Bespreking + denkvragen practicum waterkwaliteit

1. Bespreking Bart-analyse.

* IRB BART-analyse:  
  Na 3 dagen: Bruine kleur 🡺 wijst op aanwezigheid van ijzer reducerende bacteriën.  
  Na 7 dagen: Helemaal zwart geworden en bovenaan schuim aanwezig 🡺 Waarschijnlijk anaerobe bacteriën (schuim) en secundaire of tertiaire reactie die het zwart worden verklaren. Ook mogelijkheid tot aanwezigheid van sporen van fungi.
* SLYM BART-analyse:  
  Na 3 dagen: Slijmerig, wazig en een beetje schuim  
  Na 7 dagen: Slijmerig, wazig, schuim en weinig fluorescent 🡺 Wijst op de aanwezigheid van slijmvormende bacteriën en pseudomonas fluorescens, waarbij de facultatief anaerobe bacteriën domineren.
* SRB BART-analyse:

Na 3 dagen: Zwart, zowel boven als onder

Na 7 dagen: Nog donkerder geworden 🡺 Wijst op aanwezigheid van anaerobe bacteriën onderaan (gedomineerd door desulfovibrio) en aerobe zwavel reducerende bacteriën bovenaan.

1. Geef de redoxreacties weer die tijdens de bepaling van het opgeloste zuurstof met de Winkler methode een rol spelen.

De reacties van de Winkler methode:

MnSO4 + 2 KOH → Mn(OH)2 + K2SO4

2 Mn(OH)2 + O2(aq) → 2 MnO2.H2O

MnO2.H2O + 2KI+ 2 H2SO4 → MnSO4  + K2 SO4+ I2 + 3H2O

2NaN3 + H2SO4 → 2HN3 + Na2SO4

HNO2 + HN3 → N2 + N2O + H2O

2 Na2S2O3 + I2 →Na2S4O6 + 2NaI

De opgeloste zuurstof wordt tijdelijk in een neerslag gefixeerd door kwantitatieve oxidatie van mangaan(II)hydroxide. Na het aanzuren van de oplossing met H2SO4, worden de toegevoegde jodiumionen geoxideerd tot jodium door Mn(IV). Door toevoeging van natriumazide worden aanwezige nitrieten vernietigd. Deze nitrieten zouden anders voor interferentie kunnen zorgen. Er wordt jood vrijgesteld in equivalente hoeveelheid aan de oorspronkelijke hoeveelheid zuurstof. Deze hoeveelheid jood wordt bepaald met natriumthiosulfaat. Het titratie eindpunt wordt aangegeven door het verdwijnen van de blauwe kleur van het zetmeel-jood mengsel. Zetmeel werd hiervoor toegevoegd als indicator.

1. Hoe werkt de COD sneltest? Wat zijn de reacties die hier achter zitten?

Het basis idee achter een COD-test is dat bijna alle organische verbindingen volledig geoxideerd kunnen worden tot CO2 onder zure condities met een sterke oxidator. De algemene reactie voor de hoeveelheid zuurstof nodig om een organische verbinding te oxideren tot CO2, ammonium en water is:

\mbox{C}_n\mbox{H}_a\mbox{O}_b\mbox{N}_c + \left( n + \frac{a}{4} - \frac{b}{2} - \frac{3}{4}c \right)\mbox{O}_2 \rightarrow n\mbox{CO}_2 + \left( \frac{a}{2} - \frac{3}{2}c \right)\mbox{H}_2\mbox{O} + c\mbox{NH}_3

