

Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Wasser: Titration oder Direktmessung?



Dr. Sabrina Gschwind

Gelöster Sauerstoff (DO-Wert) bezeichnet die Menge an freien Sauerstoffmolekülen (O_2), die in einer flüssigen Phase als Gas gelöst sind. In diesem White Paper werden zwei unterschiedliche Methoden zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff, Titration und Direktmessung, gegenübergestellt, um dem Anwender die Auswahl des geeigneten Verfahrens für seine Analytik zu erleichtern. In erster Linie konzentrieren wir uns in der Veröffentlichung auf die Bestimmung von gelöstem O_2 in Wasser. Das Prinzip gilt jedoch auch für andere flüssige Phasen wie alkoholfreie oder alkoholische Getränke.

Metrohm White Paper

Was ist gelöster Sauerstoff?

Gelöster Sauerstoff bezeichnet die Menge an freien Sauerstoffmolekülen (O_2), die im Wasser oder in anderen Flüssigkeiten als Gas gelöst sind. Die Menge an gelöstem O_2 in Wasser ist ein Indikator für die Wasserqualität und hat einen großen Einfluss auf alle darin lebenden Organismen. Darüber hinaus ist sie eine wichtige Größe bei der Wasserreinigung. Sauerstoff hat eine begrenzte Löslichkeit in Wasser. Die Löslichkeit von Sauerstoff steigt mit dem atmosphärischen Druck und sinkt mit steigender Wassertemperatur und steigendem Salzgehalt.

Die Sauerstoffanreicherung im Wasser erfolgt hauptsächlich über zwei Wege:

- Austausch mit der Atmosphäre, mit weiterem Transport von Sauerstoff in tiefere Wasserschichten.
- Produktion von Sauerstoff durch die Photosynthese von Pflanzen und Algen bei Anwesenheit von Licht.

Auf der anderen Seite verbrauchen diverse natürliche Prozesse im Wasser Sauerstoff:

- Bakterielle Reduktion von organischem und anorganischem Material
- Sauerstoffverbrauch von Fischen und anderen Wassertieren
- Andere chemische und biologische Reaktionen

Um die Menge des gelösten Sauerstoffs zu bestimmen und daraus Schlussfolgerungen zu ziehen, ist eine genaue Messmethode erforderlich. Idealerweise wird eine in-situ-Messung mit einem Sensor durchgeführt. Wenn eine lokale Messung des Sauerstoffgehaltes nicht möglich ist und die Wasserprobe in einem Labor analysiert werden muss, sind verschiedene Vorsichtsmaßnahmen zu treffen.

Der Sauerstoffgehalt der Probe darf sich zwischen Probenahme und Analyse **nicht verändern**. Die Aktivität von Mikroorganismen, die Sauerstoff verbrauchen, muss geschwächt werden. Das Probengefäß muss vollständig gefüllt sein, um jeglichen Freiraum zu eliminieren, so dass nach der Probenahme keine Sauerstoffaufnahme mehr möglich ist. Außerdem müssen sowohl der Druck als auch die Temperatur kontrolliert werden.

Im nächsten Abschnitt werden die Direktmessung und Titration (nach Winkler) zur Bestimmung des Gehalts an gelöstem Sauerstoff diskutiert und verglichen.



O_2 -Anreicherung: Durch Wind, Wellen und Strömung wird der Wasseroberfläche Luftsauerstoff beigemischt

O_2 -Anreicherung: Photosynthese durch Pflanzen und Phytoplankton

Vermischen mit z.B. Flusswasser kann die Menge an O_2 erhöhen oder senken

O_2 -Verbrauch: Atmung von Fischen und anderen Wasserlebewesen

O_2 -Verbrauch: Zersetzung organischer Ablagerungen

Viel O_2

Wenig O_2

Wie bestimmt man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff?

Winkler Titration

Die Winkler-Titration, erstmals 1888 von Lajos Winkler beschrieben [1], ist die Methode der Wahl, wenn der Gehalt an gelöstem Sauerstoff im Labor analysiert wird. Diese iodometrische Titrationsmethode ist in mehreren Normen beschrieben, wie z.B. **ISO 5813**, **EN 25813** und **ASTM D888** zur Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in Wasser.

Die Winkler Titration wird für Bestimmungen eines Gehalts an gelöstem Sauerstoff von mehr als 0,2 mg/L empfohlen. Um Störungen zu beseitigen, müssen Modifikationen vorgenommen werden.

