

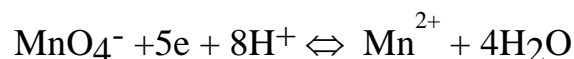
Методи визначення хімічного споживання кисню (ХСК)

Залежно від ступеня забруднення вода містить речовини, які окислюються сильними окислювачами (наприклад, перманганатом, дихроматом тощо). Кількість кисню, еквівалентна витратам окислювача на окислення забруднень, називається окислюваністю. Результати визначення окислюваності виражаються в міліграмах використаного кисню на 1 л води (мгО/л).

Проте не всі органічні речовини однаково беруть участь у реакції хімічного окислення, і при цьому можна виділити групи легкого, нормального та важкого окислення органічних речовин. Тому завжди є різниця між теоретично можливим і практично досягнутим значенням окислюваності. Деякі речовини, такі як піридин і його гомологи, бензол, толуол та парафіни, не окислюються зовсім.

Методи визначення ХСК дають результати, наближені до теоретичних значень. Проте наявність у пробі важкоокислюваних органічних речовин може занижувати результати. Водночас неорганічні відновники, які також споживають кисень, можуть давати завищені результати. Результати залежать від властивостей окислювача, його концентрації, температури, рН, тривалості окислення тощо.

Перманганатна окислюваність є мірою забруднення води органічними та неорганічними речовинами, що здатні окислюватися в умовах аналізу (перманганат калію в сірчаноокислому середовищі або кип'ятіння протягом 10 хвилин). Рівняння реакції:



Однак метод має обмежене застосування і рекомендується для аналізу природних вод з метою контролю вмісту легкоокислюваних речовин або аналізу розведених проб. Перманганатна окислюваність може давати некоректні результати при аналізі стічних вод, оскільки перманганат є

недостатньо сильним окислювачем, при кип'ятінні розчинів перманганат розкладається на діоксид марганцю (каталізатор) та кисень. Процес не прискорюється у випадку холостого досліда або розведених проб. Кількість діоксида залежить від умов та складу проби.

Перманганатну окислюваність не можна розглядати як міру теоретичного споживання кисню або загального вмісту органічних речовин у воді.

Дихроматна окислюваність характеризує вміст органічних забруднень і дає результат, що максимально наближається до теоретичного ХСК. Цей метод називають "хімічним споживанням кисню". В результаті окислення органічних речовин дихромат калію в кислому середовищі відновлюється за рівнянням:



Хімічне споживання кисню (ХСК)

Хімічне споживання кисню (ХСК) – це кількість кисню (або еквівалентна кількість окислювача в розрахунку на кисень) у мг/л, необхідна для повного окислення органічних речовин, що містяться у пробі води. Під час окислення вуглець, водень, сірка, фосфор та інші елементи, якщо вони присутні в органічних речовинах, перетворюються на CO_2 , H_2O , P_2O_5 , SO_3 , а азот – в амонійну сіль. Показник ХСК є одним із найважливіших індикаторів якості природних вод.

В англійській літературі для позначення ХСК використовуються три терміни: Total Oxygen Demand (TOD), Theoretical Oxygen Demand (ThOD), що відповідають теоретичному ХСК, та Chemical Oxygen Demand (COD), що збігається із значенням ХСК, визначеним методом дихроматного окислення.

Нормативи для ХСК стічних вод – 700 мгО/л (для дихроматної окислюваності).

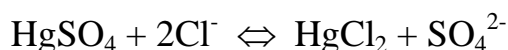
Окислення органічних речовин прискорюється та охоплює майже всі органічні сполуки у присутності каталізатора – сульфату срібла. Показник ХСК зазвичай становить 95–98% від теоретичного ХСК, втрати пояснюються

утворенням стійких до окислення продуктів розпаду (CO, CH₄). У деяких випадках органічні азотовмісні сполуки можуть утворювати N₂ замість NH₃, що також впливає на результат.

