



Sauerstoff

VL Limnochemie



Und heute ...

- ...Grundlegendes zu Gasen in Lösungen
- ...wie Sauerstoff in einer Wasserprobe bestimmt werden kann
- ...Sauerstoff in Gewässern

Inhalt

- Wiederholung Henry-Gesetz
- Sauerstoffmessung
- Wiederbelüftungskonstante k_2
 - Streeter-Phlebs-Gleichung
 - Tracermethode nach Tsivoglou
 - Empirische Gleichungen
- CSB und BSB5

„Der Powerstoff
mit Sauerstoff“

1,40 € /L



22 Can\$ /L (~17 €/L)



1 to 3 bottles of OxyLife
Plus Shipping
Includes Handling and Insurance

<http://www.oxylife.com/index2.html>

...oder nicht?

Luft: ca 0,00 € /L

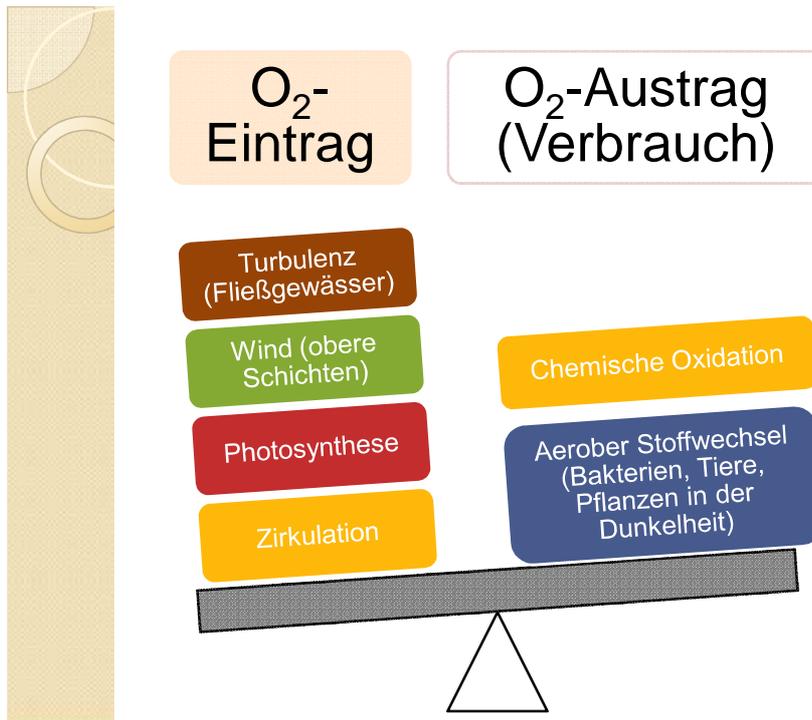


• -> **O₂-BERECHUNG AUF
OVERHEADFOLIE**



Sauerstoff in Gewässern

- Essentiell für alle aeroben Organismen
- Konzentrationen <3 mg/L gelten als kritisch für das Überleben von Fischen
- Bilanz zwischen Sauerstoffeintrag und Sauerstoffaustrag

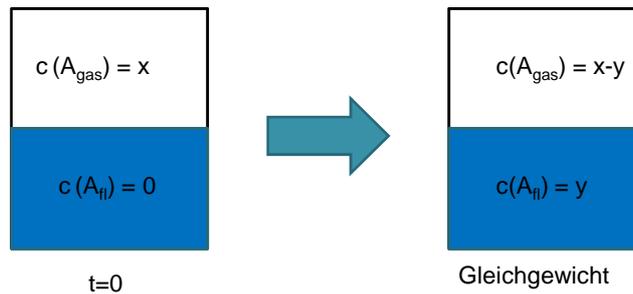


Henry-Gesetz

- **A**bsorption: Aufnahme eines Gases in die Wasserphase
- **D**esorption: Austrag eines Gases aus der Wasserphase

Henry-Gesetz

- Geschlossenes System Wasser-Luft
- gasförmiger Stoff A
- einseitige Diffusion (Diffusionsstromdichte Wasser=0)