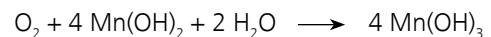
Störungen können durch oxidierbare organische Substanzen (z.B. Lignine, Huminsäuren) und Nitrite (bei Konzentrationen über 15 mg/L) verursacht werden. In diesen Fällen muss die Winkler-Titrationsmethode modifiziert werden. Das Alsterberg (Säure)-Verfahren entfernt alle vorhandenen Nitritstörungen und die Rideal-Stewart (Permanganat)-Modifikation sollte in Gegenwart von Eisen(II)-Ionen verwendet werden. Bei Vorhandensein von Schwebstoffen, die Iod adsorbieren oder mit Iod reagieren, führt die Titration zu falschen Ergebnissen. In diesem Fall wird eine Direktmessung empfohlen.

Der schwierigste Teil der Winkler-Methode besteht darin, die Veränderung des Gehalts an gelöstem Sauerstoff vom Zeitpunkt der Probenahme bis zur Analyse zu unterbinden.

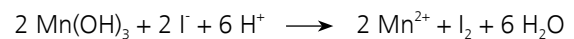
Zu diesem Zweck müssen spezielle Probenflaschen verwendet werden. Sie sind identisch mit den Behältern, die für die Bestimmung des biologischen Sauerstoffbedarfs (BSB) Anwendung finden. Diese Behälter haben eine spezielle Öffnung und einen Stopfen, der gut verschließt um jeglichen Sauerstoffeintrag aus der Atmosphäre zu unterbinden. Ferner muss die Probe konserviert werden, indem die Menge des gelösten Sauerstoffs direkt nach der Probenahme durch Zugabe von Mangan(II)- und Hydroxidionen im Überschuss fixiert wird. Dies führt zur Bildung von Mangan(III)-Hydroxid. Der Sauerstoff steht dadurch für chemische und biologische Reaktionen nicht mehr zur Verfügung. Wenn die Probe zusätzlich vor Licht und Temperaturschwankungen geschützt ist (Temperaturkonstanz zwischen 10-20 °C), kann sie bis zu 24 Stunden gelagert werden.

Kurz vor Beginn der Titration wird die Probe mit Schwefelsäure angesäuert, und das Mangan(III)-Hydroxid wird durch Iodid reduziert, wobei dieses zu Iod oxidiert wird. Das entstandene Iod wird mit Thiosulfatlösung titriert. Die Menge an O₂ korreliert mit dem erhaltenen Äquivalenzpunkt: ein Mol Sauerstoff (O₂) entspricht vier Mol Thiosulfat.

(1) Chemische Fixierung:



(2) Reduktion von Mangan(III)-hydroxid:



(3) Redox Titration:

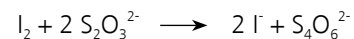


Abbildung 1. BSB-Flasche zur Probenahme ("Flasche für Biologischer Sauerstoff" von Mameaw.piti. CC BY-SA 4.0)

Metrohm White Paper



Die Redox-Titration kann entweder visuell mit Stärke als Indikator oder potentiometrisch mit einer Redox-Elektrode durchgeführt werden. Die zweite Option verbessert die Genauigkeit, Effizienz und Rückverfolgbarkeit. Um jedoch eine Genauigkeit von +/- 0,5 mg/L für die DO-Konzentration zu erreichen, ist eine reproduzierbare Durchführung aller Probenahme-, Vorbereitungs- und Titrationsschritte nötig. Dies erfordert eine gewisse Erfahrung.

Die Durchführung der Titration selbst dauert mehrere Minuten. Die Kosten für alle notwendigen Chemikalien (Fixierung, Reduktion und Titration) liegen bei etwa 40 Euro pro 100 Titrationen. Die Automatisierung der Titration ist ziemlich schwierig, da spezielle Gefäße verwendet werden, die erst kurz vor der Titration geöffnet werden dürfen. Daher ist ein hoher Probendurchsatz eine Herausforderung.

Direktmessung des gelösten Sauerstoffs

Für die In-situ-Sauerstoffbestimmung wird eine Direktmessung des gelösten Sauerstoffs durchgeführt. Dazu wird ein DO-Meter verwendet, das mit einem Sensor ausgestattet ist, der seine Eigenschaften in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration ändert. In der Vergangenheit wurden ausschließlich elektrochemische Sensoren verwendet. Heutzutage werden aufgrund ihrer einfachen Anwendung viel häufiger optische Sensoren verwendet. Da elektrochemische Sensoren immer noch weit verbreitet sind, wird deren Messprinzip für einen besseren Überblick kurz beschrieben.

