

Az oldott oxigén mérés módszereinek, eszközeinek tanulmányozása

Amint azt tudjuk az oldott oxigéntartalom (DO) nagy jelentőségű a felszíni vizek és néhány esetben a szennyvizek minősítésénél. Gondoljunk a vízi élőlények oxigén igényére (Pisztráng $\text{CO}_2 > 6\text{mg/dm}^3$, Ponty $\text{CO}_2 > 4\text{mg/dm}^3$). A redoxpotenciált, az öntisztulási folyamatokat nagymértékben befolyásolja az oldott oxigén tartalom. A biológiai oxigén igény méréséhez is szükség van a kezdeti és az adott inkubációs idő utáni (pl. 5 nap) DO mérésére. Mint tudjuk a kettő különbségéből számítjuk a BOD értékét. Az oldott oxigéntartalom mérés jelentősége a fentiek alapján nyilvánvaló. Ugyanakkor a környezeti levegő zavaró hatásai miatt a reprezentatív mintavétel, a minták tárolása, konzerválása, a zavarás kiküszöbölése melletti analízise nem könnyű feladat. Az elvégzendő laboratóriumi gyakorlat célja a meghatározás egy elterjedten használt titrimetriás módszerének megismerése, továbbá két széles körben használt mérőérzékelő működésének tanulmányozása. A módszerek segítségével vízminták oldott oxigénkoncentrációját meghatározzuk és ez alapján a mintát jellemezzük.

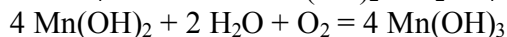
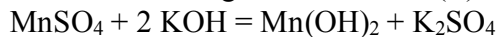
Feladatok:

- A Winkler-féle titrimetriás módszer tanulmányozása, Vízminták analízisének elvégzése
- A voltammetriás oxigénkoncentráció mérés tanulmányozása, mérések a Clark féle oxigénelektóddal.
- A galván elem típusú helyszíni oxigénmérők (Hersh-cella) működésének tanulmányozása, mérések galváncella oldott oxigénmérővel

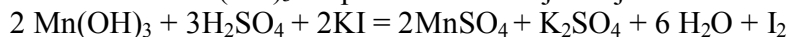
A. Oldott oxigén (DO) mérése Winkler L. szerint jodometriás titrálással

A mérés elve:

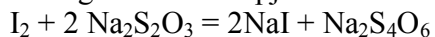
A mintaoldat oxigén tartalmát Mn(II) só oldatával megköjtjük



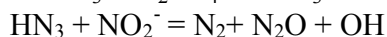
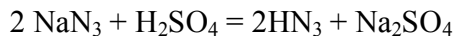
a keletkezett Mn(OH)₃ csapadékot kálium-jodid jelenlétében kénsavban oldjuk



A meghatározás alapja a felszabaduló jód nátrium-tioszulfát reagenssel történő titrálása

**Zavaró hatások:**

Oxidáló, redukáló szerek. A nitrit ionok katalizálják a I- I₂ oxigén jelenlétében végbemenő oxidációt ez hibát okozhat Kiküszöbölése nátrium-azid (NaN₃) segítségével történhet



Mintavétel: kalibrált térfogatú üveg dugós edényben (250cm³), levegő kizárásával (üveg aljára érő csővel, háromszori feltöltést javasolnak). Oxigén megköjtő reagenst a helyszínen célszerű beadni és buborékmentesen ledugaszolni a mintavevőt. mintavétel után.

Vegyszerek:

Mangán(II) só oldat: 400 g MnSO₄·2H₂O (vagy 480g MnCl₂·4H₂O) 1 dm³ desztillált vízben oldva

Nátrium –azidos, kálium-jodidos kálium hidroxid oldat

700 g KOH –t (esetleg 500g NaOH-t) és 150g KI-ot oldunk 700 cm³ desztillált vízben, valamint 10 g NaN₃-ot oldunk 40 cm³ desztillált vízben. A két oldatot összeöntjük, 1dm³-ra egészítjük ki. (ha kell szűrjük, ellenőrzés: az oldat 2 cm³-e 100 cm³-re hígítva +10 cm³ hígított kénsav + 5 cm³ keményítő indikátor nem színeződhet el)

Kénsav:

1:4 térfogat arányban vízzel hígítva

Nátrium tioszulfát oldat:

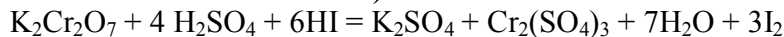
6.2 g Na₂S₂O₃·5H₂O-ot és 0.2 g Na₂CO₃-ot oldunk deszt. vízben és 1 dm³-ra egészítjük ki az oldatot. (Titer megállapítása: Erlenmayer lombikba 100 cm³ desztillált víz + 10 cm³ 15%-os kálium-jodid oldat + 5 cm³ hígított kénsav és 10 cm³ kálium-dikromát reagens oldat. Összekeverés után 5 percig sötétben állni hagyjuk, majd nátrium tioszulfát oldattal megtitráljuk keményítő indikátor mellett, vagy dead stop végpontindikáció alkalmazásával).

Kálium-jodid oldat (15%-os) :

15 g KI-ot vízben oldunk, hozzáadunk 1 cm³ 1 mólos nátrium-hidroxid oldatot és feltöltjük 100 cm³-re (ellenőrzés: az oldat 2 cm³-e 100 cm³-re hígítva +5 cm³ hígított kénsav + 5 cm³ keményítő indikátor nem színeződhet el)

Kálium-dikromát reagens oldat:

105 °C-on szárított 2,4518 g K₂Cr₂O₇ –ot oldunk desztillált vízben és feltöltjük 1 l-re (**a bemérés ellenőrzendő Ms=294.19!!!!**)



A mérés:

A vizsgálandó vízmintával teljesen megtöltött üvegbe 2 cm³ mangán(II) só oldatot adagolunk oly módon, hogy hosszú, keskenyszárú pipettát az üveg aljáig bocsátunk le, majd az adagolás befejeztével azt lassan kihúzzuk. A másik pipettával 2 cm³ nátrium – azidos, kálium-jodidos kálium hidroxid reagens oldatot adunk hozzá, azonban ekkor a pipetta végét csak az üveg nyakába helyezzük. Ezután az üveget óvatosan lezárjuk úgy, hogy a dugó alatt ne maradjon légbuborék. Az üveg tartalmát többszöri átfordítással összekeverjük. Pehelyszerű Mn(OH)₃ Csapadék keletkezik. Rendszerint ez jól ülepedik. Az ülepedés után az oldat tisztájából megfelelő mennyiséget óvatosan, felkeverés nélkül eltávolítunk. A titrálandó sötét tartalmazó maradékot 10 cm³ hígított kénsavval megsavanyítjuk, összekeverjük, majd 5 perc reakció idő után a kivált jódot nátrium tioszulfát oldattal megtitráljuk 1-2 cm³ keményítő indikátor hozzáadásával (természetesen először világossárga színig titráljuk, majd ezután adjuk az indikátort, ahogy ezt a jodometriás titrálásoknál szoktuk, előnyös, ha kettős platina tű indikátor elektródpar mellett amperometriás –dead stop- végpontindikációt alkalmazunk). Az eredményt mg/l illetőleg oxigéntelítettség % formában adjuk meg

Oxigéntelítettség% = 100x (mért DO (mg/l) / táblázatból leolvasható telítettségi DO).

A táblázati adott hőmérsékletre vonatkozó DO értékek 760 Hgmm nyomást feltételeznek. Az aktuális nyomásra (P) vonatkozó adatot a DO tel = (P x DOtabl)/760 képlettel számítjuk.