Henry-Gesetz

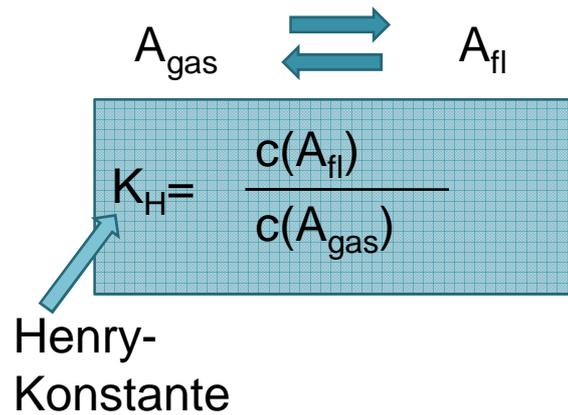
- Massenwirkungsgesetz



$$K = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)}$$

Henry-Gesetz

- Massenwirkungsgesetz für den Fall: gasförmiger Stoff löst sich in Wasser



Henry-Gesetz

$$K_H = \frac{c(A_{\text{fl}})}{p_A} = \frac{\text{molare Konzentration}}{\text{Partialdruck}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{bar}} \right]$$

$$K_H = \frac{c(A_{\text{fl}})}{c(A_{\text{gas}})} = \frac{\text{molare Konzentration}}{\text{molare Konzentration}} \left[/ \right]$$

$$pV = nRT \rightarrow p = \frac{n}{V} RT$$

Henry-Gesetz

$$K_H = \frac{x_A}{p_A} = \frac{\text{Molenbruch (fl)}}{\text{Partialdruck}} \quad \left[\frac{1}{\text{bar}} \right]$$

$$K_H = \frac{x_A}{y_A} = \frac{\text{Molenbruch (fl)}}{\text{Molenbruch (gas)}} \quad \left[/ \right]$$

$$x_A = \frac{\text{Stoffmengenkonzentration (A)}}{\text{Gesamtstoffmengenkonzentration (fl)}}$$

$$y_A = \frac{\text{Stoffmengenkonzentration (A)}}{\text{Gesamtstoffmengenkonzentration (gas)}}$$

Zwei Grenzfälle

- $c(A_{\text{gas}})$ konstant und > 0
 - z.B. N_2 , CO_2 , O_2
 - Eintrag von Gas in die Wasserphase gemäß Henry-Gesetz
- $c(A_{\text{gas}}) \approx 0$
 - z.B. CH_4 , LCKW
 - unendlich lange Zeit zur Gleichgewichtseinstellung
 - vollständige Desorption aus der Wasserphase

$c(A_{\text{gas}})$

$c(A_{\text{fl}})$

Offenes System

Henry-Gesetz

Stoff	Henrykonstante (10°C) [10 ⁻³ mol·L ⁻¹ ·bar ⁻¹]
Stickstoff	0,828
Sauerstoff	1,674
Kohlendioxid	52,47
Ammoniak	59880,2

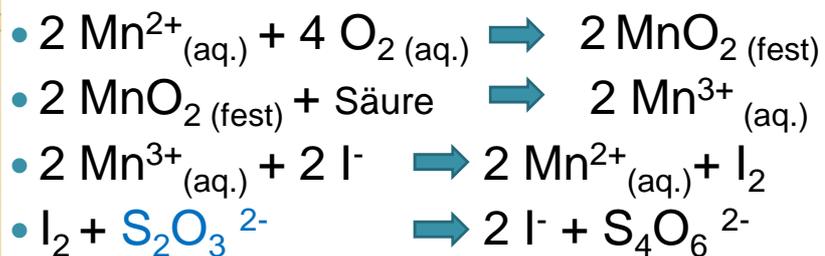
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

• SAUERSTOFFMESSUNG

Sauerstoffmessung nach Winkler (1888...Jack the Ripper)

- Indirekte, nasschemische Bestimmung von gelöstem O_2
- Befüllung von Schliffstopfenflaschen (unter Wasser)
- Zugabe von Mn^{2+} -Lösung
- Zugabe von Iod-Lösung
- Auflösen des Niederschlages mit Säure
- Titration mit Thiosulfat-Lösung bis zur Entfärbung des Iods
- Verbrauch Thiosulfat-Lösung proportional zur O_2 -Konzentration