Messung mit elektrochemischen Sensoren

Elektrochemische DO-Sensoren lassen sich nach ihren unterschiedlichen Ausgangssignalen in drei Hauptklassen einteilen: Stromtyp (galvanisch oder polarografisch), Leitfähigkeitstyp und potentiometrischer Typ. Der am weitesten

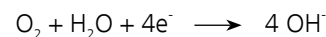
verbreitete elektrochemische Sensor in der Wasseranalyse ist der Clark-Sensor, der auf dem polarografischen Messprinzip basiert.

Entwickelt von Leland Clark im Jahr 1953 [2], enthalten Clark-Sensoren ein Kathoden-/Anoden-Paar (z.B. Platin-Kathode, Silber-Anode), eine Elektrolytlösung und eine gasdurchlässige Membran. Wenn eine Spannung an das Kathoden-/Anoden-Paar angelegt wird, werden O₂-Moleküle, die durch die gasdurchlässige Membran in die Elektrolytlösung gelangt sind, an der Kathode reduziert. Der erzeugte Strom steigt und bleibt konstant, solange neuer Sauerstoff durch die Membran diffundiert.

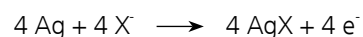
Der resultierende Strom ist proportional zur Sauerstoffdiffusion und damit zur Sauerstoffkonzentration in der Probe.

An der Kathode und Anode treten folgende Reaktionen auf:

(4) Reaktion an der Kathode



(5) Reaktion an der Anode



Dies bedeutet, dass der Elektrolyt verbraucht wird und häufig ersetzt werden muss. Zusätzlich muss das Kathoden-/Anoden-Paar regelmäßig gereinigt werden. Auch die Membran altert und ein regelmäßiger Austausch ist nötig. Die Häufigkeit der Wartung hängt vom Anwendungsfall ab, in den meisten Fällen ist jedoch mindestens eine Wartung pro Monat erforderlich.

Metrohm White Paper

Messung mit einem optischen Sensor

Gegenwärtig sind optische Sensoren für DO-Messungen bei In-situ-Bestimmungen von gelöstem Sauerstoff gut akzeptiert und werden bereits in der Norm **ISO 17289** als Methode der Wahl erwähnt. In anderen Normen (**EN ISO 5814, ASTM D6764**) werden noch elektrochemische Sensoren erwähnt. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass sich dies in Zukunft ändern wird.

Optische Sensoren basieren auf dem Prinzip der Lumineszenzlöschung. Die DO-empfindliche Membran enthält eine fluoreszierende Substanz, einen "Luminophor", der durch Absorption von Licht einer bestimmten Wellenlänge angeregt wird und nach einer bestimmten Zeitspanne Energie freisetzt, um in den Grundzustand zurückzukehren (Emission von Fluoreszenz).

Wenn gelöster Sauerstoff in der Probe vorhanden ist kollidiert der Sauerstoff mit dem angeregten Luminophor, wodurch der Übergang in den Grundzustand ohne Emission von Strahlung erfolgt. Der Gehalt an gelöstem Sauerstoff kann in Abhängigkeit von der Fluoreszenzintensität oder der Fluoreszenzlebensdauer bestimmt werden.

