. Toevoegen van 1/2 ml. KJ en enkele druppels stijfswater. Roeren.  
Na toevoeging van KJ ontstaat een oplossing met een bruine kleur, die blauw tot zwart wordt bij toevoeging van zetmeelwater. Het is ook mogelijk, KJ tegelijk met natronloog toe te dienen. In dat geval is deze handeling hier overbodig.



7. Onder voortdurend roeren thio uit buret bijgieten, zolang, dat geen blauwkleuring meer te zien is. Aantal verbruikte ml. op buret aflezen.
8. De uitkomst kan soms onbetrouwbaar zijn, doordat de blauwe kleur na korte tijd weer terugkomt. In dat geval is nitriet aanwezig, men dient dan de gehele bepaling overnieuw uit te voeren; maaar van te voren een mespuntje natriumazide ( $\text{Na}_2\text{N}_3$ ) toe te voegen. Is dit reeds aan de chemicaliën toegevoegd, dan kan deze fout niet optreden.

Opmerking:

De absolute hoeveelheid aan zuurstof is biologisch niet zonder meer een goede maat. Belangrijk is de vraag, in hoeverre in het water meer resp. minder zuurstof aanwezig is, dan uit fysische wetten verklaard moet worden. We moeten dus het ‰ verzadigingswaarde bepalen. Ligt deze beneden 100% (onderverzadigd) of er boven (oververzadigd)? De verzadigingswaarde verschilt echter met de temperatuur: In koud water kan meer zuurstof worden opgelost dan in warm. Men zie hiervoor de bijgevoegde tabel, waarop de verzadigingswaarden van iedere temperatuur zijn aangegeven.

Het verdient dus aanbeveling om bij iedere zuurstofbepaling tegelijk de temperatuur van het betreffende water te meten.

.....9

Tabel der zuurstof-verzadigingswaarden van water bij temperaturen van -2 tot 30°. (in tienden nauwkeurig volgens Fox in Liebmann 1951.)

t°	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
-2	15,47	15,43	15,38	15,34	15,30	15,25	15,21	15,17	15,13	15,08
-1	15,04	15,00	14,96	14,92	14,88	14,84	14,80	14,76	14,72	14,68
0	14,64	14,60	14,56	14,52	14,48	14,44	14,40	14,46	14,32	14,28
1	14,24	14,20	14,16	14,12	14,08	14,04	14,01	13,97	13,93	13,89
2	13,85	13,81	13,78	13,74	13,71	13,67	13,63	13,60	13,56	13,53
3	13,49	13,45	13,42	13,38	13,35	13,31	13,28	13,24	13,21	13,17
4	13,14	13,11	13,07	13,04	13,0	12,97	12,94	12,91	12,88	12,84
5	12,81	12,78	12,74	12,71	12,68	12,64	12,61	12,58	12,55	12,51
6	12,48	12,45	12,42	12,39	12,36	12,33	12,30	12,27	12,24	12,21
7	12,18	12,15	12,12	12,09	12,06	12,03	12,01	11,98	11,95	11,92
8	11,89	11,86	11,84	11,81	11,78	11,75	11,73	11,70	11,67	11,65
9	11,62	11,59	11,57	11,54	11,51	11,48	11,46	11,43	11,40	11,38
10	11,35	11,32	11,30	11,28	11,25	11,22	11,20	11,17	11,15	11,12
11	11,10	11,08	11,05	11,03	11,00	10,98	10,96	10,93	10,91	10,88
12	10,86	10,84	10,81	10,79	10,76	10,74	10,72	10,69	10,67	10,65
13	10,62	10,60	10,57	10,55	10,53	10,50	10,48	10,46	10,44	10,41
14	10,39	10,37	10,35	10,33	10,31	10,28	10,26	10,24	10,22	10,20
15	10,18	10,16	10,14	10,12	10,10	10,07	10,05	10,03	10,01	9,99
16	9,97	9,95	9,93	9,91	9,89	9,86	9,84	9,82	9,80	9,78
17	9,76	9,74	9,72	9,70	9,68	9,66	9,64	9,62	9,60	9,58
18	9,56	9,54	9,52	9,50	9,48	9,46	9,45	9,43	9,41	9,39
19	9,36	9,35	9,33	9,32	9,30	9,28	9,26	9,24	9,23	9,21
20	9,19	9,17	9,16	9,14	9,12	9,10	9,09	9,07	9,05	9,04
21	9,02	9,00	8,99	8,97	8,95	8,93	8,92	8,90	8,88	8,87
22	8,85	8,83	8,82	8,80	8,78	8,76	8,75	8,73	8,71	8,70
23	8,68	8,66	8,65	8,63	8,62	8,60	8,58	8,57	8,55	8,54
24	8,52	8,50	8,49	8,47	8,46	8,44	8,43	8,41	8,40	8,38
25	8,37	8,35	8,34	8,32	8,31	8,29	8,28	8,26	8,25	8,23
26	8,22	8,21	8,19	8,18	8,16	8,15	8,14	8,12	8,11	8,09
27	8,08	8,07	8,05	8,04	8,02	8,01	8,00	7,98	7,97	7,95
28	7,94	7,93	7,91	7,90	7,88	7,87	7,86	7,84	7,83	7,81
29	7,80	7,79	7,77	7,76	7,75	7,73	7,72	7,71	7,70	7,68
30	7,67									