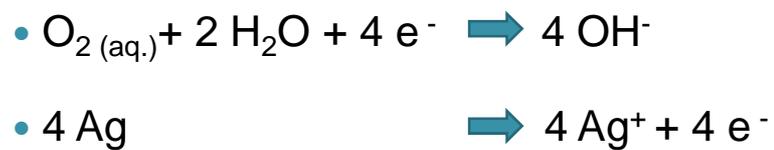
Sauerstoffmessung nach Winkler



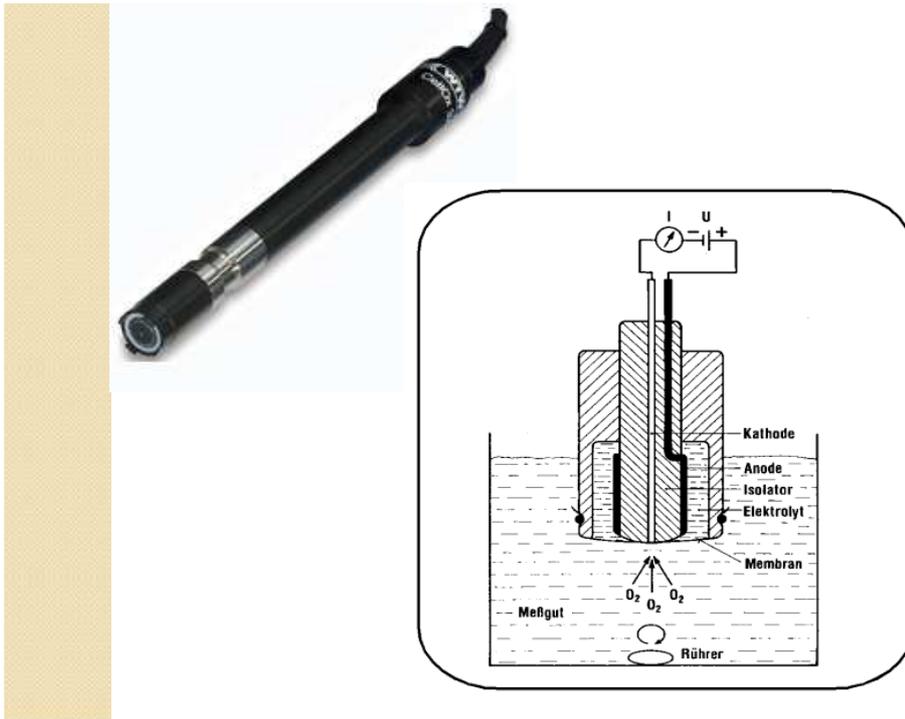
- Messbereich $>0,2$ mg/L
- Genauigkeit: $\mu\text{g/L}$!!!!!, aber:
aufwendig



Sauerstoffmessung mit Clark-Elektrode
(1962...Spiegel-Affäre, Beatles + Stones)