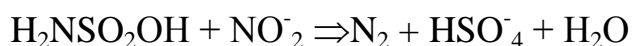
Похибки при визначенні ХСК

Хлориди, нітрити, сірководень та двовалентне залізо можуть впливати на результати визначення ХСК. Усі зазначені сполуки, за їх присутності в пробі, визначають індивідуально, і результат аналізу зменшують на величину споживання кисню цими сполуками.

Але, можна внести до проби реагенти, що усувають їхній внесок. Хлориди, які окислюються до елементарного хлору, нейтралізуються за допомогою сульфату ртуті (II). Нітрити видаляють за допомогою сульфамінової кислоти, яка перетворює нітрит-іони на азот, а її надлишок переходить у сульфат амонію.



Для усунення впливу NO₂⁻ в колбу вносять по 10 мг сульфамінової кислоти на 3 мг NO₂⁻. При кип'ятінні розчину нітрит-іони видаляються у вигляді азоту, а надлишок сульфамінової кислоти переходить в сульфат амонію:



? Який метод визначення вмісту хлорид іонів ви можете запропонувати, якщо ГДК хлорид іонів у питній воді 350 мг/л.

? Який метод визначення вмісту заліза (II) ви можете запропонувати, якщо в підземних водах його вміст знаходиться на рівні 0,5 мг/л.

Методи визначення ХСК

? Поясніть різницю між арбітражним та прискореним методами

Арбітражний – кип'ятіння (2 години) зі зворотнім холодильником у середовищі концентрованої сітчаної кислоти.

Прискорений – використовують для рутинного аналізу — підвищують вміст H_2SO_4 та використовують само розігрів.

? Як можуть відрізнитись результати, що отримані за арбітражним та прискореним методами

В останньому варіанті результати дещо нижчі, але добре відтворюються. Вони більше різняться, якщо в пробі багато поліароматичних ВВ, гетероциклів.

Методика прискореного визначення ХСК

Перед визначенням ХСК в пробі оцінюють вміст хлорид-іонів та заліза (II). Вміст хлоридів в аналізованих пробах води встановлювали методом осаджувального титрування. У якості титранта використовували розчин 0.10 моль/л $AgNO_3$, як індикатор – сіль K_2CrO_4 . Для проб з великим вмістом заліза (II) (яким?) його концентрацію встановлюють методом комплексонометричного титрування: спочатку визначають концентрацію Fe(III) у пробах води за розчином 0.10 моль/л ЕДТА при рН 1.0–1.5 у присутності індикатора сульфосаліцилової кислоти. Для визначення вмісту Fe(II) у тих же пробах до відтитрованого розчину додають 0.1 г сухої солі $K_2S_2O_8$ (переведення Fe(II) у Fe(III)) і продовжують титрування. Малі вмісти Fe(II) у пробах води встановлюють фотометрично з ортофенантроліном. Світлопоглинання розчинів вимірюють на фотоколориметрі КФК-3.

Визначення ХСК за прискореною методикою проводять наступним чином: у конічну колбу місткістю 250 мл послідовно вносять 5 мл проби супутно-пластової води (розведеної у 10 разів); 5 мл розчину $K_2Cr_2O_7$ з молярною концентрацією еквівалента 0.25 моль/л; висипають розраховану

наважку HgSO_4 та 0.4 г Ag_2SO_4 ; приливають при перемішуванні 15 мл концентрованої сірчаної кислоти та після охолодження розчину до кімнатної температури приливали 100 мл дистильованої води. Залишок $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, що не вступив у реакцію, відтитрують розчином FeSO_4 (стандартизацію розчину проводять щоденно), фіксуючи КТТ візуально з *N*-фенілантраніловою кислотою в якості індикатора або потенціометрично. Для титрування застосовують мікробюретку місткістю 5 мл. Паралельно проводять холостий дослід, використовуючи замість досліджуваної проби дистильовану воду.