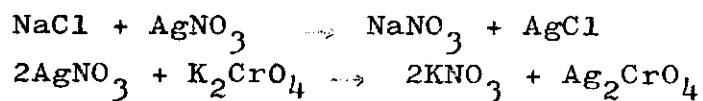
Weet men de temperatuur en het aantal mg/l. zuurstof, dan kan men het verzadigingspercentage berekenen. Vindt men bijv. bij een temperatuur van 15,5° een zuurstofgehalte van 12,5 mg/l, dan is de verzadiging  $\frac{12,5}{10,07} \times 100 = 124\%$ ; een oververzadigd water dus; gevolg van sterke assimilatie door algen.

Andere auteurs geven andere verzadigingswaarden op. Het is dus juist, bij berekeningen de bron te vermelden. Indien het water sterk brak is, of op andere wijze electrolytrijk, dan gaan de gegeven waarden niet meer op. Dit geldt echter voor verreweg de meeste nederlandse wateren niet.

Bepaling van de hoeveelheid in water opgeloste chloride (keukenzout).

Titratie volgens Mohr.

Vergelijkingen alleen voor chemisch georiënteerden.



Wanneer zilvernitraat bij een chloride gebracht wordt, vindt vorming van zilverchloride plaats. Dit is een aflopende reactie, omdat zilverchloride neerslaat. (wit neerslag) Zilvernitraat reageert ook met kaliumchromaat. Dit is géén aflopende reactie. Daarom wordt het zilver eerst in zilverchloride vastgelegd. Pas als er geen chloor meer aanwezig is, treedt een tweede reactie in werking. Kaliumchromaat is geel van kleur, zilverchromaat rood. Getitreerd wordt dus tot de kleuromslag geel-rood wordt waargenomen.

Benodigdheden:

1. 1 buret (evt. een verdeelpipet van 10 of 15 ml.)
2. 1 bekerglas
3. 1 maatglas 100 ml.
4. 1 klein flesje kaliumchromaat ( $K_2CrO_4$ ), kristallijn.
5. een fles zilvernitraat van bekende concentratie  
mol. gewicht zilvernitraat 170; at. gewicht Cl 35,5.  
in het veld is het aan te bevelen, een concentratie zilvernitraat te hebben, waarbij 1 ml. overeenkomt met een heel aantal mg. Chloride /l. Voor zoet en zwak brak water is 1 ml. voor 20 mg Chloride aan te bevelen. Doen we de bepaling met 100 ml. water, dan betekend dat een concentratie van  $\frac{170 \times 20}{35,5} = 9,6$  mg/l.
6. eventueel noritpoeder met toebehoren, zie opmerking.

Werkwijze:

1. doe 100 ml. van het te onderzoeken water in het bekerglas.
2. voeg hieraan een mespunt kaliumchromaat toe en los dit op. De vloeistof krijgt nu een helder gele kleur.
3. Titreer met zilvernitraat uit buret of pipet. Zoveel zilvernitraat bijgieten tot een omslag van geel naar oranje wordt waargenomen. De kleuromslag gaat min of meer geleidelijk. Enige oefening is daarom gewenst. Vaak is een van te voren bereide vergelijkingsvloeistof aan te bevelen, om op deze manier te bewerkstelligen, dat titratie tot hetzelfde punt plaatsvindt.

Lees het aantal verbruikte ml. zilvernitraat af op de buret en bereken hieruit het aantal mgCl/l.

N.B. De gebruikte concentratie zilvernitraat is in sterk brak water onhandig. Men zou dan veel te veel zilvernitraat moeten gebruiken. In dat geval dient men het te onderzoeken water met gedistilleerd water, bv- 1 op 10 te verdunnen.

Opmerking:

In humusrijk water (dystroof water) kan de omslag zo geleidelijk zijn, dat het juiste omslagpunt niet aan te geven is. Het verdient in dit geval aanbeveling, het water vooraf met koolstof te filtreren. De opgeloste humusbestanddelen worden dan door het koolstof geabsorbeerd. Noritpoeder is hiervoor zeer goed te gebruiken. Men plaatst dan op een kolf een trechter, waarin een filtreerpapier en giet het te onderzoeken water hierdoor. Na deze behandeling kan dan volgens boven omschreven wijze gewerkt worden.