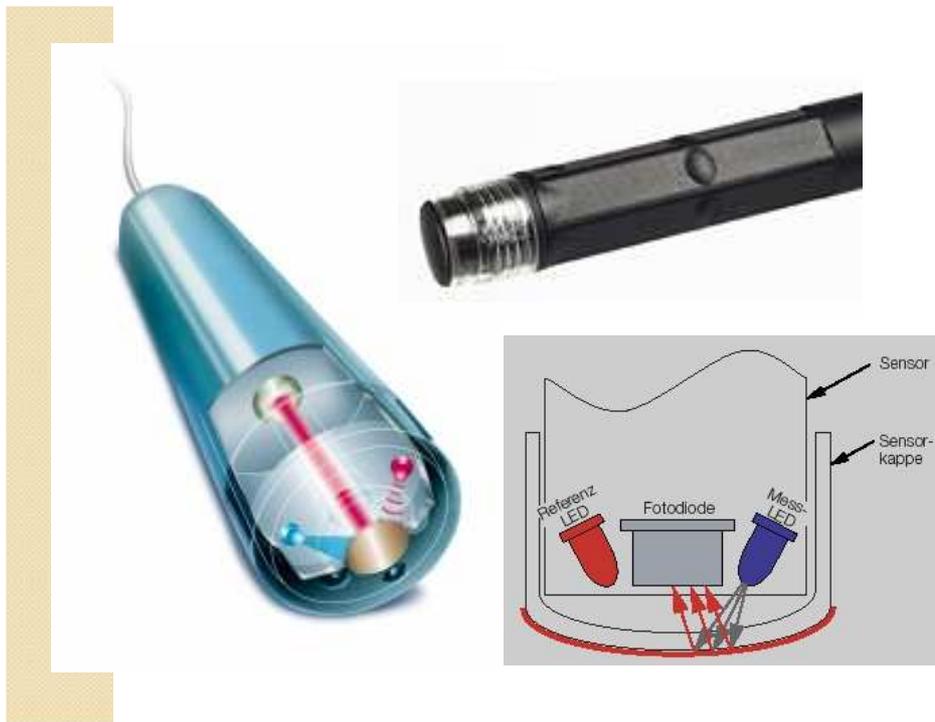


- Ständiger O_2 -Verbrauch, d.h. Lösung muss gerührt werden!
- Genauigkeit: ca. 0,1 mg/L
- empfindliche Membran



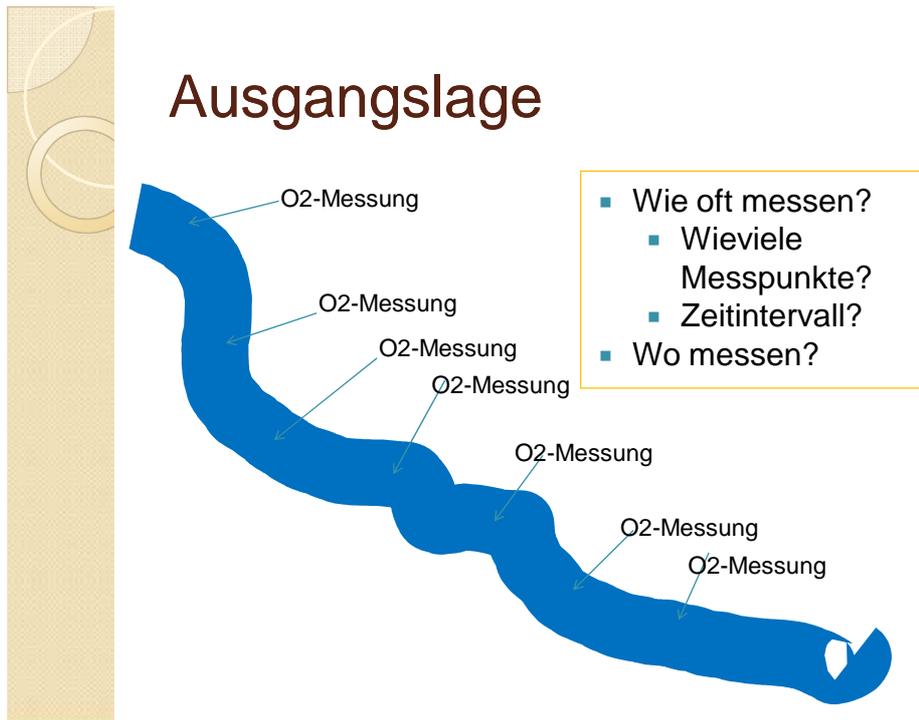
Sauerstoffmessung mit LDO-Elektrode (2004...G.W. Bush Wiederwahl, Tsunami)

- **Lumineszenz-Dissolved-Oxygen:** photometrische Messung der O₂-Konzentration
- Automatische Kalibrierung
- Kein Rühren notwendig
- Schnelles Ansprechen auf Konzentrationswechsel
- Schnell, 0,1 mg/L genau, noch teuer...



