

Лабораторная работа

Определение окисляемости воды титриметрическими методами

Цель работы:

Определение окисляемости воды перманганатометрически.

Теоретические положения

Химическим потреблением кислорода (ХПК) называется величина, характеризующая общее содержание в воде восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями. Ее обычно выражают в единицах количества кислорода, расходуемого на окисление (мг/дм^3).

Поскольку содержание в воде неорганических веществ (каждого в отдельности) можно точно определить специальными методами, то, вычитая из общего значения ХПК расход окислителя, соответствующий содержанию в воде неорганических восстановителей, можно по разности с достаточной точностью судить об относительном содержании органических веществ в исследуемой воде.

В зависимости от используемого окислителя различают несколько видов окисляемости: *бихроматную окисляемость* – окислитель бихромат-ион ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), *перманганатную окисляемость* – окислитель перманганат-ион (MnO_4^-).

Негативное влияние органических примесей воды связано с тем, что они могут окисляться при использовании воды с образованием ряда органических кислот, вызывающих коррозию оборудования.

В состав примесей могут входить различные органические соединения, и каждое из них требует различное количество окислителя для своего разложения, поэтому реакции окисления органических примесей нельзя считать стехиометричными, т. е. неизвестно в каких соотношениях органические соединения и окислитель вступают в реакцию окисления, соответственно невозможно рассчитать окисляемость воды по количеству добавленного окислителя. Кроме того, часто окисление происходит с недостаточной скоростью и недостаточно полно, т. е. окисляется только часть примесей. Поэтому для определения окисляемости любым из титриметрических методов используют способ обратного титрования.

Обратное титрование проводят следующим образом: органические примеси окисляют заведомым избытком бихромата или перманганата калия в

достаточно жестких условиях (в сернокислой среде и при нагревании), а затем не прореагировавший остаток (избыток) окислителя титруют подходящим титрантом, бихромат калия – солью Мора, а перманганат – оксалатом натрия или щавелевой кислотой.

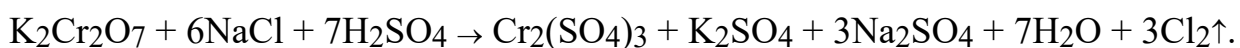
Бихромат калия окисляет органические примеси в сернокислой среде при длительном кипячении. Перманганат калия окисляет примеси в гораздо более мягких условиях, при меньшей кислотности и кипячения раствора в течение 10 мин. Бихромат калия окисляет гораздо большее количество примесей, чем перманганат калия. Вследствие этого результаты, получаемые тем и другим методом, существенно различаются, и несопоставимы. Бихроматная окисляемость гораздо выше перманганатной и более объективно характеризует степень загрязненности воды органическими примесями. Бихромат калия используют для более полного определения окисляемости воды, а перманганат калия для текущего ориентировочного определения.

Если это необходимо, перед определением окисляемости, как и в других случаях анализа, анализируемую воду следует профильтровать. Если для этой цели применяют бумажный фильтр, то в процессе фильтрования из фильтра в раствор могут переходить органические вещества. Возможно и обратное: часть органических веществ воды может абсорбироваться волокнами фильтра. Поэтому рекомендуется, во-первых, промывать предварительно фильтр горячей водой и во-вторых, проводя фильтрование воды, отбрасывать первую порцию (200–250 см³) фильтрата. Лучше в этом случае фильтровать через мембранный фильтр, который практически не выделяет в воду органических веществ и не адсорбирует их из воды. Нельзя фильтровать воду, содержащую вещества, которые могут улетучиваться во время фильтрования или окисляться кислородом воздуха. В этом случае фильтрование заменяют продолжительным отстаиванием воды, и для анализа отбирают пипеткой верхний прозрачный слой.

Основным мешающим компонентом анализируемой воды являются хлорид-ионы, поскольку они способны окисляться. В этом случае окислитель расходуется не только на органические примеси, но и на хлорид-ионы, что приводит к перерасходу реагента и, как следствие, завышению результатов анализа.