Значення ХСК ($\text{мгО}\cdot\text{л}^{-1}$) розраховують за формулою:

$$\text{ХПК} = \frac{(V(\text{Fe}^{2+})_{\text{хол}} - V(\text{Fe}^{2+})) \cdot c(\text{Fe}^{2+}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{O}) \cdot 1000}{V_{\text{проби}}},$$

де $V(\text{Fe}^{2+})_{\text{хол}}$ та $V(\text{Fe}^{2+})$ – об'єми розчину FeSO_4 , що витрачено на титрування надлишку $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в холостому досліді та у пробі води; $M(\frac{1}{2}\text{O})$ – молярна маса еквівалента кисню (8 г/моль).

Розведення проб

Дуже забруднені води з високим значенням ХСК (≥ 200 мгО/л) розводять таким чином, щоб на окиснення витрачалося не більше 50% дихромату калію. Проби перед розведенням перемішують.

Необхідна умова до розведення вихідної проби:

$$V(\text{Fe}^{2+})_{\text{хол}} - V(\text{Fe}^{2+}) > 1 \text{ мл};$$

При визначенні ХСК в діапазоні 5 – 100 мгО/л використовують біхромат калію з молярною концентрацією 0,004 моль/л та розчин Fe^{2+} – 0,025 моль/л. При визначенні ХСК в діапазоні 100-1000 мгО/л – 0,0417 моль/л та 0,25 моль/л відповідно.

Виконання експериментальної роботи

Приготування та стандартизація розчину $FeSO_4$ з молярною

концентрацією 0.25 моль/л ($V = 0.5$ л)

Розрахувати наважку солі Мора - $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ($M_r = 392,14$ г/моль) для приготування 500 мл розчину титранту.

Взяти наважку солі Мора (які ваги доречно використати?). Розчиняють наважку в невеликій кількості дистильованої води, перемішують, додають 10 мл концентрованої сірчаної кислоти та доводять об'єм в колбі до мітки дистильованою водою.

Точну концентрацію розчину $FeSO_4$ встановлюють окислювально-відновним титруванням на початку кожного робочого дня. У конічну колбу для титрування місткістю 250 мл піпеткою відбирають 25 мл розчину $K_2Cr_2O_7$ з молярною концентрацією еквіваленту 0,2500 моль/л, додають 100 мл дистильованої води, 2 мл сірчаної кислоти з молярною концентрацією 6 моль/л і дають розчину охолонути. Потім додають 5-10 крапель розчину N-фенілантранілової кислоти і титрують розчином $FeSO_4$ до зміни забарвлення розчину від червоно-коричневого до смарагдово-зеленого.

Результати титрування

$V(Cr_2O_7^{2-})$, мл	$c(1/6 Cr_2O_7^{2-})$, моль/л	$V(Fe^{2+})$, мл	$c(Fe^{2+})$, моль/л	$c(Fe^{2+})$, моль/л
5.0	0.2500	4.85		
		4.80		
		4.90		
		4.85		

$$t_{0.95, 3} = 3.18$$

Приготування розчину дихромату калію з молярною концентрацією еквівалента 0,25 моль/л

Розрахуйте масу наважки, що необхідна для приготування 250 мл розчину $K_2Cr_2O_7$ з молярною концентрацією еквівалента 0,25 моль/л:

Яка молярна концентрація такого розчину? Які ваги доречно використати?
Чи необхідно попередньо висушити реактив?

Визначення вмісту хлорид-іонів у пробі

У термостійку конічну колбу місткістю 250 мл піпеткою вводять 10 мл проби розведеної у 10 разів. Індикаторним папером перевіряють рН розчину. Якщо рН проби виходить за межі діапазону 5,0-9,5, додають азотну кислоту або гідроксид натрію. Після вирівнювання рН до розчину додають 1 мл розчину індикатора хромату калію з масовою часткою 10%. Бюретку місткістю 25 мл заповнюють 0,1040 моль/л розчином $AgNO_3$. Титрування проводять до появи червоно-коричневого забарвлення. Обов'язково проводять титрування холостого досліда.

