

МОСКОВСКИЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

855 0Д

2000

ЕЛИЗАРОВА ОЛЬГА ВИКТОРОВНА

ДИХРОМАТНАЯ ОКИСЛЯЕМОСТЬ КАК МЕТОД  
ХАРАКТЕРИСТИКИ КАЧЕСТВА ВОД

11.00.11 Охрана окружающей среды и рациональное использование  
природных ресурсов (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 2000

Работа выполнена на кафедре химии Московского педагогического университета

Научные руководители: заслуженный деятель РФ,  
доктор химических наук, профессор  
Дедков Ю. М.,  
кандидат химических наук, доцент  
Кельяна С. Ю.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Мансуров Г. Н.,  
кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник  
Головатый Е. И.

Ведущая организация: Институт геохимии и аналитической химии им.  
В. И. Вернадского РАН

Защита состоится "30" июня 2000 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета К. 113.11.12 Московского педагогического  
университета (107005 Москва ул. Радио, 10А)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МПУ.

Отзывы на автореферат, заверенные печатью, просим направлять по адресу  
107005 Москва ул. Радио, 10А

Автореферат разослан "25" июня 2000 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат биологических наук, доцент

 Сердюкова А. В.

H761.101.06 - 1с4, 0

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Научно - техническая революция привела к резкому росту потребления воды в промышленности и сельском хозяйстве. На нужды промышленности в развитых странах используется до 90 % всего речного стока. Наблюдается также качественная деградация водных ресурсов, приводящая к деградации экосистем. В Мировой океан ежегодно сбрасывается со стоком загрязненных речных вод  $6,5 \cdot 10^6$  т фосфора,  $1 \cdot 10^6$  т нефти,  $3 \cdot 10^5$  т детергентов,  $4 \cdot 10^5$  т свинца,  $5 \cdot 10^5$  т ртути. Вследствие этого подготовка и очистка воды превратилась в самостоятельную отрасль промышленности, которая требует надежного специфического контроля.

Специфика анализа вод связана с многокомпонентностью их состава, низким содержанием определяемых веществ и необходимостью многовариантной оценки качества, диктуемой многовариантностью использования вод.

Анализ очищенных сточных вод (или вод водоемов) относится к следовому анализу. Чувствительность методик анализа вод, сбрасываемых в водоемы хозяйственно - питьевого и культурно - бытового назначения, примерно для 75% определяемых веществ, а в водоемы рыбохозяйственного назначения - для 89% веществ должна быть на уровне  $0,1 \text{ мг/дм}^3$  ( $10^{-5}\%$ ) и ниже. Вследствие большого числа нормируемых показателей практически невозможно дать надежную оценку качества воды, используя только информацию о содержании в ней отдельных компонентов. В этом случае потребовалось бы определить более двух тысяч параметров, что технически затруднительно и экономически нецелесообразно. Поэтому основу системы оценки качества вод составляют как называемые обобщенные показатели.

Обобщенный показатель качества воды - это определяемая непосредственным измерением количественная характеристика свойства воды, обусловленная совместным влиянием содержащихся в ней компонентов и необходимая для оценки ее качества.

Одним из наиболее существенных обобщенных показателей является окисляемость компонентов воды, характеризующая полноту возможного изъятия растворенного в воде кислорода в ходе процессов окисления примесей воды. Сброс сточных вод, богатых органическими примесями и неорганическими восстановителями может привести к резкому снижению количества растворенного в воде кислорода, что, в свою очередь, приведет к нарушению условий существования гидробионтов вплоть до полной гибели аэробных организмов. Первоначально оценку окисляемости проводили на основании "биохимического потребления кислорода" (БПК). Более 100 лет назад в практику контроля качества вод с целью замены чрезвычайно длительного (до 20 - 80 суток) определения БПК был введен показатель "химическое потребление кислорода" (ХПК), задача которого заключается в экспрессной надежной оценке окисляемости.

Однако несмотря на длительное использование показателя ХПК некоторые аспекты остаются неясными. Во-первых, недостаточная количественная информация по окисляемости веществ различных классов в условиях определения дихроматного ХПК (ХПК<sub>Cr</sub>). Во-вторых, до сих пор практически отсутствует возможность проверки правильности методики, поскольку в качестве стандартных веществ берутся легко окисляемые соединения. В-третьих, применяется множество вариантов отклоняющихся от арбитражной методики без исследования формулировки их ограничений. Поэтому результаты разных лабораторий плохо согласуются друг с другом, о чем говорят интеркалибрационные исследования. К тому же, до сих пор нет надежной методики анализа чистых вод, то-есть, определения малых значений ХПК.

Все это делает подробное изучение метода ХПК по прежней актуальной задачей.