Хлорид-ионы в жестких условиях могут выступать в качестве восстановителей перманганат- и бихромат-ионов, окисляясь при этом до свободного хлора. Восстановление протекает по следующим реакциям:

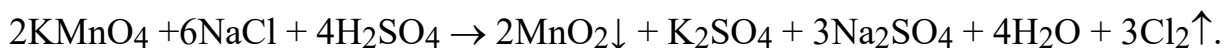
1. Бихроматометрия



2. Перманганатометрия



или провоцировать выпадение осадка:

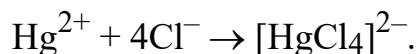


Для упрощения написания реакций, хлорид-ионы представлены в виде хлорида натрия, в реальных условиях это могут быть хлориды многих других элементов. Если концентрация хлоридов незначительна, последней реакцией можно пренебречь.

Для устранения мешающего влияния хлорид-ионов, их связывают ионами двухвалентной ртути с образованием устойчивого к окислению хлорида ртути по реакции:



или при большом содержании хлорид-ионов – с образованием малодиссоциированного комплексного иона:

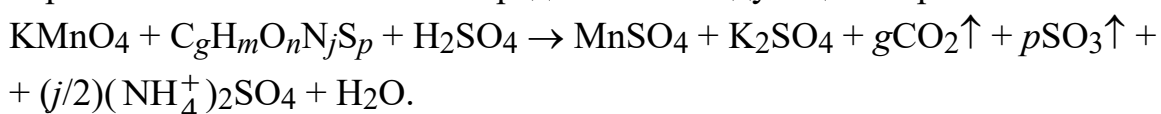


Эти соединения достаточно устойчивы к окислению и не мешают дальнейшему ходу анализа.

При приготовлении рабочих растворов в качестве растворителя используется обессоленная вода, которая может содержать некоторое количество органических примесей. В результате этого к окисляемости анализируемой воды добавится еще и окисляемость обессоленной воды. Чтобы учесть собственную окисляемость обессоленной воды, проводят так называемый *холостой опыт*. Для этого повторяют все те же процедуры и используют все те же реагенты, что и при основном определении, только в качестве анализируемого раствора используют обессоленную воду. Результаты холостого опыта вычитают из результатов основного определения.

Перманганатометрическое определение окисляемости (по методу Кубеля)

Этот метод можно использовать только для проб, окисляемость которых ниже $100 \text{ мг/дм}^3 \text{ O}_2$. В общем виде окисление органических примесей перманганатом калия можно представить следующим образом:



Перманганат-ион является окислителем как в кислой, так и в щелочной среде, однако не настолько сильным, чтобы полностью разрушить все

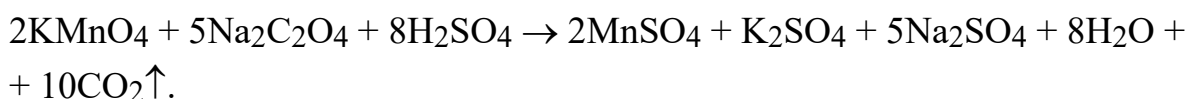
органические вещества, присутствующие в водах. Процесс окисления протекает медленно, скорость его определяется температурой, концентрацией окислителя, кислотностью или щелочностью среды и природой органических веществ, поэтому необходимо выбирать такие условия окисления, чтобы свести к минимуму разложение самого окислителя с выделением кислорода. Но такие одинаковые условия одновременно для всех органических соединений, присутствующих в исследуемых водах, подобрать трудно. Поэтому полнота окисления не достигается для многих органических примесей.

Таким образом, перманганатная окисляемость является весьма условной характеристикой степени загрязненности природной воды органическими веществами. Однако этот метод используется и в настоящее время при выборе и проектировании водоподготовительных установок, а также при испытаниях, наладке и эксплуатации этих установок для быстрого определения окисляемости в сравнительных контрольных анализах при очистке вод.

Окисление органических примесей воды перманганатом протекает медленно, поэтому прямое титрование их невозможно и приходится прибегать к обратному титрованию. Для этого к пробе воды, подкисленной серной кислотой, прибавляют точно замеренный избыток титрованного раствора перманганата и кипятят 10 мин, в течение которых происходит окисление органических примесей.