° BESTIMMUNG DER WIEDERBELÜFTUNGS-KONSTANTE

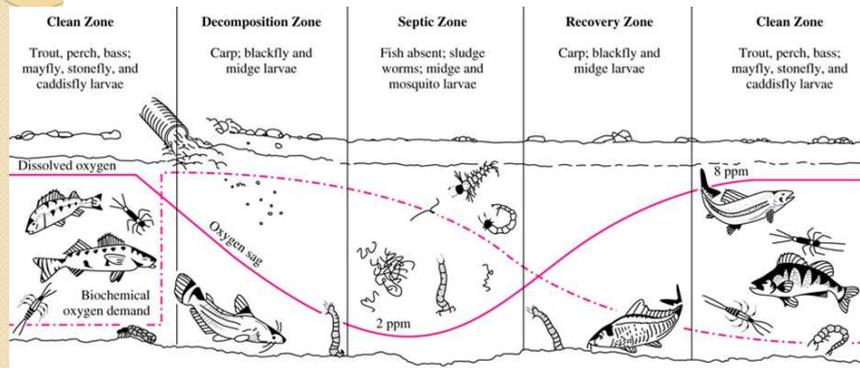
Ausgangslage



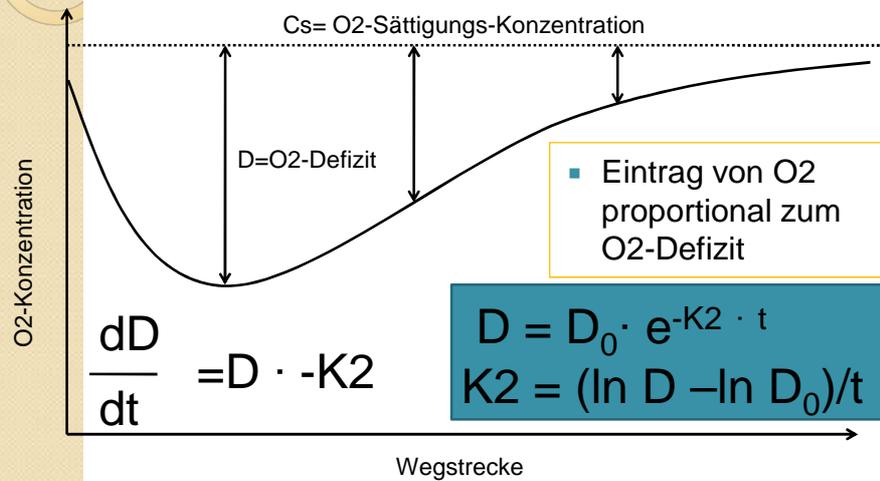
Ausgangslage



Streeter-Phelbs



Streeter-Phelbs

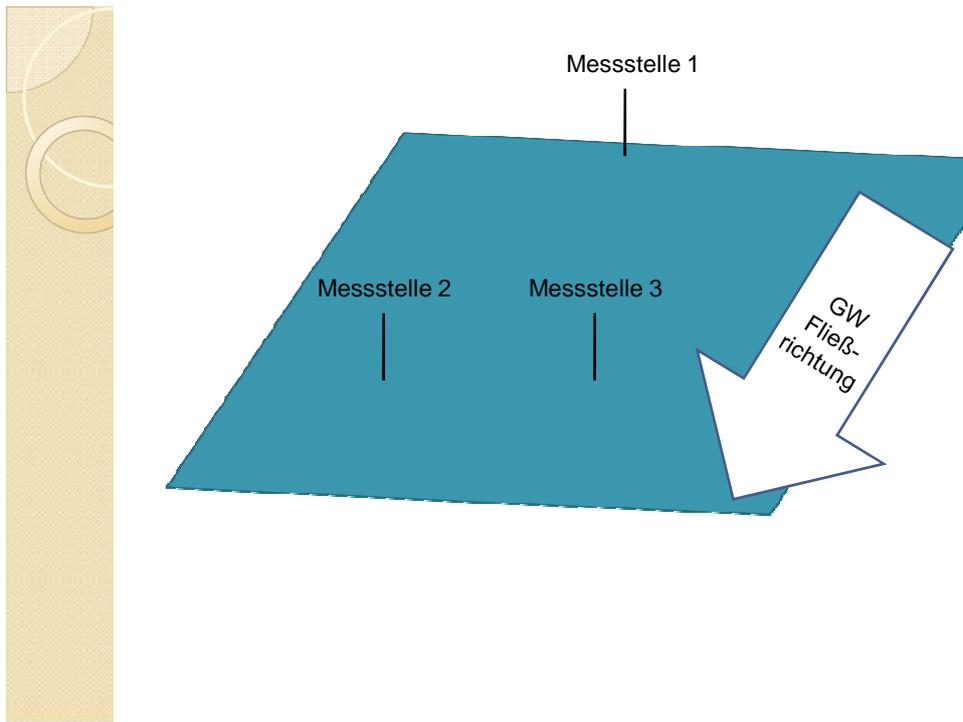


Tracer



Tracer, chemisch

- Tracer
 - Nachverfolgbare Substanz, die
 - nicht mit der Matrix (Wasser, Boden, Luft) interagiert (**konservativer Tracer**)