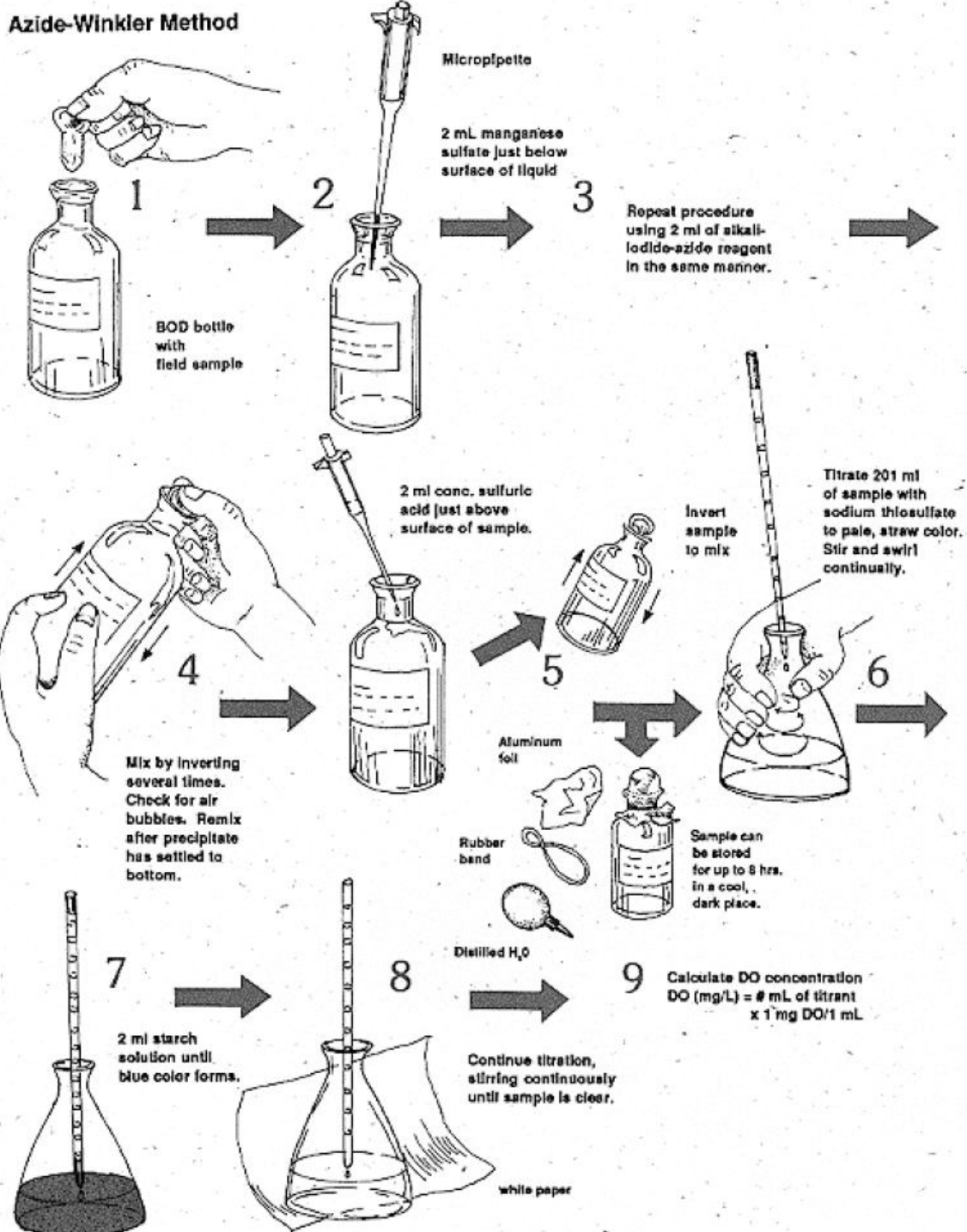
A DOtel értékét a minta sókoncentrációja is befolyásolja. 1000 mg/dm³ oldott só az oxigén egyensúlyi koncentrációját az alábbiak szerint csökkenti:

0°C-on 0.06405mg/dm³

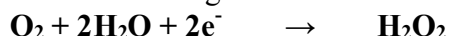
10°C-on 0.06217mg/dm³

20°C-on 0.04777mg/dm³

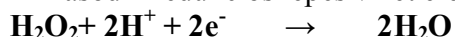
30°C-on 0.04085mg/dm³



A vízben oldott oxigén elektrokémiai aktív, redukálható. Ez a sajátja lehetőséget nyújtott különböző elektrokémiai mérőmódszerek kidolgozására. Az oxigén vizes közegben két lépésben redukálódik megfelelő munkaelektrodok felületén. Az első lépésben hidrogén peroxid keletkezik