При восстановлении до Mn^{2+} перманганат-ион (MnO_4^-) разрушается, а фиолетовая окраска раствора исчезает. Реакция является автокаталитической, т. е. ионы Mn^{2+} , образовавшиеся на начальном этапе (для их выделения требуется нагревание в течение 10 мин) катализируют, ускоряют дальнейшую реакцию окисления органических примесей по указанному выше пути. Далее к анализируемому горячему раствору добавляют заведомый избыток щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$) или оксалата натрия $Na_2C_2O_4$, при этом весь избыток перманганата восстанавливается и окраска исчезает. В растворе остается только определенный избыток оксалат-ионов ($C_2O_4^{2-}$).

Общее количество добавленного перманганата и оксалата известно, если определить количество избытка последнего, можно рассчитать количество перманганата, которое было израсходовано на окисление примесей, т.е. их окисляемость. Реакция титрования избытка оксалата заключается в его взаимодействии со стандартным раствором перманганата:

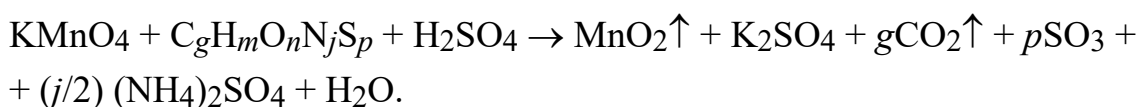


Введение индикатора не требуется, поскольку о достижении конечной точки титрования судят по изменению окраски исходного реагента KMnO_4 , в результате реакции титрования появляется слабо-розовая окраска раствора.

Реакция титрования, как и реакция, протекающая при окислении органических примесей, является автокаталитической, что делает условия ее проведения более мягкими, сокращает время, затрачиваемое на проведение анализа, и не требует введения дополнительного реагента (катализатора). При очень большом количестве примесей, восстановление перманганат-иона (MnO_4^-) может происходить в трех направлениях:

а) восстановление перманганата-иона до Mn^{2+} , сопровождающееся обесцвечиванием раствора;

б) восстановление до MnO_2 . При этом каждый атом марганца принимает по три, а не по пять электронов. Фиолетовая окраска раствора при этом исчезает (MnO_4^- разрушается) и выпадает коричневый осадок MnO_2 :



Реакция является автокаталитической, т. е. диоксид марганца MnO_2 является катализатором дальнейшего разложения перманганата калия по пути б), а также и по пути:



В результате реакций, идущих по пути б) и в), одна молекула KMnO_4 окислит меньшее количество органических молекул. Марганец, не достигнув необходимой (рассчитанной) степени окисления выпадает в осадок и не сможет восстановиться до нужного состояния. В результате этого будет наблюдаться повышенный расход перманганата и, как следствие, содержание органических примесей окажется завышенным, поэтому на метод наложены ограничения.

Приготовление и хранение стандартных растворов KMnO_4 требует некоторых мер предосторожности. Твердый перманганат калия KMnO_4 обычно содержит примесь оксида марганца MnO_2 , а в растворах перманганата калия диоксид марганца образуется при окислении органических веществ из воды, воздуха и посуды по реакциям б) и в). Процесс образования диоксида марганца ускоряется при нагревании и под действием света. Эта примесь катализирует процессы разложения перманганата, поэтому ее необходимо удалять фильтрованием через стеклянный фильтр (но не через бумажный), перед фильтрованием раствор обычно кипятят. Стандартный раствор перманганата калия хранят в темноте. Образование коричневых пятен диоксида марганца на стенках посуды указывает на то, что концентрация

стандартного раствора изменилась и необходимо повторить стандартизацию. Желательно раствор повторно стандартизировать каждый месяц.

Максимальная окисляемость, определяемая этим способом без предварительного разбавления пробы $10 \text{ мг/дм}^3 \text{ O}_2$. Разбавлять пробу можно не более, чем в 10 раз. Таким образом, метод становится непригодным для анализа вод, окисляемость которых превышает $100 \text{ мг/дм}^3 \text{ O}_2$.

Определение перманганатной окисляемости в кислой среде

Максимальная окисляемость, определяемая этим способом без предварительного разбавления пробы, $10 \text{ мг/дм}^3 \text{ O}_2$. Разбавлять пробу можно не чем в 10 раз. Таким образом, метод становится непригодным для анализа вод, окисляемость которых превышает $10 \text{ мг/дм}^3 \text{ O}_2$.