De COD-sneltest maakt gebruik van het sterke oxidans Cr2O7- om alle organische verbindingen te oxideren tot CO2, water en ammonium. Vroeger gebruikte men vooral KMnO4. Soms waren BOD-metingen dan echter hoger dan COD-metingen wat erop wijst dat deze oxidans niet sterk genoeg is om een betrouwbare COD-waarde te verkrijgen. Daarom gebruikt men tegenwoordig cerium(IV)sulfaat (Ce(SO4)2), kalium jodaat (KIO3) en kalium dichromaat (K2Cr2O7). Zoals hierboven vermeld gebruikt de COD-sneltest Cr2O7- om de organische verbindingen te oxideren. Hiernaast zijn er eveneens nog andere stoffen zoals kwiksulfaat aanwezig die ervoor zorgen dat anorganische chloride-ionen gevangen worden in een complex waardoor deze niet met de reactie kunnen interfereren en sulfaminezuur dat anorganische nitrieten in N2-gas omzet. De warmte die vrijkomt bij de COD-sneltest, werkt als katalysator van de reactie. Dit in de plaats van de normaal sterk zure omgeving die nodig is om alle organische componenten te oxideren.

De algemene reactie voor het oxideren van organische verbindingen met behulp van kalium dichromaat:

\mathrm{C_nH_aO_bN_c\ +\ dCr_2O_7^{2-}\ +\ (8d\ +\ c)H^+ \rightarrow nCO_2\ +\ \frac {a + 8d - 3c}{2}H_2O\ +\ cNH_4^+\ +                                                                \ 2dCr^{3+}}

* waarbij:

Bij deze reactie is een overmaat Cr2O7- aanwezig zijn zodat alle organische verbindingen volledig geoxideerd kunnen worden. Door de reductie van Cr2O7- (want de organische materie wordt geoxideerd) worden er Cr3+-ionen gevormd. Nadat deze reactie voltooid is, kan men aan de hand van de hoeveelheid Cr3+ -ionen de oorspronkelijke hoeveelheid organische materie aanwezig in het waterstaal bepalen.

1. Hoe verschillend is zo’n COD sneltest in vergelijking met de klassieke chemie achter een COD bepaling?

Bij een klassieke COD-bepaling wordt getitreerd met Mohrs zout of ammoniumijzer(III)sulfaat ((NH4)2Fe(SO4)2 ). Zoals vermeld moet er een overmaat oxidans (hier kalium dichromaat) aanwezig zijn om alle organische componenten te oxideren. Via de titratie met Mohrs zout kan de hoeveelheid overmaat oxidans bepaald worden. Het volume nodig voor de terugtitratie met Mohrs zout is een maat voor de COD. De titratie gebeurt meestal met ferroïne als indicator. Wanneer de overmaat dichromaat gereduceerd is, zal ferroine van blauw-groen naar rood-bruin veranderen.

De formule voor het berekenen van de COD-waarde is:

COD = \frac{8000 (b - s)n}{sample\ volume}

* Waarbij: b = hoeveelheid Mohrs zout toegevoegd aan de blanco  
   s = hoeveelheid Mohrs zout toegevoegd aan het staal  
   n = de normaliteit van het Mohrs zout

1. Net zoals COD bestaan er ook snellere en accuratere tests om BOD te bepalen. Dewelke zijn dit? Op welk principe zijn deze gebaseerd?

Er bestaat een BOD-sneltest van Checklight. Er wordt gebruik gemaakt van de luminescente bacterie *Vibrio harveyi*. De bacteriën worden gevriesdroogd zodat ze tot een jaar bewaard kunnen worden. Eerst worden de organische verbindingen in he staal aan zoutzuur blootgesteld zodat deze worden gebroken in monomeren en assimileerbare oligomeren. Hierna doen de bacteriën zich tegoed aan deze organische koolstofbron. De hoeveelheid luminescentie is een maat voor de hoeveelheid organische koolstofverbindingen oorspronkelijk in het staal. BOD-testen duren normaal gezien 5 dagen of langer, maar met deze methode kan een accurate waarde bekomen worden na slechts 1-3 uren.   
Naast deze methode zijn er eveneens BOD test-kits die gebruik maken van respirometrische methodes zoals Lovibond. Hierbij wordt de -door de micro-organismen- metabolisch geproduceerde CO2 chemisch gebonden aan KOH. Dit resulteert in een daling in de druk wat proportioneel is aan de BOD-waarde. Deze daling in de druk wordt gemeten door een sensor.