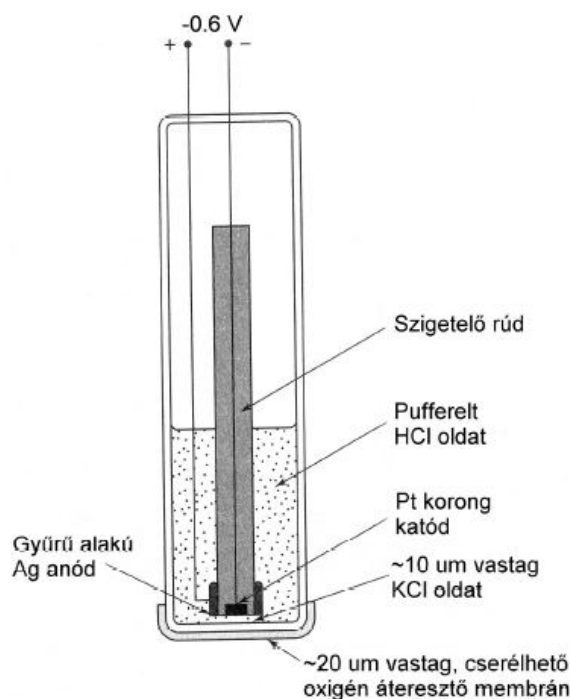
A második redukciós lépés vizet eredményez



Az oxigént polarográfiásan csepegő higanyelektrodon remekül lehet mérni. A két redukciós lépés elkülönülten, jól kiértékelhetően jelentkezik. Probléma azonban, hogy a szükséges elektrodpotenciálon a mintában levő számos más komponens is redukálódhat. Így a szelektív oxigénmérésre nincs lehetőség polarográfiás úton. Az oxigén elektrokémiai redukciója útján működő mérőérzékelő kifejlesztését egy ügyes, Clark jr. nevű amerikai tudóstól származó ötlet tette lehetővé. Eszerint a szelektív meghatározás érdekében a mérőelektrod felületén egy vékony oldatfilmet alakítanak ki, amit a merendő mintától egy csak a gázok számára átjárható hártya vékonyságú membránnal választanak el. A hártyan a mérést zavaró nehézfém ionok és egyéb elektroaktív anyagok nem jutnak át, így a redukciós potenciál tartományban kialakuló voltammetriás áramintenzitás és az oxigénkoncentráció között jól definiált függvénykapcsolat áll fenn. Természetesen a voltammetriás méréshez szükséges másik elektródot is a mérő-érzékelő belsejében kell elhelyezni, hisz a gázáteresztő membránon keresztül nincs áramvezetés. Az elektrokémiai oxigénredukció alapján működő szelektív DO mérő érzékelőknek két változata terjedt el a gyakorlatban a Clark-féle oxigénelektrod és a Hersh cella vagy más néven galván cellás oxigénmérő. A gyakorlat során mindkét eszközzel megismerkedünk, mindkettővel elvégezzük vízminták analizését.

B. Mérés Clark-féle oxigénelektróddal

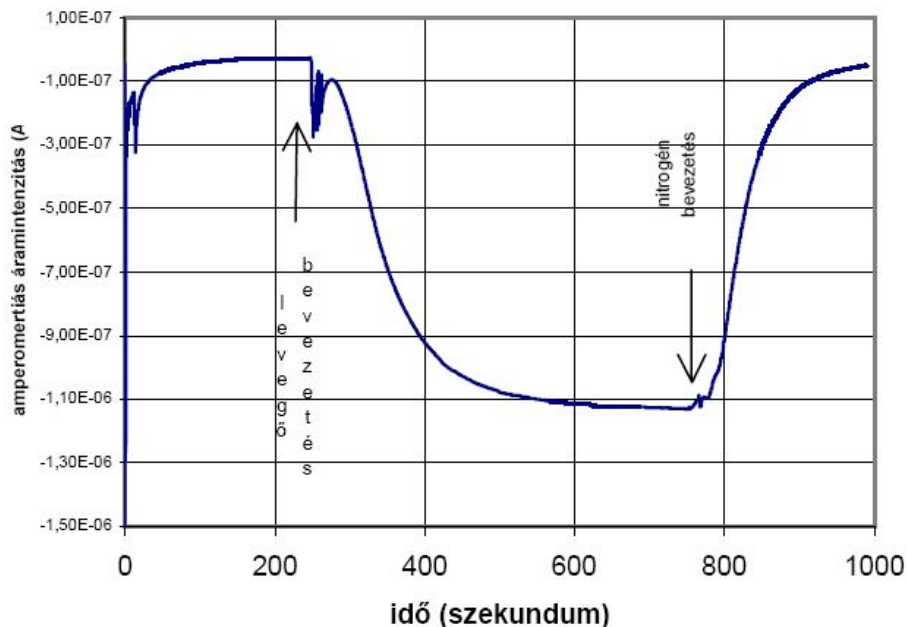
A Clark féle oxigénelektrod kisméretű platina korong munkaelektrodot és nagyméretű ezüst anódot tartalmazó elektrolízis cella. Rendszerint kálium-klorid elektrolittal van feltöltve. A platina katód felületére polipropilén membrán feszül. Az érzékelő amperometriás üzemmódban működik. – 0.6 V kényszer feszültséget kapcsolnak a két elektród közé úgy, hogy a platina korong legyen negatív pólus. Tehát a működéshez külső tápforrás szükséges. A kialakuló áram intenzitása jelzi az oxigénkoncentrációt. A mérőérzékelőt rendszerint precíziós műszerhez, potenciosztáthoz (polarográf, elektrokémiai mérőállomás) kapcsoljuk. A Clark elektród mind a környezetminősítési mind a klinikai kémiai mérésekben széles körben használt eszköz. Felépítését az ábra mutatja.