Примеры решения задач

Пример 1. Вычисление молярной массы эквивалентов окислителя и восстановителя. Вычислите молярную массу эквивалента хромата калия K_2CrO_4 как окислителя, если K_2CrO_4 восстанавливается до KCrO_2 .

Решение. При восстановлении K_2CrO_4 степень окисления хрома понизиться до +3. Молярная масса эквивалента окислителя равна частному от деления молярной массы окислителя на число электронов, идущих на восстановление:

$$M(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 194,30 : 3 = 64,73 \text{ г/моль.}$$

Аналогично рассчитывают молярную массу эквивалента восстановителя при делении его молярной массы на число электронов, идущих на окисление.

Пример 2. Определение количества восстановителя, участвующего в реакции.

Какая масса сульфита натрия Na_2SO_3 потребуется для восстановления $0,05 \text{ л } 0,1 \text{ н. KMnO}_4$ в присутствии серной кислоты?

Решение. Реакцию взаимодействия между Na_2SO_3 и KMnO_4 протекает по уравнению



В этой реакции KMnO_4 , являясь окислителем, принимает $5e^-$, следовательно, молярная масса эквивалента KMnO_4 , равна

$$M(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) : 5 = 158,04 : 5 = 31,61 \text{ моль.}$$

Масса KMnO_4 , содержащегося в 0,05 л 0,1 н. раствора равна, $3,161 \cdot 0,05 = 0,158$ г, т. е. в реакции участвует $0,158 : 158 = 0,001$ моль KMnO_4 .

В соответствии с уравнением находим, что в реакции участвует 0,0025 моль Na_2SO_3 ; $M(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 126,04$ г/моль.

Таким образом, для восстановления 0,05 л 0,1 н. раствора KMnO_4 потребуется $126,04 \cdot 0,0025 = 0,315$ г Na_2SO_3 .

Оборудование и реактивы

Оборудование: конические колбы на 250 мл, мерный цилиндр на 100 мл, мерная пробирка на 10 мл (для H_2SO_4), бюретки на 25 мл (для KMnO_4 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), воронки, электроплитка, кипелки.

Реактивы: раствор перманганата калия 0,1 н. (фиксанал), раствор щавелевой кислоты или оксалата натрия 0,01 н. (фиксанал), раствор серной кислоты 10 н.

Методика и порядок выполнения работы

В колбу для титрования вместимостью 250–300 см^3 отбирают 100 см^3 (или меньший объем, если вода имеет высокую окисляемость) анализируемой воды, отфильтрованной от взвешенных веществ. Если предполагают, что вода сильно загрязнена органическими примесями, то отбирают не более 5 см^3 ; если воды менее загрязнены – 20 см^3 . Объем жидкости в колбе доводят обессоленной водой до 100 см^3 , приливают 10 см^3 раствора серной кислоты и точно 10 см^3 0,01 н раствора перманганата калия из бюретки. Для равномерного и спокойного кипения в колбу помещают кипелки, горлышко колбы закрывают маленькой воронкой. Содержимое нагревают до кипения и кипятят точно 10 минут. Во время кипения необходимо следить за окраской раствора, если она сильно ослабевает или раствор обесцвечивается, в колбу добавляют еще 5–10 см^3 раствора перманганата калия и снова кипятят. После чего в горячий раствор вводят из бюретки 10 см^3 0,01 н раствора щавелевой кислоты или щавелевокислого натрия и тщательно перемешивают. Раствор в

колбе при этом должен обесцветиться, а возможно, выпавший бурый осадок диоксида марганца растворится. Обесцветившуюся жидкость титруют 0,01 н раствором перманганата калия из бюретки до слабой, но не исчезающей, розовой окраски. Если при кипячении жидкость приобрела бурую окраску или в ней образовался коричневый осадок, то определение повторяют, отобрав меньший объем анализируемой воды. Одновременно проводят определение окисляемости 100 см³ обессоленной воды (холостой опыт). Определение окисляемости проводят в двух-трех параллельных пробах, расхождения между которыми не должны превышать 0,25 мг/дм³О₂.