1. Tijdens het practicum heb je het begrip BOD en COD bestudeerd. Wat is het verschil tussen beiden en hoe heb je dit concreet aangetoond met de uitgevoerde experimenten?

COD = Chemical Oxygen Demand = CZV = Chemisch Zuurstof Verbruik. De COD-waarde geeft weer hoeveel zuurstof nodig is om alle organische verbindingen in een waterstaal te oxideren met behulp van een chemische oxidans.

BOD = Biological Oxygen Demand = BZV = Biologisch Zuurstof Verbruik. De BOD-waarde geeft weer hoeveel opgeloste zuurstof nodig is om alle organische verbindingen in een waterstaal te oxideren met behulp van micro-organismen bij een bepaalde temperatuur, gedurende een bepaalde tijd.

Tijdens de BOD-bepaling van onze waterstaal werd eerst de initiële zuurstofconcentratie bepaald. Het waterstaal werd vervolgens voor een week bij constante temperatuur bijgehouden. Hierdoor konden de micro-organismen incuberen en de aanwezige organische verbindingen te oxideren. Na deze week werd opnieuw de zuurstofconcentratie bepaald. Met de hoeveelheid verbruikte zuurstof is het mogelijk de BOD te bepalen. Bij COD werd echter een chemisch oxidans toegevoegd om de organische verbindingen te oxideren. Er is dus duidelijk een verschil in methode voor het bepalen van deze 2 waarden. In theorie is de COD waarde altijd hoger dan de BOD waarde. Bij ons experiment was dit wel het geval, maar onze BOD-waarde was bijna 0 wat waarschijnlijk fout is.

1. Op welke aspecten tijdens de experimenten kun je meetfouten hebben gemaakt. Identificeer deze afzonderlijk en geef aan waar je die mogelijk kunt vermijden.

Het gehele experiment begint bij het nemen van het waterstaal. Indien dit niet op een correcte wijze is voltooid kan het uiteindelijke resultaat ook nooit correct zijn. Daarnaast is het staal verdund met verdunningswater. Indien er iets fout is gegaan met het verdunningswater, heeft dit natuurlijk eveneens een invloed op het verdere experiment. Dit kan bijvoorbeeld interferenties tot gevolg hebben. Hierop hebben we echter geen controle. Het voldoende homogeniseren van het verdunde waterstaal is eveneens een belangrijke factor. Bij ons was de BOD-waarde bijna 0 wat kan veroorzaakt zijn door onvoldoende homogeniseren omdat er dan te weinig organische materie uit het waterstaal is die kan geoxideerd worden. Hierdoor zal er geen zuurstof verbruikt worden en dus een BOD geven van 0. Een andere mogelijke bron van fouten is de titratie. Bij de titratie wordt gekeken naar een kleuromslag. Dit is echter vrij subjectief, iedereen zal een andere mening hebben over wanneer het mengsel de juiste kleur heeft bereikt. Hierdoor zal er een fout zijn op het getitreerde volume. Ten slotte hebben we nog de fouten op het volumetrische glaswerk. Deze laatste is echter te verwaarlozen.

## Bronnen

<http://www.emis.vito.be/sites/default/files/pagina/referentielabo_bodem_CMA_2002_2_I_D3.pdf?q=EMIS/Media/referentielabo_bodem_CMA_2002_2_I_D3.pdf>

<http://www.checklight.biz/pdf/PCB-BOD/BOD-user-guide-ver3.2.pdf>

<http://www.lovibond.com/en/environment/bod-measurement/bod-oxidirect>

<https://blackboard.ua.ac.be/bbcswebdav/pid-1528865-dt-content-rid-4833284_2/courses/UA_1001WETMGP/BARTManual.pdf>