 - definiert mit der Matrix reagiert (**reaktiver Tracer**)
 - Soll nicht „von Natur aus“ vorkommen
 - Ungeeignet z.B.:
 - Ca^{2+} , O_2 , H^+ , HCO_3^- , etc.



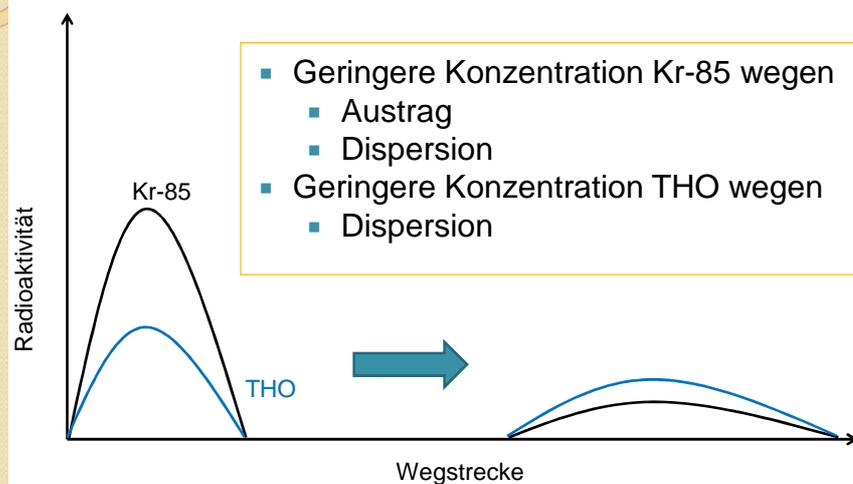
Tracer

- Wasser/Grundwasser:
 - Anionen wie Chlorid, Borat, etc.
- behandeltes Abwasser
 - Süßstoffe (Aspartam, etc.)
- unbehandeltes Abwasser
 - z.B. Koffein
- Luft:
 - SF₆, radioaktive Gase

