

De zuurstofmeting en de BZV-bepaling

1. Inleiding

De gebruikelijke chemische methode voor de bepaling van het gehalte aan opgeloste zuurstof in water is die volgens Winkler (literatuur 1 t/m 3). Deze bepaling berust op binding van de zuurstof door mangaan(II)-hydroxyde in alkalisch milieu, vrijmaking van jodium uit kaliumjodide na aanzuren, titratie met thiosulfaat.

In genoemde normbladen worden maatregelen geadviseerd ter voorkoming van storingen door nitriet, ijzer (II), ijzer (III) en organische stoffen. De buitenlandse literatuur noemt meer storingsbronnen, zoals actief chloor, sulfide, sulfiet, zwevende stoffen; daarbij worden ook andere modificaties van de Winkler-methode voorgeschreven (literatuur 4 en 5). Bij het onderzoek van afvalwater en van daarmee verontreinigd oppervlaktewater zijn de concentraties van stoffen, die de zuurstofbepaling volgens Winkler zouden kunnen storen, dikwijls niet of onvolledig bekend. Aangezien een zuurstofbepaling terstond dient te worden uitgevoerd, is het niet mogelijk, te zoeken naar de modificatie die voor het desbetreffende geval een betrouwbaar resultaat zou opleveren.

Langs polarografische weg is het mogelijk, zuurstofbepalingen te verrichten, die:

- meer rechtstreeks zijn;
- sneller resultaat geven;
- gemakkelijk uitvoerbaar;
- en minder aan storingen onderhevig zijn.

In dit onderzoek worden de resultaten van twee Winkler-modificaties vergeleken met de uitkomsten van twee polarografische meet-methodes.

2. Toegepaste methodieken

- Jodometrische bepaling van zuurstof volgens Winkler, Alsterberg (literatuur 3)
- Modificatie volgens Pomeroy, Kirschmann, Alsterberg (literatuur 3)
- Polarografisch met kwikdruppel-kathode (Dissolved Oxygen Meter, type A 1672, fabriek Southern Analytical Ltd., Camberley, Surrey, England)
- Polarografisch met membraan-electrode (Zuurstof Analyser, type 43400. Electrofact N.V., Amersfoort).

3. Uitvoering van het onderzoek

Het onderzoek werd uitgevoerd in een vrij groot aantal monsters water van verschillende aard en herkomst:

- oppervlaktewateren van uiteenlopende kwaliteit;
- afvalwateren (min of meer verdund) van verschillende samenstelling (industriële en huishoudelijk);
- effluënten van een aantal installaties met een variërende zuiveringsgraad.

Met water van elk monster werd een aantal zuurstofflesjes gevuld. De bepalingen overeenkomstig de daarvoor aangegeven methodieken werden steeds in 6-voud uitgevoerd.

4. Resultaten van het onderzoek

De resultaten zijn samengevat in een 5-tal tabellen.

4.1. Een eerste serie vergelijkingen werd uitgevoerd in de effluënten van verschillende zuiveringsstadia van de installatie Boxtel (twee-traps biologische zuiveringsinstallatie met oxydatiebedden); de resultaten zijn vermeld in tabel I. De bepalingen volgens de beide Winkler-methodes geven bij effluent B goed overeenstemmende gemiddelden, bij A en C zijn deze iets minder mooi. Met de polarografische metingen werden bij de monsters A en C goede duplo-gemiddelden gevonden, terwijl bij B de verschillen iets groter zijn. Opgemerkt dient te worden, dat de membraan-electrode tijdens de metingen wel eens wat storing onderdond; dit was niet het geval bij de kwikdruppelkathode.

Het meest opvallend is het niveauverschil tussen de Winkler-resultaten en de polarografische waarden, te weten 0,6 à 1,0 mg/l.

Verschillen van dezelfde grootte worden ook bij de meting van andere effluënten gevonden. Tevens zijn de spreidingen in de Winklerbepalingen over het algemeen groter en komen ze frequenter voor, dan bij de polarografische metingen.

4.2. De vergelijking van de vier onderzochte methodes werd uitgebreid tot een groter bereik van O₂-concentraties, door effluënten van andere zuiveringsinstallaties in het onderzoek te betrekken. Tabel II geeft de gevonden resultaten van de actief-slibinstallaties te Schijndel, Asten en Eindhoven, alsmede van de één-traps installaties met oxydatiebed te Hapert en Maarheeze.

