

Zuurstofgehalte van zeewater bepalen

Werkbundel

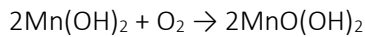
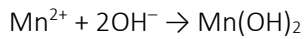
Zeewater bevat gassen uit de atmosfeer in opgeloste toestand, zoals stikstofgas, koolstofdioxide en zuurstofgas. Door het intensieve contact met de atmosfeer zijn de bovenste waterlagen van de oceaan goed voorzien van zuurstofgas. Het gehalte aan zuurstofgas hangt af van de temperatuur en het zoutgehalte (de saliniteit): minder bij hoge en meer bij lage saliniteit en temperatuur. De voornaamste bron van zuurstofgas is het fytoplankton (plantaardig plankton): die is de grootste producent op aarde, met behulp van zonlicht als energiebron.

In het VLIZ in Oostende doet ICOS ([Integrated Carbon Observation System](#)) hier onderzoek naar. ICOS wil bijdragen aan een betere kennis over de stroom van het element koolstof op aarde. De CO₂-metingen laten toe om de onzekerheden rond toekomstige klimaatscenario's te verkleinen. Maandelijks nemen de wetenschappers waterstalen met het onderzoeksschip Simon Stevin en analyseren deze in het chemisch labo in het MSO (Marien Station Oostende). Naast broeikasgassen, zoals CO₂, wordt ook opgeloste zuurstof in het zeewater bepaald. Dit om de chemische processen die plaatsvinden beter te begrijpen. Deze wateranalyse van opgeloste stoffen gebeurt via een Winkler titratie.

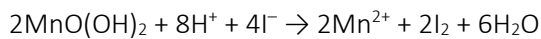
Principe:

De methode van Winkler-Alstenberg is gebaseerd op de hoeveelheid jodium die vrijkomt. Deze is equivalent aan de hoeveelheid opgeloste zuurstof in het staal.

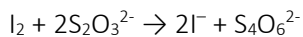
Aan een staal zeewater wordt mangaanchloride (MnCl_2) toegevoegd, onmiddellijk gevolgd door natriumjodide/natriumhydroxide (NaI/NaOH). Mangaanhydroxide ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) slaat neer en reageert met het opgeloste zuurstofgas in het water, onder vorming van $\text{MnO}(\text{OH})_2$.



In zure omstandigheden wordt de neerslag opgelost en kan $\text{MnO}(\text{OH})_2$ als oxidator optreden en jodide-ionen oxideren tot dijood:



Voor elke mol O_2 in het staal worden twee mol I_2 gevormd. De hoeveelheid I_2 in de oplossing wordt bepaald door titratie met een natriumthiosulfaatoplossing ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$):



Het jood reageert met de thiosulfaationen uit de titratievloeistof. De jodide-ionen die ontstaan nemen de kleur van de jodiumoplossing weg. Zodra alle jood heeft gereageerd met de thiosulfaationen, ontstaat een kleurloze joodoplossing.

Er zijn twee mol thiosulfaationen nodig om één mol I_2 te titreren. Aangezien twee mol I_2 gevormd worden uit één mol O_2 , kunnen we finaal stellen dat vier mol thiosulfaationen overeenkomt met één mol O_2 . De hoeveelheid opgelost zuurstofgas uit het staal kan nu worden bepaald aan de hand van de concentratie van de thiosulfaatoplossing en het nodige volume om I_2 te titreren.

Materiaal:

- MnCl_2 (3 M):
 - o 600 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
 - o Gedemineraliseerd water
- Mengsel NaOH (8 M) / NaI (4 M)
 - o 320 g NaOH
 - o 600 g NaI
 - o Gedemineraliseerd water
- Zwavelzuur H_2SO_4 (5 M)
- Zetmeeloplossing
- Kaliumjodaat KIO_3 (0,00167 M)
- Natriumthiosulfaatoplossing ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,01 M waarvan de molariteit nauwkeurig bekend is.
- Gedemineraliseerd water
- Nauwmondse stopflesjes met slijpstuk van 100 ml (= glazen fles met conische lip en ingeslepen glazen stop als waterafdichting en om luchtinsluiting te voorkomen)
- Pipet 0,5 ml
- Pipet 2,0 ml
- Pasteurpipet
- Buret
- Magnetische roerder
- Erlenmeyer van 250 ml
- Maatbeker van 100 ml
- Maatcilinder
- Balans
- Thermometer
- Waterkoker

Procedure:Maken van reagentia:

