

Белорусский государственный университет
Химический факультет
Кафедра радиационной химии и химико-фармацевтических технологий

Методические указания к лабораторной работе

**Сравнение методов определения химического
потребления кислорода в воде**

Окисляемость, или химическое потребление кислорода (ХПК)

Одним из наиболее существенных обобщенных показателей качества воды является окисляемость ее компонентов. Окисляемость характеризует полноту возможного изъятия растворенного в воде кислорода в ходе процессов окисления примесей воды. Первоначально оценку окисляемости проводили на основании "биохимического потребления кислорода" (БПК). Однако присутствующие в воде органические соединения могут претерпевать не только аэробное биохимическое окисление в результате жизнедеятельности бактерий, используемое при определении БПК. При наличии в пробе воды сильных окислителей и соответствующих условий протекают химические реакции окисления органических веществ, причем характеристикой процесса химического окисления, а также мерой содержания в пробе органических веществ является потребление в реакции кислорода, химически связанного в окислителях. Более 100 лет назад в практику контроля качества вод с целью замены чрезвычайно длительного определения БПК (до 20–80 суток) был введен показатель "химическое потребление кислорода" (ХПК), задача которого заключается в экспрессной надежной оценке окисляемости. Являясь интегральным (суммарным) показателем, ХПК в настоящее время считается одним из наиболее информативных показателей антропогенного загрязнения вод. Этот показатель, в том или ином варианте, используется повсеместно при контроле качества природных вод, исследовании сточных вод и др. Результаты определения окисляемости выражаются в миллиграммах потребленного кислорода на 1 дм³ воды (мгО/дм³).

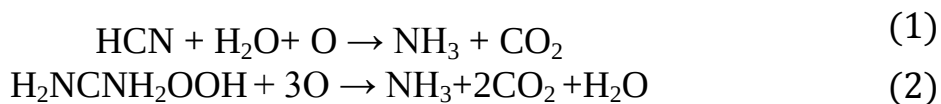
Международному стандарту ISO 15705:2002 Water quality – Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) – Small-scale sealed-tube method (Качество воды. Определение индекса химического потребления кислорода. Маломасштабный метод герметичных пробирок) соответствует межгосударственный стандарт ГОСТ 31859-2012 ВОДА. Метод определения химического потребления кислорода (Water. Method for determination of chemical oxygen demand), который введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2014 года Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии и в качестве государственного стандарта Республики Беларусь с 1 февраля 2015 г. Постановлением Госстандарта Республики Беларусь.

Стандартное определение: химическое потребление кислорода; ХПК – это количество кислорода, потребляемое при химическом окислении содержащихся в воде органических и неорганических веществ под действием различных окислителей.

Однако не все органические вещества в равной степени участвуют в реакции химического окисления. Так же, как и при биохимическом окислении, при химическом окислении можно выделить группы легко, нормально и тяжело окисляющихся органических веществ. Поэтому всегда существует разница между теоретически возможным и практически достигаемым значениями ХПК.

Теоретическим значением ХПК ($\text{ХПК}_{\text{теор}}$) называют количество кислорода (или окислителя в пересчете на кислород) в мг/л, необходимое для полного окисления содержащихся в пробе органических веществ, т.е. всех способных окисляться элементов из состава органического соединения. При таком окислении углерод теоретически количественно окисляется до CO_2 , а сера и фосфор (если они присутствуют в соединении) – до SO_3 и P_2O_5 . Азот превращается в аммонийную соль; кислород, входивший в состав окисляемых органических молекул, является «строительным материалом» для образующихся продуктов окисления, а водород переходит в структуру H_2O или аммонийной соли.

Например, при окислении синильной кислоты и гликоколя протекают реакции:



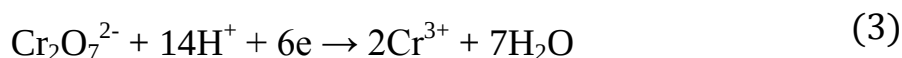
Практически используемые методы определения ХПК дают результаты, близкие к $\text{ХПК}_{\text{теор}}$, но всегда отклоняющиеся в ту или иную сторону. При наличии трудно окисляющихся органических веществ их окисление за время реакции проходит неполностью, и это приводит к занижению результата. В то же время, при наличии в пробе неорганических восстановителей, также потребляющих кислород на собственное окисление, результат получается завышенный. Совместное действие обоих факторов и вызывает отклонение реального ХПК от $\text{ХПК}_{\text{теор}}$.