Over het algemeen leidt de Pomeroy variant (methode 2) tot hogere waarden dan de azidemodificatie (methode 1), terwijl het eerder gesignaleerde niveau-verschil tussen de polarografische en chemische resultaten in bepaalde gevallen meer dan 3 mg/l bedraagt.

4.3. Een controlemeting werd nogmaals verricht met de effluënten van de installatie te Boxtel. Deze bepalingen werden uitgevoerd volgens de Winkler-azidemethode en met de kwikdruppelkathode. De resultaten zijn samengevat in tabel III.

TABEL I - Zuurstofgehalten bepaald volgens 4 methoden *) in 3 effluënten van installatie Boxtel

methode nr.	effluent A				effluent B				effluent C			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1	6,85	7,30	8,00	7,80	4,60	4,90	5,30	5,70	7,40	7,60	8,50	8,00
2	6,95	7,35	7,95	7,90	4,60	4,55	5,30	5,45	7,45	7,70	8,50	8,20
3	6,90	6,90	7,95	8,00	4,75	4,80	5,25	5,70	7,45	7,70	8,45	8,60
4	7,00	7,30	7,95	7,90	4,70	4,85	5,30	5,60	7,70	7,75	8,55	8,60
5	6,95	7,20	7,85	7,95	4,75	4,70	5,35	5,35	7,40	7,65	8,40	8,50
6	7,00	7,30	7,95	7,90	4,60	4,65	5,30	5,50	7,55	7,60	8,40	8,45
gemiddeld	6,9	7,2	7,9	7,9	4,7	4,7	5,3	5,6	7,5	7,7	8,5	8,4

*) Methode 1: Winkler volgens literatuur 3. („azidemethode”).
 Methode 2: Winkler volgens literatuur 5. („Pomeroy variant”).

Methode 3: polarografisch, kwikdruppelkathode.
 Methode 4: polarografisch, membraan-electrode.

TABEL II - Zuurstofgehalten bepaald volgens 4 methoden *) in effluenten van verschillende installaties

monster methode nr.	Schijndel				Asten				Eindhoven				Eindhoven				Hapert				Maarheeze			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1	9,6	10,0	11,7	11,7	7,3	7,8	11,1	10,7	9,5	10,3	10,8	10,8	10,7	11,5	13,2	13,4	2,0	2,4	3,6	3,6	2,7	3,3	4,6	5,1
2	9,3	10,1	11,7	11,6	7,5	7,0	11,3	10,7	9,3	9,4	10,6	10,8	11,3	11,5	13,3	13,6	2,0	2,3	3,5	3,5	2,8	3,1	4,5	4,9
3	9,2	10,2	11,5	11,6	7,0	8,3	11,0	10,4	10,1	9,4	10,7	10,8	11,2	11,7	13,0	13,6	1,7	2,2	3,6	3,6	3,0	3,3	4,4	4,9
4	9,6	10,0	11,7	11,4	7,1	7,8	11,0	10,6	9,0	9,1	10,8	10,9	11,3	11,5	13,1	13,7	1,8	2,4	3,7	3,5	3,0	2,8	4,6	5,0
5	9,6	9,7	11,4	11,3	6,8	7,8	10,8	10,5	9,5	10,0	10,6	10,8	12,1	11,8	13,0	13,6	1,7	2,5	3,7	3,6	3,1	3,1	4,7	4,9
6	9,4	9,7	11,7	11,3	7,1	7,6	10,9	10,4	9,6	9,7	10,6	10,8	11,2	11,8	13,0	13,8	1,9	2,0	3,5	3,5	3,1	3,2	4,5	5,0
gemidd.	9,5	9,9	11,6	11,5	7,1	7,7	11,0	10,6	9,5	9,7	10,7	10,8	11,3	11,6	13,1	13,6	1,9	2,3	3,6	3,6	3,0	3,1	4,6	5,0

*) Methode 1: Winkler „azidemethode” volgens literatuur 3.
Methode 2: Winkler „modificatie-Pomeroy” volgens literatuur 5.

Methode 3: polarografisch, kwikdruppelkathode.
Methode 4: polarografisch, membraan-electrode.

TABEL III - Zuurstofbepalingen in effluenten van installatie Boxtel

	aantal monsters	zuurstofgehalte mg/l		
		Winkler	polaro- grafisch	verschil
Effluent 1	4	2,2	3,7	1,5
Effluent 2	4	6,9	8,9	2,0

Vergelijkende zuurstofbepalingen werden eveneens uitgevoerd in oppervlaktewater (licht verontreinigd), volgens de azidemethode en met de kwikdruppel-kathode. De gemiddelde resultaten bedroegen resp. 6,6 en 6,8 mg/l, zodat geconcludeerd mag worden dat de verschillen kleiner worden bij relatief schoon oppervlaktewater.