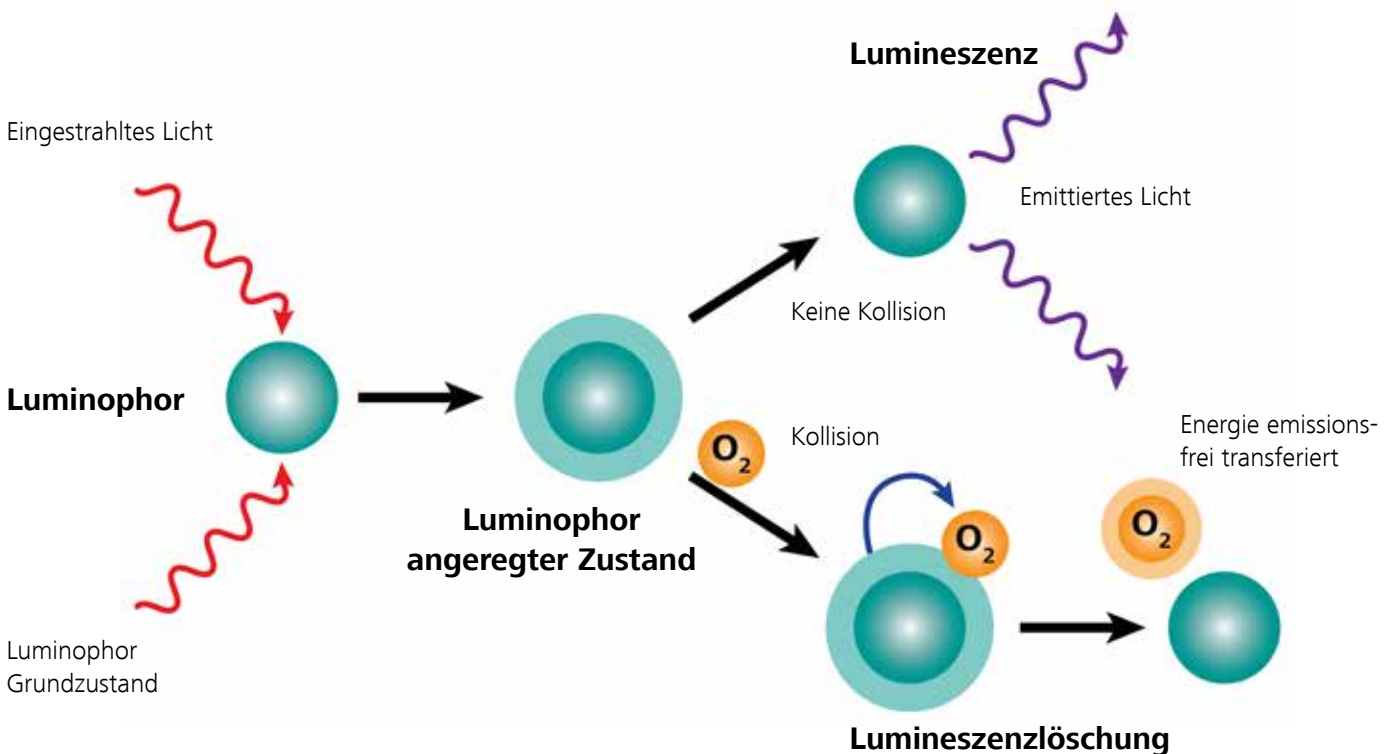
Zur Berechnung des Gehalts an gelöstem Sauerstoff wird die Stern-Volmer-Gleichung angewendet.

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{sv}[O_2]$$

I_0 und τ_0 stellen die Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzlebensdauer unter anaeroben Bedingungen dar. I und τ sind die Fluoreszenzintensität und Lebensdauer bei Anwesenheit von Sauerstoff. K_{sv} stellt die Stern-Volmer-Konstante dar und $[O_2]$ ist die Konzentration von gelöstem Sauerstoff.



Abbildung 2. Sensormembran mit eingebettetem Luminophor



Metrohm White Paper

Gegenwärtig messen moderne optische Sensoren die Phasenverschiebung von moduliertem Licht, die aus der Reaktion des fluoreszierenden Substrats mit Sauerstoff resultiert, da dieser Wert über einen langen Zeitraum stabil bleibt. Intensitätsmessungen werden durch Änderungen der Intensität der Anregungslichtquelle, Umgebungsstreuung und andere Matrixeffekte verfälscht und sind daher anfällig für erhöhte Variabilität und Drift. Außerdem erfordert die Alterung des Luminophors bei Intensitätsmessungen eine häufigere Kalibrierung. Aus diesem Grund wird die Intensität des Signals hauptsächlich dazu verwendet, die Leistung des Luminophors zu überwachen, um seine Qualität zu überprüfen.

Die Lumineszenz-Lebensdauer τ wird berechnet anhand der Phasenverschiebung φ einer festen Frequenz (f) einer modulierten Lichtwelle.

$$\tan \varphi = 2 \pi \times f \times \tau$$

Die Berechnung des Sauerstoffgehalts wird direkt vom Messgerät vorgenommen, und der Sauerstoffgehalt wird in der gewünschten Maßeinheit angezeigt. Einzelmessungen benötigen **weniger als eine Minute**, um einen stabilen Wert zu erreichen. Mit einigen Sensoren kann eine Ansprechzeit von unter 30 Sekunden erreicht werden.

Dieser Sensor benötigt wenig Wartung - nur die Kappe, die den Luminophor enthält, altert. Abhängig von der Benutzungshäufigkeit muss die Kappe ca. einmal jährlich ersetzt werden.

In **Tabelle 1** werden die Vor- und Nachteile der drei vorgestellten Methoden zusammengefasst.

Tabelle 1. Vergleich von Winkler-Titration und DO-Messung mit einem elektrochemischen oder optischen Sensor.