Таким образом, окисляемость, или ХПК, характеризует общее количество содержащихся в воде восстановителей (органических и неорганических), реагирующих с сильными окислителями. В качестве таких окислителей обычно используют бихромат- и перманганат-анионы, и соответственно называются основные методы определения ХПК – бихроматный и перманганатный. Следует отметить, что результаты определения окисляемости одной и той же воды с помощью разных окислителей обычно неоднозначны из-за

неодинаковой степени окисления веществ, присутствующих в воде. Результаты зависят также от свойств окислителя, его концентрации, температуры, pH, продолжительности окисления и др. Получаемые результаты сопоставимы только в том случае, когда точно соблюдены все условия проведения анализа.

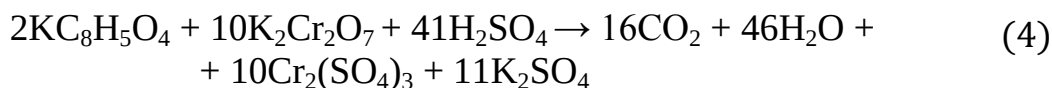
Бихроматная окисляемость позволяет получить значение ХПК, наиболее приближенное к $\text{ХПК}_{\text{теор}}$, т.е. наиболее полное окисление достигается бихроматом калия. Поэтому определение бихроматной окисляемости является основным методом определения ХПК. Именно бихроматную окисляемость часто называют «химическим потреблением кислорода». В условиях этого метода большинство органических соединений окисляется на 95% и более, однако окисляются не все соединения (толуол, бензол, пиридин, парафин и др. практически не окисляются). Катализатором окисления является сульфат серебра, который добавляется в аналитическую рецептуру для ускорения реакции и повышения полноты окисления органических веществ. Избыток бихромата оттитровывается раствором соли Мора. Реакцию проводят в жестких условиях – в 50%-ной (18 н, разбавление 1:1) серной кислоте при кипячении. Содержание неорганических восстановителей в пробе определяют отдельно специальными методами и вычитают из ХПК пробы.

Бихромат при этом восстанавливается согласно уравнению:



В таких условиях получаемый результат обычно составляет 95–98% от $\text{ХПК}_{\text{теор}}$.

На примере окисления фталата калия бихроматом реакцию можно записать следующим образом:



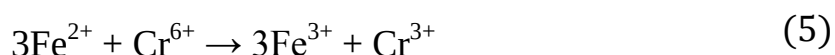
Из уравнения реакции следует, что на окисление 2 молекул фталата калия расходуется 16 молекул кислорода, связанного в бихромате. В весовом отношении $\text{ХПК}_{\text{теор}}$ для 1 мг фталата калия составляет 1,175 мгО.

Значения $\text{ХПК}_{\text{теор}}$ (в мг кислорода на 1 мг вещества) для разных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения ХПК_{теор} для разных соединений

Соединение	ХПК _{теор} , мгО/ дм ³
Щавелевая кислота	0,18
Синильная кислота	0,59
Глюкоза	1,07
Уксусная кислота	1,07
Сахароза	1,12
Масляная кислота	1,82
Этанол	2,09
Додецилбензоат натрия	2,34
Фенол	2,38
Бутанол	2,59

Бихроматная окисляемость определяется методом титрования. Соответствующие методики, с незначительными различиями, регламентированы как отечественными руководящими документами, так и международным стандартом ISO 6060. Согласно методу титрования, избыток бихромата калия после операции окисления (уравнение реакции см. выше) оттитровывают солью Мора в присутствии индикатора, в качестве которого обычно используется ферроин – комплекс 1,10-фенантролина с сульфатом железа (II) (в качестве индикатора может быть также использована N-фенилантраниловая кислота). При этом катион Fe^{2+} в титранте реагирует с катионом хрома:

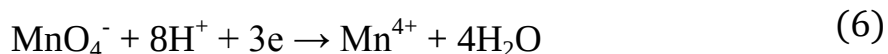


Индикатор образует интенсивно окрашенное соединение с Fe^{2+} , и бесцветное – с Fe^{3+} . По этой причине, когда восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} завершено, Fe^{2+} реагирует с индикатором с образованием ферроинового комплекса. При этом окраска раствора отчетливо изменяется от синевато-зеленой до красно-коричневой, что указывает момент окончания титрования. Момент окончания титрования может быть установлен также потенциометрически.

Для определения ХПК, наряду с окислением бихроматом, проводят также окисление перманганатом. Соответствующий показатель называется перманганатной окисляемостью (за рубежом также используют термин «перманганатный индекс»). Перманганатная окисляемость является мерой загрязнения воды окисляемыми органическими и неорганическими

веществами, способными к окислению в условиях анализа, и такими условиями являются окисление 0,01 ммоль экв/дм³. раствором перманганата калия в сернокислой среде или кипячение в течении 10 мин.

Уравнение реакции при окислении пробы перманганатом можно записать следующим образом:



Для определения перманганатной окисляемости используется более простой метод, чем для бихроматной окисляемости, однако он имеет ограниченное применение. Так, определение перманганатной окисляемости может быть рекомендовано (и широко используется) лишь при анализе природных вод для контроля за динамикой содержания легкоокисляющихся веществ природного происхождения (например, гуминовых кислот). И это понятно, т.к. «жестко» окисляющиеся органические загрязнители, часто присутствующие в сточных водах, в природной воде практически не встречаются.

Перманганатная окисляемость может давать некорректные результаты при анализе сточных вод по следующим причинам:

перманганат – недостаточно сильный окислитель, поэтому окисление многих веществ проходит неполно или совсем не проходит;

при кипячении растворов, содержащих перманганат, последний разлагается до диоксида марганца и кислорода (как в кислой, так и в щелочной средах). Выпадающий диоксид марганца каталитически ускоряет процесс, однако в холостой пробе или относительно чистой воде этого не происходит. Процесс осложняется тем, что количество выпадающего диоксида марганца зависит от условий и состава анализируемой пробы.

Как уже отмечалось, в природных водах содержание трудно окисляющихся органических веществ обычно крайне мало, и результаты, получаемые при анализе природных вод бихроматным и перманганатным методами, практически достаточно близки.

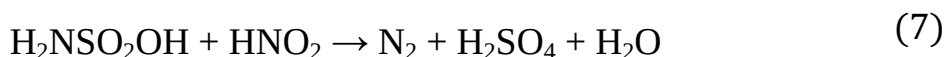
Перманганатную окисляемость используют для оценки качества питьевой, водопроводной воды, природной воды источников водоснабжения и др. Ее определение предусмотрено ГОСТом 2761 при обследовании источников хозяйственно-питьевого водоснабжения. Более загрязненные поверхностные и сточные воды также, с известным приближением, можно анализировать этим методом, однако их необходимо разбавлять. Перманганатную окисляемость нельзя рассматривать как меру теоретического потребления кислорода или общего содержания органических веществ в воде, т.к. ряд органических соединений в условиях этого метода окисляются лишь частично.

Таким образом, для характеристики ХПК как показателя химической активности пробы, традиционно используются методы «мокрой» химии. Тем не менее ХПК определяют также и «сухими» приборными методами. Например, методами сжигания органических веществ пробы в токе кислорода или CO_2 . Эти методы также позволяют получить результаты, близкие $\text{ХПК}_{\text{теор}}$, однако требуют приборного оснащения, а приборы – соответствующего обслуживания, поверки и т.п.

Стоит отметить, что анализ питьевых, природных вод и вод с низким содержанием ХПК (менее 30 мг/дм^3) рекомендуют проводить на фотометрическом анализаторе ХПК, так как этот метод позволяет получить более точные значения низких значений ХПК по сравнению с традиционным титриметрическим методом.