- MnCl_2 (3 M):
 - o Los 600 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in een maatbeker op in 500 – 700 ml gedemineraliseerd water
 - o Laat op kamertemperatuur komen en vul aan tot 1 l met gedemineraliseerd water
 - o Filtreer de oplossing
- Mengsel NaOH (8 M) / NaI (4 M)
 - o Los 320 g NaOH op in 500 ml gedemineraliseerd water
 - o Laat afkoelen
 - o Voeg 600 g NaI toe en laat opnieuw afkoelen
 - o Vul aan tot 1 l met gedemineraliseerd water
 - o Filtreer de oplossing
- Kaliumjodaat KIO_3 (standaard)
 - o Leng 0,3567 g KIO_3 aan tot 1 l met gedemineraliseerd water
 - o Noteer de temperatuur van de oplossing: dit is nodig om de exacte molariteit te berekenen
- Zetmeeloplossing:
 - o Meng 1 g zetmeel in een maatbeker van 100 ml met wat gedemineraliseerd water en roer goed
 - o Giet dit in 1000 ml kokend gedemineraliseerd water en roer gedurende 1 minuut.
 - o Bewaar de indicator in de ijskast

Staalname ter plekke:

- Bepaal nauwkeurig het volume van de stopflessen (tot op 0,1 ml) door middel van weging.
- Vul de fles volledig met zeewater
- Voeg 1 ml MnCl_2 en 1 ml NaOH/NaI toe aan het flesje
- Sluit de stopfles met de bijhorende stop goed af en zorg dat daarbij geen luchtbellen worden ingesloten
- Schud goed met het flesje
- Schud nogmaals na 10 minuten

Labo

Twee stappen gaan de analyse van het staal vooraf: 1) bepalen van de concentratie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en 2) een blanco-analyse. Onzuiverheden in de reagentia kunnen deelnemen aan de oxidatie-reductiereacties die bij de analyse van opgeloste zuurstof optreden en moeten dus in rekening worden gebracht.

1) Bepalen van concentratie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – KIO_3 standaard

- Vul een maatbeker met 90 ml gedemineraliseerd water, voeg een magnetische roerder toe
- Voeg 1 ml H_2SO_4 toe
- Voeg 1 ml MnCl_2 toe
- Voeg 1 ml NaOH/NaI toe

- Voeg 10 ml KIO_3 toe
- Verdeel de oplossing zodat je de titratie een aantal maal kan herhalen
- Titreer tot het omslagpunt om de exacte concentratie van $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ te bepalen
- Herhaal de titratie tot wanneer je drie resultaten hebt die binnen een range van 0.05 ml van elkaar liggen

2) Blanco analyse

- Vul een beker met 90 ml gedemineraliseerd water, voeg een magnetische roerder toe
- Voeg 1 ml H_2SO_4 toe
- Voeg 1 ml MnCl_2 toe
- Voeg 1 ml NaOH/NaI toe
- Voeg 1 ml KIO_3 toe
- Titreer tot het omslagpunt
- Pipetteer 1 ml van de standaardoplossing in dezelfde fles en titreer opnieuw
- Het verschil tussen de eerste en tweede titratie is de blanco bepaling en kan zowel positief als negatief zijn.

3) Titratie van staal

- Voeg 1 ml H_2SO_4 toe
- Zorg dat de neerslag opgelost is
- Titreer tot het eindpunt (blauw naar kleurloos)
- Herhaal de titratie tot wanneer je drie resultaten hebt die binnen een range van 0.05 ml van elkaar liggen
- Bereken aan de hand van de hoeveelheid jood het zuurstofgehalte in mg.l^{-1}

Analyse

Het zuurstofgehalte (in $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) kan als volgt worden berekend:

$$O_2 = \frac{((R - R_{\text{blank}}) * V_{\text{IO}_3} * N_{\text{IO}_3} * E)}{(R_{\text{std}} - R_{\text{blank}}) * (V_{\text{bottle}} - V_{\text{rgts}})} - DO_{\text{rgts}}$$

Waarbij:

- R = volume thiosulfaat om staal te titreren (ml)
 R_{std} = volume thiosulfaat om de KIO_3 -standaard te titreren (ml)
 R_{blank} = blancobepaling (volgens berekening hierboven) (ml)
 N_{IO_3} = normaliteit van standaard KIO_3 (equiv/L) - gebruik 0.01 N
 V_{IO_3} = volume van standaard KIO_3 (ml) - gebruik 10 ml
 E = 5598 ml O_2 /equiv
 V_{bottle} = volume van staalname flesje
 V_{rgts} = zuurstof uit reagentia - gebruik 0.0017 ml O_2 /l*
 DO_{rgts} = volume reagentia - gebruik 2 ml*

* Correctie voor zuurstof uit de reagentia (1 ml MnCl_2 en 1 ml NaI/NaOH). H_2SO_4 zorgt voor het oplossen van de neerslag en neemt niet deel aan de reactie.

Bereken de gemiddelde zuurstofconcentratie en de onzekerheid van deze waarde voor elk staal dat je gemeten hebt (voor elk staal heb je ten minste drie waarden). Het berekenen van de gemiddelde waarde is eenvoudig, maar hoe schat je de onzekerheid in?

Dit kan aan de hand van de standaarddeviatie (σ) van de gemeten volumes thiosulfaat (R), met behulp van volgende formule:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (x_1 - \bar{x})^2}$$

Waarbij:

- N = het aantal metingen
 x_1 = de individuele meting
 \bar{x} = het gemiddelde van de metingen