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

Gyakorlati procedura:

1. A Clark-oxigénelektrod felépítését tanulmányozzuk. Az ábrán látható elemeket megkeressük az elektródon, megértjük a működési alapelvet, az amperometriás mérés sajátosságait.
2. Az elektródot megfelelő polaritással csatlakoztatjuk a műszerhez, -0.6 V potenciált kapcsolunk a cellára és regisztráljuk az áramerősség pillanatnyi értékét
3. Levegővel telített oldatban mérjük az áramerősséget.
4. Nitrogén áramot átbuborékolatva az oldaton regisztrálva az áramerősséget tanulmányozzuk az oxigénmentesítési folyamatot
5. Oxigénmentes oldatban mérjük a 0% DO-oz tartozó áramerősséget
6. Kalibrációs görbét szerkesztünk az x tengelyen % DO-t illetőleg az adott körülmények között érvényes mg/dm^3 értéket feltüntetve.
7. A Clark cellával ismeretlen minták DO tartalmát megmérjük.

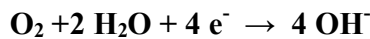
Clark elektród oxigén válasza

C., Mérés Galván cellás oxigénmérővel

A Galván cellás oxigénmérő érzékelők nem igényelnek külön áramforrást. Robosztus, helyszíni mérést lehetővé tévő hordozható mérőegység részeként kerülnek a kereskedelmi forgalomba. Az érzékelőhöz rendszerint hosszú huzal kapcsolódik, amely segítségével vizek néhány méteres mélységébe leereszthető. Megfelelő súly csatlakoztatható hozzá. Igen gyakran a cellába a lokális hőmérsékletet detektáló érzékelő is beépítésre kerül. A gyakorlat során a Radelkis Szövetkezet által gyártott hordozható galváncellás oxigénmérő készülék működésével ismerkedünk. A készülékben kisméretű nemesfém vagy szénelektrod (Radelkis) a katód. Ez csak a gázok számára átjárható membránon keresztül érintkezik a mintával. A henger alakú elektródtest véglapját képezi a membrán (polipropilén vagy teflon). A membránon átjutó oxigén a felületen redukálódik. Az cella test belsejében nagy felületű ólom anód található. A cella belsejét rendszerint zselészerű állagú elektrolit oldat tölti meg. Az ólom anódból és a megfelelő katódból álló galván cella áramát az anódon redukálódó oxigén anyagárama határozza meg, azaz az áram és a minta oxigénkoncentrációja lineáris függvénykapcsolatban van. Az áramot egyszerű szerkezetű műszer jelzi gyakran erősítés alkalmazása nélkül. Tulajdonképpen az oxigénméréshez ilyen módon külső áramforrásra nincs szükség. A készülékbe épített telep a hőmérőt és a beépített pH mérőt működteti

A Galváncella típusú oxigén detektor működése az alábbi elektród folyamatokon alapul:

Katód:



Anód



Elvégzendő feladatok:

1. Ismerkedés a galván cella típusú oxigénmérő felépítésével (felépítés, szerkezeti elemek)
2. A készülék válaszanak ellenőrzése. Jel telített oldatban, Jel Na_2SO_3 -tal oxigénmentesített oldatban
3. Kalibrációs görbe készítés
4. Minták analízise

A készülék felépítését a következő ábra mutatja:

Galvancia típusú oxigén érzékelő felépítése