	Pro	Kontra
Winkler Titration ISO 5813 EN 25813 ASTM D888 EN ISO 5815-1 ISO 5815-2	<ul style="list-style-type: none"> Hohe Genauigkeit ($< \pm 0,5$ mg/L) 	<ul style="list-style-type: none"> Die Analysendauer beträgt mehrere Minuten Keine kontinuierliche oder In-situ-Messung möglich Probe muss ins Labor gebracht werden Verschiedene Chemikalien notwendig, Kosten ca. 40 Euro pro 100 Titrationsen Einfluss von Eisen, Nitrit, freiem Chlor, organischem Material Nachweisgrenze etwa 0,2 mg/L
Elektrochemischer Sensor EN ISO 5814 ASTM D6764 EN ISO 5815-1 ISO 5815-2	<ul style="list-style-type: none"> Geeignet für Messung niedriger Konzentrationen Kann für In-situ- oder kontinuierliche DO-Messungen verwendet werden Weitgehend akzeptierte Applikation 	<ul style="list-style-type: none"> Detektionsprozess verbraucht Sauerstoff Häufige Wartung: Austausch von Membran und Elektrolyt Die Polarisierung der Elektrode dauert bis zu 15 Minuten Leichte Beeinträchtigung durch Wasserqualität und elektromagnetische Interferenzen Einfluss von H_2S, SO_2, CO_2
Optischer Sensor ISO 17289	<ul style="list-style-type: none"> Wartungsarm Verbraucht keinen Sauerstoff Leicht zu reinigen Kann für In-situ- oder kontinuierliche DO-Messungen verwendet werden Hohe Genauigkeit: $< 0,15$ mg/L bei DO-Konzentrationen zwischen 0-20 mg/L Schnelle Reaktionszeit, die Analyse dauert < 1 Minute 	<ul style="list-style-type: none"> Empfindlich gegen Umgebungslicht Oberhalb einer DO-Konzentration von 20 mg/L sind Fehler bis zu 10% möglich

Metrohm White Paper

Die direkte Sauerstoffmessung hat einige bedeutende Vorteile. Die Messungen können In-situ und vor Ort durchgeführt werden. Im Vergleich zur Titration dauert eine DO-Messung etwa 10% der Zeit. Ferner kann das DO-Gerät auch von unerfahrenen Anwendern bedient werden. Da keine Chemikalien verwendet werden, entsteht auch kein Chemikalienabfall.

Optische Sensoren sind im Vergleich zu elektrochemischen Sensoren **robuster** und **wartungsärmer**. Elektrochemische Sensoren müssen häufig gewartet werden; der Elektrolyt und die Membran müssen regelmäßig ausgetauscht werden. Außerdem sind sie empfindlicher gegenüber Wasserverschmutzungen und elektromagnetischen Störungen. Zusätzlich können andere Gase wie H₂S, SO₂ oder CO₂ die Messergebnisse verfälschen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die optische DO-Messung **schneller, einfacher, kostengünstiger** und **ökologischer** ist als die DO-Messung mit elektrochemischen Sensoren oder die Titration von O₂ nach Winkler. Eine Titration wird nur empfohlen, wenn genaue Ergebnisse für DO-Konzentrationen von mehr als 20 mg/L erforderlich sind.

Referenzen

- [1] Winkler, L. Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. **1888**, 21, 2843–2855. <https://doi.org/10.1002/cber.188802102122>
- [2] Clark, L.; Wolf, R.; Granger, D.; Taylor, Z. Continuous recording of blood oxygen tensions by polarography. *J. Appl. Physiol.* **1953**, 6, 189–193. <https://doi.org/10.1152/jappl.1953.6.3.189>

Weitere Literatur

EN 25813: Water quality – Determination of dissolved oxygen – Iodometric method

ISO 5813: Water quality – Determination of dissolved oxygen – Iodometric method

EN ISO 5814: Water quality – Determination of dissolved oxygen – Electrochemical probe method

EN ISO 5815-1: Water quality – Determination of biochemical oxygen demand after n days (BOD_n) – Part 1: Dilution and seeding method with allylthiourea addition

ISO 5815-2: Water quality – Determination of biochemical oxygen demand after n days (BOD_n) – Part 2: Method for undiluted samples

ISO 17289: Water quality – Determination of dissolved oxygen – Optical sensor method

ASTM D888: Standard Test Methods for Dissolved Oxygen in Water

ASTM D6764: Standard Guide for Collection of Water Temperature, Dissolved-Oxygen Concentrations, Specific Electrical Conductance, and pH Data from Open Channels