Мешающее влияние при определении ХПК оказывают, в первую очередь, хлорид-анионы, как правило, содержащиеся в природных и, особенно, в сточных водах. Хлориды окисляются в условиях анализа до элементарного хлора, поэтому при содержании в пробе в концентрации свыше 300 мг/дм^3 их влияние устраняется (или минимизируется) путем добавления сульфата ртути (II) в количестве $22,2 \text{ мг HgSO}_4$ на 1 мг Cl^- . Образующийся малодиссоциированный хлорид ртути (II) устойчив в присутствии большой концентрации серной кислоты и бихромата.

Определению также мешают нитриты, часто присутствующие в водах, прошедших биохимическую очистку. Для их устранения в пробу вводят по 10 мг сульфаминовой кислоты на 3 мг NO_2^- . При кипячении раствора нитрит-анионы удаляются в виде азота, а избыток сульфаминовой кислоты переходит в сульфат аммония:



Помимо хлоридов и нитритов, определению мешают сульфиды, сероводород и железо (2). Все указанные соединения, при их присутствии в пробе, могут быть определены индивидуально, и результат анализа на окисляемость в таком случае уменьшают на величину потребления кислорода этими соединениями. В частности, $1 \text{ мг H}_2\text{S}$ соответствует $0,47 \text{ мгO}$, 1 мг NO_2^- – $0,35 \text{ мгO}$, 1 мг Fe^{2+} – $0,14 \text{ мгO}$.

Показатель ХПК по международной терминологии (англ.) называется «Chemical oxygen demand» (COD). При этом имеется в виду исключительно бихроматная окисляемость.

Нормативы на ХПК в воде водоемов: для питьевой воды – 5,0 мгО/дм³ (для перманганатной окисляемости), ХПН – 15 мгО/дм³; КБН – 30 мгО/дм³ (для бихроматной окисляемости).

Для оценки загрязненности сточных вод органическими веществами используют обычно бихроматную окисляемость.

Нормативы ПДК по ХПК для водоемов и водотоков в местах хозяйственно-питьевого водопользования составляют не более 15 мгО₂/дм³, в местах коммунально-бытового водопользования не более 30 мгО₂/дм³.

Концентрация органических веществ, определенная по величине химического потребления кислорода (ХПК), является одним из показателей состояния поверхностных вод в районе расположения АЭС. Данный анализ проводят согласно регламенту комплексного экологического мониторинга не реже 5 раз в год. Значения ХПК поверхностных вод в зоне наблюдения БелАЭС в течение 2016 года составило от 13,8 до 46,7 мгО₂/дм³

Цель работы – сравнить традиционный титриметрический метод определения ХПК с фотометрическим экспресс методом и сделать соответствующие выводы.

Порядок выполнения работы

1. Оборудование и реактивы

Спектрофотометр Huch-Lange dr6000, термостат Huch drb200, электроплитки, штативы, круглодонные колбы на 500 см³, плоскодонные колбы на 500 см³, обратные холодильники, химические стаканы, бихромат калия, соль мора, бифталат калия, 1,10-фенантролин(C₁₂H₈N₂), раствор серной кислоты (ρ=1,84 г/см³), реактив LCI 400 (производитель Huch-Lange).

2. Приготовление необходимых растворов

1. *0,25 н стандартный раствор бихромата калия.* Навеску 6,129 г бихромата калия, предварительно высушенного в течение 2 часов при температуре 105°C, растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 0,5 дм³ в мерной колбе.

2. *Рабочий раствор соли Мора.* Растворяют 49 г соли Мора в дистиллированной воде, прибавить 20 см³ концентрированной серной кислоты и разбавляют раствор дистиллированной водой до 0,5 дм³.

3. *Индикаторный раствор ферроина.* Навески 1,485г 1,10-фенантролина и 0,695г FeSO₄·7H₂O растворяют в 100 см³ дистиллированной воды.