Результаты опыта сведите в таблицу:

Объем пробы воды V , мл	Концентрация раствора KMnO ₄ , c_n , моль экв/л	Объем раствора KMnO ₄ , $V_{исх}$, мл	Объем раствора KMnO ₄ , $V_{доб}$, мл	Объем раствора H ₂ C ₂ O ₄ , V , мл	Объем раствора KMnO ₄ , $V_{конечн.}$, мл	Перманганатная окисляемость в пробе воды c_n , моль экв/л

Перманганатную окисляемость, мг/дм³О₂, рассчитывают по формуле

$$O_{K\Pi} = \frac{(V - V_0)c_n(KMnO_4) \cdot 8 \cdot 1000}{V_{\text{пр}}},$$

где V – объем раствора перманганата калия на титрование пробы анализируемой воды, см³; V_0 – объем раствора перманганата калия на титрование пробы дистиллированной воды, см³; $V_{\text{пр}}$ – объем анализируемой воды, отобраный для анализа см³, $c_n(KMnO_4)$ – нормальность раствора перманганата калия, моль-экв/дм³; 8 – молярная масса эквивалента кислорода, г/моль.

Требования к оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- название выполняемой работы, цель;
- перечисление оборудования и реактивов;

- краткие теоретические сведения по теме «Окисляемость воды (химическое потребление кислорода)»
- порядок и ход выполнения лабораторной работы;
- уравнения химических реакций; расчет перманганатной окисляемости воды в мг/дм³ O₂
- выводы.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое «окисляемость воды»? Почему ее определяют по кислороду?
2. Какие вещества обуславливают окисляемость воды?
3. Какая реакция лежит в основе определения окисляемости воды?
4. Как называется объемный метод количественных определений, в основе которого лежит окислительно-восстановительная реакция?
5. Что является титрантом в данной лабораторной работе?
6. Чему равен коэффициент пересчета окисляемости по перманганату на окисляемость по кислороду? Какие характеристики необходимы для этого расчета?
7. Почему перманганатный метод определения окисляемости воды менее точный, чем бихроматный?
8. Почему перманганатометрическое определение окисляемости воды проводят методом обратного титрования?
9. Какому условию соответствует точка эквивалентности в окислительно-восстановительном (редокс) титровании?
10. Индикаторы редокс титрования.
11. Порядок выполнения определения окисляемости воды по кислороду методом обратного титрования.
12. Почему растворы KMnO₄ рекомендуется хранить в темной посуде? Что происходит в подкисленном растворе KMnO₄ при длительном хранении?
13. Чем объяснить, что перманганат способен в растворах с pH = 5 ÷ 6 окислять иодиды (но не бромиды и хлориды), в растворах с pH = 3 – иодиды и бромиды (но не хлориды) и только в растворах с pH < 3 – хлориды?
14. Вычислить эквивалентную массу FeSO₄ в реакции его взаимодействия с KMnO₄, если известно, что на титрование 100 мл 0,1 М подкисленного раствора сульфата железа израсходовано 20 мл 0,1 М раствора перманганата.

15. Вычислить нормальность 0,1 М раствора перманганата калия, используемого для окисления сульфита натрия в кислой, нейтральной и щелочной средах.

16. Какой объем 0,2 М раствора перманганата калия потребуется для полного окисления в нейтральной среде сульфита калия, содержащегося в 10 мл 0,2 н. раствора K_2SO_3 ?

17. Каким количеством 0,1 М раствора $KMnO_4$ можно заменить 200 мл 5%-ного раствора $K_2Cr_2O_7$ ($\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$) в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в кислом растворе? Изменится ли соотношение количества $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$, если использовать оба раствора для окисления веществ в щелочной среде?

18. Чему равна молярная масса эквивалента перманганата калия как окислителя, если это вещество в процессе реакции восстанавливается: а) до сульфата марганца (II); б) до оксида марганца (IV); в) до манганата калия K_2MnO_4 ?

19. Какой объем 0,25 н. $KMnO_4$ потребуется для окисления в кислой среде 0,05 л 0,2 М $NaNO_2$ по реакции: $5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + 3H_2O$.