

Практическая работа № 8. Определение теоретического значения химического потребления кислорода (ХПК) модельной воды при ее загрязнении.

Цель работы: ознакомление с показателем химическое потребление кислорода (ХПК) для природных и сточных вод, значением и методом определения $XPK_{теор}$, расчет величины теоретического значения ХПК модельной воды.

Присутствующие в воде органические соединения могут претерпевать не только аэробное биохимическое окисление в результате жизнедеятельности бактерий, а также и химическое окисление при наличии в пробе воды сильных окислителей и соответствующих условий. Характеристикой процесса химического окисления, а также мерой содержания в пробе органических веществ является потребление в реакции кислорода, химически связанного в окислителях.

Показатель, характеризующий суммарное содержание в воде органических веществ по количеству израсходованного на окисление химически связанного кислорода, называется химическим потреблением кислорода (ХПК). 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 л воды (мгО/л). 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 $XPK_{теор}$ 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. Практически используемые методы

определения ХПК дают результаты, близкие к ХПКтеор, но всегда отклоняющиеся в ту или иную сторону. При наличии трудно окисляющихся органических веществ их окисление за время реакции проходит не полностью, 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 ХПКтеор. 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 калия, 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, рН, 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 ХПКтеор, 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).

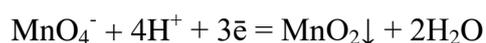
Катализатором окисления является сульфат серебра, который добавляется в аналитическую рецептуру для ускорения реакции и повышения полноты окисления органических веществ. Реакцию проводят в жестких условиях – в 50 % (18 н, разбавление 1:1) серной кислоте при кипячении. Содержание неорганических восстановителей в пробе определяют отдельно специальными методами и вычитают из ХПК пробы. В таких условиях получаемый результат обычно составляет 95 – 98 % от ХПКтеор. Значения ХПКтеор (в мг кислорода на 1 мг вещества) для разных соединений приведены в таблице.

Соединение	ХПКтеор, мгО/л	Соединение	ХПКтеор, мгО/л
Щавелевая кислота	0.18	Масляная кислота	1.82
Синильная кислота	0.59	Этанол	2.09
Гликоколь	0.64	Додецилбензоат	2.34

		натрия	
Глюкоза	1.07	Фенол	2.38
Уксусная кислота	1.07	Бутанол	2.59
Сахароза	1.12		

Бихроматная окисляемость определяется методом титрования. Согласно методу титрования, избыток бихромата калия после операции окисления оттитровывают солью Мора в присутствии индикатора, в качестве которого обычно используется ферроин (комплекс 1,10-фенантролина с сульфатом железа (II)) или N-фенилантрапиновая кислота. Индикатор образует интенсивно окрашенное соединение с Fe^{2+} , и бесцветное – с Fe^{3+} . По этой причине, когда избыток бихромата оттитрован, Fe^{2+} реагирует с индикатором с образованием ферроинового комплекса. При этом окраска раствора изменяется от синеватозеленой 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. Перманганатная окисляемость является мерой загрязнения воды окисляемыми органическими и неорганическими веществами, способными к окислению в условиях анализа, и такими условиями являются окисление 0.01 н раствором перманганата калия в сернокислой среде при кипячении в течении 10 мин. При окислении пробы перманганатом идет следующая реакция:



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 является единственным показателем ХПК, регламентирующим качество питьевой воды согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 (норматив составляет 5.0 мгО/л).

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

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

2) 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.

Мешающее влияние при определении ХПК оказывают, в первую очередь, хлорид-анионы, как правило, содержащиеся в природных и, особенно, в сточных водах. Помимо хлоридов и нитритов, определению мешают сульфиды, сероводород и железо (II).

Задача 1. Определение ХПК модельной воды.

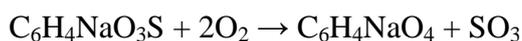
Пример вычислений.

Рассчитайте ХПК сточной воды, состав которой приведен ниже

Сульфанол	сульфат натрия	нитратный иона	фенол	хлорид натрия
160	60	50	11	360

Решение

Составим уравнение горения каждого вещества и определим необходимое количество кислорода для сжигания веществ:

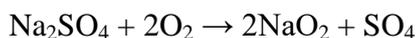


Молярная масса ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NaO}_3\text{S}$) равна **179 г/моль**.

Для **179 г** $\text{C}_6\text{H}_4\text{NaO}_3\text{S}$ требуется 64 г O_2



$$x_2 = 160 \cdot 64 / 179 = 57 \text{ г}$$

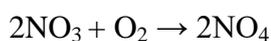


– Молярная масса (Na_2SO_4) равна **142 г/моль**.

Для **142 г** Na_2SO_4 требуется 64 г O_2



$$x_2 = 60 \cdot 64 / 142 = 27 \text{ г}$$

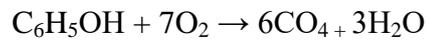


– Молярная масса (NO_3) равна **62 г/моль**.

Для **62 г** NO_3 требуется 32 г O_2

50 г $\text{NO}_3 \rightarrow x_2 \text{O}_2$

$$x_2 = 50 \cdot 32 / 62 = 26 \text{ г}$$

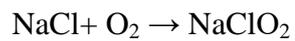


Молярная масса ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) **равна 94 г/моль.**

Для **94 г** $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ требуется 224 г O_2

11 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow x_2 \text{O}_2$

$$x_2 = 11 \cdot 224 / 94 = 26 \text{ г}$$



Молярная масса (NaCl) **равна 58 г/моль.**

Для **58 г** NaCl требуется 32 г O_2

360 г $\text{NaCl} \rightarrow x_2 \text{O}_2$

$$x_2 = 360 \cdot 32 / 58 = 199 \text{ г}$$

$$\text{ХПК}_{\text{общ.}} = 57 + 27 + 26 + 26 + 199 = 335 \text{ мг/дм}^3.$$

Ответ. ХПК сточной воды составляет 335 мг/дм³

Задание на расчет: Определить ХПК сточной воды, содержащей 1г уксусной кислоты и 1г пропионовой кислоты в литре.