Масову концентрацію хлоридів (мг/л) визначають за такою формулою:

$$c(Cl^-) = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c(Ag^+) \cdot M(Cl) \cdot 1000}{V_{\text{пробы}}},$$

де V_1 – об'єм розчину $AgNO_3$, що витрачено на титрування проби води, мл;

V_2 - об'єм розчину $AgNO_3$, що витрачено на титрування холостої проби, мл

Результати титрування:

V_1 , мл	V_2 , мл	$c(AgNO_3)$, моль/л	$c(Cl^-)$, мг/л	$c^0(Cl^-)$, г/л
16.10	0.90	0.0104	5612	56.16
16.15	0.90		5630	
16.15	0.95		5612	

$$t_{0.95, 2} = 4.3$$

Розрахувати добавку сульфату ртуті(II) для усунення заважаючого впливу хлорид іонів ($M_r(\text{HgSO}_4) = 360 \text{ г/моль}$):

Якщо не маскувати хлорид-іони, то який внесок вони дають у результат визначення ХСК?

Визначення вмісту заліза (II) з о-фенантроліном

Досліджувану воду ретельно перемішують і відбирають піпеткою 25 мл мірну колбу місткістю 50 мл. Якщо при відборі проби вода була підкислена, її нейтралізують розчином аміаку з масовою часткою 25% до рН 4-5, перевіряють рН за допомогою універсального індикаторного паперу, на яку наносять невелику краплю скляною паличкою. Потім до проби додають 2 мл ацетатного буферного розчину з рН $\approx 3.5 - 4.0$ і 1 мл розчину о-фенантроліну з масовою часткою 0,1%. Після додавання кожного реактиву розчин перемішують, потім об'єм доводять до 50 мл дистильованою водою, ретельно перемішують і залишають на 15-20 хв для повного розвитку забарвлення.

Для побудови градуювального графіка мірні колби місткістю 50 мл вносять 0.0; 1.0; 2.0; 4.0; 8.0 мл розчину заліза(II) з масовою концентрацією 5,6 мг/л, додають 5 мл ацетатного буферного розчину, 1 мл розчину о-фенантроліну і доводять до мітки дистильованою водою. Ретельно перемішують.

Забарвлені розчини фотометрують при довжині хвилі $\lambda = 525 \text{ нм}$ у кюветах з товщиною оптичного шару 2 см по відношенню холостого розчину.

Результати наведено у таблиці:

№	V(Fe ²⁺), мл	c ⁰ (Fe ²⁺)	c(Fe ²⁺), мг/л	A	c(Fe ²⁺) в пробі, мг/л
1	0.0	5.6 мг/л		-	
2	1.0			0.124	
3	2.0			0.245	
4	4.0			0.501	
5	8.0			0.999	
6	проба	-	-	0.924	

Розрахуйте внесок фонів заліза в значення ХСК.

Висновок:

Результати визначення ХСК у пробах супутнопластової води

Використовували потенціометричний метод індикації КТТ (дані поблизу КТТ):

Холостий дослід		V(Fe ²⁺), мл	Проба води		V(Fe ²⁺), мл
V(Fe ²⁺), мл	ЕРС, мВ	КТТ	V(Fe ²⁺), мл	ЕРС, мВ	КТТ
4,65	2271		3,45	1150	
4,70	2267		3,50	1142	
4,75	2234		3,55	1113	
4,80	2148		3,60	1095	
4,85	1009		3,65	500	
4,90	1000		3,70	498	
4,95	1002		3,75	497	

Побудуйте диференційні криві титрування 1 порядку та визначте об'єми титранту у КТТ, розрахуйте ХСК у пробі води.