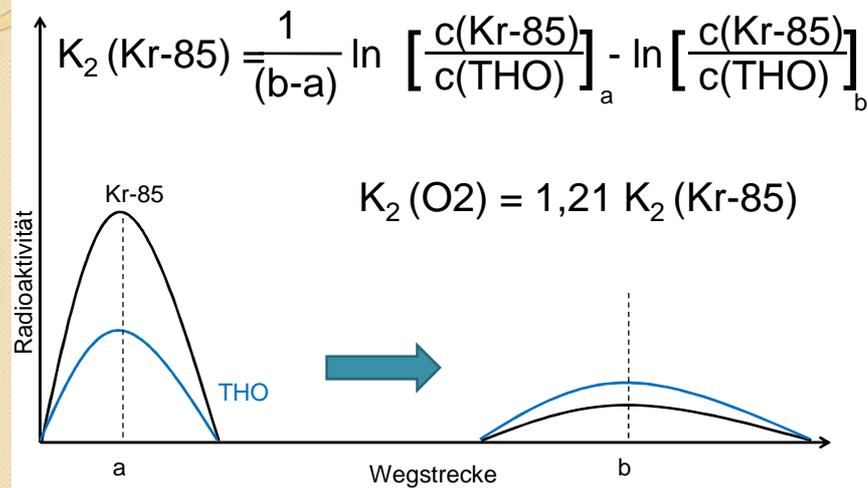
Tracer-Methode nach Tsivoglou

- Prämissen
 - Gaseintrag = Gasaustrag
 - Dispersion (Verdünnung quer zur Fließrichtung) wird über einen flüssigen Tracer berücksichtigt
- Einsatz von Kr-85 (Gas) und THO (Tritiumhydroxid „radioaktives Wasser“)

Tracer-Methode nach Tsivoglou



Tracer-Methode nach Tsivoglou



Empirische Gleichungen

- Erfahrungswerte, mathematisch formuliert
- Schnell, sehr einfach
- Begrenzte Gültigkeit, Richtigkeit und keine Übertragbarkeit

Empirische Gleichungen

Allgemeine Form:

$$k_2 = a \cdot v^m \cdot H^{-n}$$

v: Fließgeschwindigkeit (m/s)

H: mittlere Wassertiefe

Empirische Gleichungen

- Owens
 - kleine, schnell fließende Gebirgsflüsse

$$k_2 (20^\circ\text{C}) = 2,31 \cdot v^{0,67} \cdot H^{-1,85}$$

- Churchill
 - Große Flüsse (Elbe etc.)

$$k_2 (20^\circ\text{C}) = 2,18 \cdot v^{0,969} \cdot H^{-1,673}$$

Empirische Gleichungen

- Negulescu
 - Gebirgsflüsse

$$k_2 (20^\circ\text{C}) = 5,53 \cdot v^{0,665} \cdot H^{-0,665}$$

- O'Connor
 - Große Flüsse (Elbe etc.)

$$k_2 (20^\circ\text{C}) = 1,68 \cdot v^{0,5} \cdot H^{-1,5}$$

• **CSB + BSB5**



CSB

- Chemischer Sauerstoffbedarf
- Wieviel O₂ wird benötigt um alle vorhandenen Substanzen in der Wasserprobe zu oxidieren?



CSB

- Vorgehen:
 - Zugabe eines starken Oxidationsmittels Kaliumdichromat (K₂Cr₂O₇)
 - Messen des Verbrauchs an Cr₂O₇²⁻ durch Titration oder photometrische Bestimmung
 - Umrechnung auf mg/L O₂
 - Oxidationszahl Cr?