5. Samenvattende discussie O₂-bepaling

In tegenstelling met tal van andere chemische bepalingsmethoden kan die voor opgeloste zuurstof niet op eenvoudige wijze worden getoetst (b.v. standaard-additie, blanco-bepaling e.d.).

Elders uitgevoerde vergelijkende onderzoeken (zie literatuur 6) stelden zich veelal ten doel, de duplicerbaarheid tussen verschillende methoden aan te tonen. Inderdaad leveren de chemische en polarografische bepalingen goed vergelijkbare uitkomsten, wanneer de onderzochte monsters uit relatief „schoon” water bestaan. Gezien de op de chemische en op de polarografische technieken toegepaste principes zijn bij uitvoering in „vuil” water meer storingen te verwachten op de Winkler-methode dan op de fysische meting, waarbij het merendeel der storingen negatief werkt, dus tot een lagere waarde leidt.

Het is aannemelijk, dat het langs polarografische weg gevonden resultaat het „ware” zuurstofgehalte het dichtst benaderd. Dit blijkt ook uit de grootte van de afwijkingen tussen de resultaten van de twee Winklerbepalingen, die toeneemt naarmate het niveau-verschil met het polarografisch resultaat groter wordt. Een en ander leidt tot de voorlopige

conclusie, dat voor de bepaling van het zuurstofgehalte in verontreinigd water de polarografische methode betrouwbaarder moet worden geacht dan de Winklermethodieken. Deze conclusie heeft consequenties voor de bepaling van het BZV, welke immers op zuurstofmetingen berust. Hierop wordt nader ingegaan onder punt 6, bepaling van het BZV. Gedurende het vergelijkend onderzoek naar de zuurstofbepalingen als zodanig werd nog niet voldoende materiaal verzameld om de gegevens volledig statistisch te kunnen verwerken. De geconstateerde mate van reproduceerbaarheid van de beide Winklermethoden vereist daarvoor een zeer groot aantal cijfers. Getracht werd, de tendens van de gevonden resultaten als totaliteit samen te vatten in figuur 1, waarin van de 4 groepen de zuurstofgehalten van diverse zuiveringsinstallaties zijn uitgezet in oplopende mate van verontreiniging, uitgedrukt als BZV₅.

Uit deze samenvatting blijkt, dat de grootte van de verschillen in zuurstofwaarden bij gezuiverd water niet direct afhankelijk behoort te zijn van een hogere verontreinigingsgraad.

6. De bepaling van het biochemisch zuurstofverbruik

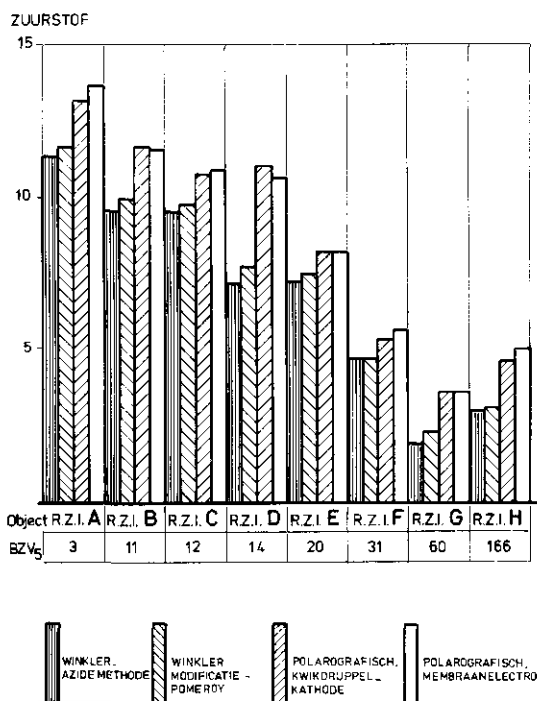
Bovenvermelde conclusie is van grote betekenis voor de variatie, die bij de „bekritiseerde” bepaling van het biochemische zuurstofverbruik kan optreden. In tabel IV zijn de resultaten van een aantal metingen volgens de Winkler-azide-methode en met behulp van de kwikdruppel-methode opgenomen.