4. *Стандартный раствор бифталата калия* с концентрацией 2,0824 ммоль/дм³, ХПК которого соответствует 500 мгО/дм³. Навеску 0,4253г

бифталата калия растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 1 дм³ в мерной колбе.

5. *Установка титра раствора соли Мора по стандартному раствору бихромата калия.* Для этого отбирают 25 см³ стандартного раствора бихромата калия, разбавляют его дистиллированной водой до 250 см³, приливают 20 см³ концентрированной серной кислоты и дают остыть до комнатной температуры. Затем прибавляют 3–4 капли раствора ферроина и титруют раствором соли Мора. По результатам титрования рассчитывают титр рабочего раствора соли Мора.

3.Определение ХПК воды титриметрическим методом

Отбирают для анализа 20 см³ стандартного раствора бифталата калия, разбавляют до 50 см³ дистиллированной водой и переносят в круглодонную колбу. Прибавляют 1 г молибдатата аммония, 5 см³ концентрированной серной кислоты, перемешивают до растворения, затем вливают 25 см³ стандартного раствора бихромата калия и, очень осторожно, малыми порциями вливают 70 см³ серной кислоты, вносят в колбу центры кипения, присоединяют обратный холодильник и нагревают до слабого кипения, которое поддерживают 2 часа. Затем выключают, убирают плитку, обмывают стенки обратного холодильника 25 см³ дистиллированной воды, заливая ее через верх холодильника, не разбирая систему. Затем количественно переносят содержимое круглодонной колбы в коническую колбу емкостью 500 см³. Раствор охлаждают и оттитровывают избыток бихромата раствором соли Мора. Индикатор ферроин (3–4 капли) рекомендуется добавлять в середине титрования.

Параллельно проводят контрольный опыт: для этого берут 50 см³ дистиллированной воды и проводят ее через все ступени анализа, как и исследуемую воду.

ХПК, выраженное числом мг кислорода на 1 дм³ воды, вычисляют по формуле:

$$\text{ХПК} = ((A - B) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000) / V$$

Где А и В – объемы раствора соли Мора, израсходованного на титрование в холостом опыте и при анализе пробы соответственно, см³;

N – нормальность титрованного раствора соли Мора, г-экв/ дм³;

V – объем анализируемой пробы воды, см³.

4. Определение ХПК экспресс методом

Для определения ХПК данным методом используют готовый реактив LCI 400 (производитель Huch-Lange). В состав реактива входит серноокислый

раствор бихромата калия, сульфат серебра в качестве катализатора, и сульфат ртути для связывания хлоридов.

Две ампулы с реагентом интенсивно встряхивают, после чего в них вводят 2 см³ раствора стандарта и 2 см³ дистиллированной воды. Ампулы повторно интенсивно встряхивают и помещают в предварительно разогретый до 148°C термостат на 2 часа.

Через 2 часа ампулы охлаждают в термостате до 60°C, после чего опять встряхивают и оставляют остыть до комнатной температуры. Производят измерения на спектрофотометре исследуемой пробы и контрольного образца, для чего выбирают программу «анализ по штрих коду» и помещают ампулы в соответствующее отделение.

После выполнения обоих экспериментов сравнивают полученные значения с ХПК стандарта и делают выводы.

Вопросы и задания для контроля усвоения знаний

1. Какие соединения мешают определению ХПК бихроматным методом? Приведите соответствующие реакции и предложите способы минимизирования их влияния.
2. Какое вещество используют в качестве стандарта при определении ХПК? Чему равно его значение ХПК?
3. В формате эссе (1–2 стр), опираясь на экспериментальные данные и обзор литературы, сравните существующие методы определения ХПК и дайте оценку каждому из них.

Литература

1. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод/ Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
2. Муравьев А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами / А.Г. Муравьев. – Спб.: Крисмас, 2004. – 248 с.
3. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам/ Г.С. Фомин. – М.: "Протектор", 2010. – 1008 с.
4. Вода. Метод определения химического потребления кислорода: ГОСТ 31859-2012. – Введ. 01.01. 2014 Москва: Межгос. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Стандартинформ, 2014. – 7 с.