Redoxsysteme

Redoxsystem				pE°
$1/6 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$+ 7/3 \text{H}^+$	$+ e^- = 1/3 \text{Cr}^{3+}$	$+ 7/6 \text{H}_2\text{O}$	22,54
$1/2 \text{MnO}_2(\text{s})$	$+ 2 \text{H}^+$	$+ e^- = 1/2 \text{Mn}^{2+}$	$+ \text{H}_2\text{O}$	21,80
$1/5 \text{NO}_3^-$	$+ 6/5 \text{H}^+$	$+ e^- = 1/10 \text{N}_2(\text{g})$	$+ 3/5 \text{H}_2\text{O}$	21,05
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$	$+ 3 \text{H}^+$	$+ e^- = \text{Fe}^{2+} +$	$3 \text{H}_2\text{O}$	16,00
$1/6 \text{NO}_2^-$	$+ 4/3 \text{H}^+$	$+ e^- = 1/6 \text{NH}_4^+$	$+ 1/3 \text{H}_2\text{O}$	15,14
$1/8 \text{NO}_3^-$	$+ 5/4 \text{H}^+$	$+ e^- = 1/8 \text{NH}_4^+$	$+ 3/8 \text{H}_2\text{O}$	14,90
$1/2 \text{NO}_3^-$	$+ \text{H}^+$	$+ e^- = 1/2 \text{NO}_2^-$	$+ 1/2 \text{H}_2\text{O}$	14,15
Fe^{3+}		$+ e^- = \text{Fe}^{2+}$		13,00
$1/4 \text{CH}_2\text{O}$	$+ \text{H}^+$	$+ e^- = 1/4 \text{CH}_4(\text{g})$	$+ 1/4 \text{H}_2\text{O}$	6,94
$1/6 \text{SO}_4^{2-}$	$+ 4/3 \text{H}^+$	$+ e^- = 1/6 \text{S}(\text{s})$	$+ 2/3 \text{H}_2\text{O}$	6,03
$1/8 \text{SO}_4^{2-}$	$+ 5/4 \text{H}^+$	$+ e^- = 1/8 \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$+ 1/2 \text{H}_2\text{O}$	5,25
$1/6 \text{N}_2(\text{g})$	$+ 4/3 \text{H}^+$	$+ e^- = 1/3 \text{NH}_4^+$		4,68
$1/8 \text{SO}_4^{2-}$	$+ 9/8 \text{H}^+$	$+ e^- = 1/8 \text{HS}^-$	$+ 1/2 \text{H}_2\text{O}$	4,25
$1/2 \text{S}(\text{s})$	$+ \text{H}^+$	$+ e^- = 1/2 \text{H}_2\text{S}(\text{g})$		2,89
		H^+	$+ e^- = 1/2 \text{H}_2(\text{g})$	0,00
$1/4 \text{CO}_2(\text{g})$	$+ \text{H}^+$	$+ e^- = 1/24 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$+ 1/4 \text{H}_2\text{O}$	-0,20
$1/4 \text{CO}_2(\text{g})$	$+ \text{H}^+$	$+ e^- = 1/4 \text{CH}_2\text{O}$	$+ 1/4 \text{H}_2\text{O}$	-1,20

CSB

- 50 mL Wasserprobe
 - + Cr(IV)
 - + Schwefelsäure
 - + Silber (Katalysator)
- 2 h am Siedepunkt kochen
- Bestimmung des nicht verbrauchten Cr(IV)



CSB

- Je mehr oxidierbare Substanzen (organisch und anorganisch), desto höher
- Organische Substanzen
 - z.B. Aminosäuren, Polysaccharide, Fette, etc.
- Anorganische Substanzen
 - z.B. Fe^{2+} , NH_4^+ , NO_2^-



BSB5

- Biologischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen
- Wieviel O_2 wird von den in der Wasserprobe vorhandenen Mikroorganismen innerhalb von 5 Tagen verbraucht?
- Indirektes Maß für die Konzentration an biologisch abbaubaren Substanzen

BSB5

- 250 mL Wasserprobe
 - + PO_4^{3-} , Ca^{2+} , Harnstoff (Stickstoffquelle)
 - + Inokulum (Bakterien)
- Messen O_2 , Start
- 5 Tage im Dunkeln schütteln
- Messen O_2 , Ende
- Berechnung des BSB pro 1L Wasserprobe
- **Störungen: toxische Substanzen**

CSB und BSB5 im Vergleich

CSB > BSB5

Organisch +
anorganisch

Organisch

CSB und BSB5 im Vergleich

$$\frac{\text{BSB5}}{\text{CSB}} = \text{Abbauquotient AQ}$$

Wasserinhaltsstoffe	AQ
leicht und fast vollständig abbaubar	>0,6
Schwer abbaubar (evtl. Anwesenheit von toxischen und/oder schwerabbaubaren Substanzen)	0,6-0,1
Nicht abbaubar (evtl. persistent)	<0,1

Klausurfragen

- Nennen sie zwei Arten um die Wiederbelüftungskonstante K_2 zu ermitteln!
- Nennen Sie zwei Methoden um den gelösten Sauerstoff in einer Wasserprobe zu bestimmen! Beschreiben sie eine der Methoden!
- Erklären die den relativ hohen Henrykoeffizienten von CO_2 und NH_3 in Wasser!
- Berechnen sie die Menge an gelöstem Gas x (Angabe: Henrykoeffizient)
- Definieren Sie: reaktiver Tracer, konservativer Tracer, Dispersion!



Nächste VL:

- Redoxgleichgewichte und ihre Berechnungen