Bij bestudering van deze resultaten valt weer op, dat de slingeringen bij de Winklermethodieken veel groter zijn, dan die bij de polarografische meting.

In het algemeen is het zo, dat het hoogste resultaat dat met Winkler wordt gevonden, dat van de polarografische meting wat begint te benaderen. Bij een variatie tussen -4 en +22 %, wordt bij de onderhavige monsters afvalwater gemiddeld een ca. 10 % hogere BZV₅ bepaald met behulp van de polarografische meetmethode in vergelijking met de Winkler-azidebepaling. Belangrijker is echter de variatie die

TABEL IV - Invloed van de methode van de zuurstofbepaling op het resultaat als biochemisch zuurstofverbruik

herkomst	voorbehandeling	aantal monsters	Winkler-azide			meter kwikdruppel			meter hoger dan Winkler %
			1e verd.	2e verd.	gemid.	1e verd.	2e verd.	gemid.	
zuiveringsinstallatie A	ruw	4	105	97	101	123	122	122	19
zuiveringsinstallatie A	voorbezonden	13	120	135	128	138	132	135	5
zuiveringsinstallatie B	ruw	2	277	278	278	291	294	292	5
zuiveringsinstallatie B	voorbezonden	2	210	175	192	219	231	225	17
zuiveringsinstallatie C	ruw	1	411	457	434	549	515	532	22
zuiveringsinstallatie C	voorbezonden	1	416	416	416	469	454	462	11
zuiveringsinstallatie D	voorbezonden	1	160	242	201	232	241	236	18
fabriek E	ruw	1	231	161	196	202	220	211	8
fabriek E	effluent	1	138	102	120	113	117	115	-4
fabriek F	effluent	1	71	65	68	73	69	71	4
fabriek G	riool	2	3	19	11	48	29	39	105



Afb. 1 - Overzicht van de gemiddelde meetresultaten uitgedrukt in mg O₂/l

als resultaat tussen de parallellen wordt gemeten. Deze is als afwijking van het gemiddelde in tabel V samengevat. Bij elke methodiek werden de bepalingen uitgevoerd in 2 verdunningen, dus niet in duplo; gemiddelde uitkomsten worden gebruikt voor de vergelijking van de methodieken. De spreiding in de resultaten bij de Winkler azidemethode is 8,5 % en bij de polarografische meetmethode 2,2 %. Tengevolge van een aanpassing van de zuurstofmeetmetho-

TABEL V - Spreiding in BZV₅-waarden van tabel 4, berekend t.o.v. het gemiddelde in %

	4	6	2	9	5,5	0	20,5	18	15	4,5	8,5	gem.
Winkler azide												8,5
meter kwikdruppel	0,5	1	0,5	1,5	3	1,5	2	4,5	2	3	2,2	2,2

diek kan de variatie in de BZV-resultaten derhalve aanzienlijk worden verkleind. Ook dit resultaat leidt tot de conclusie, dat waar mogelijk de Winklermethoden ter bepaling van het zuurstofgehalte vervangen moeten worden door de polarografische meetmethodieken.

7. Samenvatting

De bepalingsmethode van zuurstof volgens Winkler werd vergeleken met een directe instrumentele meting, die berust op uit de polarografie bekende principes. De fysische methode heeft voordelen betreffende snelheid en eenvoud. Bovendien blijkt uit het onderzoek, dat deze methode tot beter reproduceerbare resultaten leidt dan de chemische methodieken volgens Winkler. Toepassing van de polarografische methode voor de bepaling van het biochemische zuurstofverbruik leidt daardoor ook tot hogere en beter reproduceerbare waarden.

Literatuur

1. NEN 1056, *Methoden voor het fysisch en chemisch onderzoek van drinkwater*, blad V.2 (Zuurstof), september 1966.
2. NEN 3130, *Methoden voor de analyse van water in het ketelbedrijf*, blad O₂ (Bepaling van het gehalte aan zuurstof), juli 1966.
3. NEN 3235, *Onderzoekingsmethoden voor afvalwater*, blad 5.2 (Bepaling van zuurstof), november 1969.
4. *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*, G₂, Bestimmung des gelösten Sauerstoffs.
5. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 12th Edition 1965, p. 413, Method G, Modification for High DO or Organic Content.
6. J. F. Reynolds, *Comparison Studies of Winkler vs. Oxygen Sensor*, Journal WPCF, Vol. 41 No. 12, dec. 1969, p. 2002 - 2009.