Цель работы. В соответствии со сказанным выше целью настоящей работы было:

- исследование химизма процессов, протекающих при определении ХПК, разработка на основании этого исследования состава представительной стандартной смеси для проверки правильности методики определения ХПК
- исследование метрологических характеристик методик определения ХПК<sub>Cr</sub>;
- разработка методики определения ХПК чистых вод.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- определены количественные характеристики окисляемости органических веществ различных классов в условиях арбитражной методики определения ХПК<sub>Cr</sub> с применением и без применения катализатора - сульфата серебра. Проведено разделение изученных веществ по предполагаемым механизмам окисления и степени окисления в условиях арбитражной методики определения ХПК<sub>Cr</sub> на группы: легкоокисляемые соединения, среднеокисляемые и трудноокисляемые;
- сформулирован подход к созданию стандартной смеси для проверки правильности результатов определения ХПК<sub>Cr</sub>;
- с помощью предложенной стандартной смеси изучено влияние параметров процесса на окисляемость веществ в условиях методик определения ХПК<sub>Cr</sub>.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

- предложен состав стандартной смеси для оценки правильности результатов измерений ХПК<sub>Cr</sub>;
- с помощью стандартной смеси оценены метрологические характеристики результатов измерения ХПК<sub>Cr</sub> различными методами;
- разработана методика определения ХПК<sub>Cr</sub> чистых вод.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования окисляемости органических веществ в условиях арбитражного и ускоренного определения ХПК<sub>Cr</sub>;

- состав стандартной смеси для оценки правильности результатов определения ХПК<sub>Cr</sub>;
- результаты метрологической обработки измерений ХПК<sub>Cr</sub> стандартной смеси;
- результаты исследования возможностей модификации арбитражной методики определения ХПК<sub>Cr</sub> вод;
- методика определения ХПК чистых вод.

Апробация работы. Основные результаты диссертации доложены и обсуждены на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург май 1998), на семинарах Государственного комитета по охране окружающей среды РФ, Московского химического общества им.

Д. И. Менделеева (Москва май 1998), на 3 Всероссийской конференции "Экоаналитика - 98" (Краснодар сентябрь 1998), на Московском семинаре по аналитической химии (Москва февраль 1999), на Московском семинаре по анализу объектов окружающей среды (Москва май 1999), на Всероссийской конференции "Химический анализ веществ и материалов" (Москва апрель 2000), на Всеукраинской конференции по аналитической химии, посвященной 100-летию со дня рождения профессора Н. П. Комаря (Харьков май 2000), на 4 Международном Конгрессе "Вода: экология и технология" (Москва июль 2000), на научных конференциях Московского педагогического университета (Москва 1994-2000).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей и 5 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, шести глав экспериментальной части, выводов и списка литературы. Она изложена на 116 страницах, включает 13 рисунков и 22 таблицы. Список литературы содержит 113 работ отечественных и зарубежных авторов.

В первой главе (обзор литературы) проанализированы методы определения окисляемости, рассмотрено их смысловое содержание и обосновано направление работы.

Во второй главе приведена методика эксперимента, описано приготовление модельных растворов.

В третьей главе исследовано влияние различных параметров (времени нагревания, расхода окислителя, наличия катализатора, наличия хлорид-иона) на величину ХПК<sub>Cr</sub>.

В четвертой главе рассмотрен принцип составления стандартной смеси для проверки правильности результатов определения ХПК<sub>Cr</sub>, подобран оптимальный состав стандартной смеси, исследованы метрологические характеристики определения ХПК растворов стандартной смеси по арбитражной методике.

В пятой главе рассмотрены различные варианты ускоренного определения ХПК<sub>Cr</sub>, проведено сопоставление получаемых результатов с результатами арбитражной методики.

В шестой главе исследованы способы повышения чувствительности определения ХПК<sub>Cr</sub>. Уточнены условия окисления пробы чистой воды. Приведена модифицированная методика определения ХПК<sub>Cr</sub>.

В седьмой главе исследованы метрологические характеристики модифицированной методики определения ХПК<sub>Cr</sub> и приведены результаты применения этой методики для анализа чистых вод.

Методика исследования. Исследование влияния различных параметров на величину ХПК<sub>Cr</sub> проводили в условиях арбитражной методики, которая основана на окислении компонентов вод 0,25 н. раствором дихромата калия в 18 н. серной кислоте (объемная концентрация серной кислоты 1:1) при кипячении раствора в течение 2 часов и оттитровывании избытка дихромат-иона раствором соли Мора в присутствии ферроина. Величину ХПК<sub>Cr</sub>, выраженную в мг O/дм<sup>3</sup>, анализируемой воды, вычисляли по формуле:

$$\text{ХПК}_{\text{Cr}} = \frac{(a - b) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000}{V},$$

где а - объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование холостом опыте, см<sup>3</sup>; b - объем того же раствора, израсходованного на титрование пробы, см<sup>3</sup>; N - нормальность титрованного раствора соли Мора; V - объем анализируемой воды, см<sup>3</sup>; 8 - эквивалент кислорода.

Окисляемость измеряли в % от теоретического значения, рассчитанного по уравнению реакции окисления вещества до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, а при наличии в составе атомов серы, фосфора и азота - также до SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и катион аммония.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Глава I. Методы определения окисляемости.

Оценка качества системы с помощью некоего ее свойства, зависящего от присутствующих примесных компонентов (обобщенного показателя), следовом и ультраследовом анализе широко принята. В случае оценки качества воды с помощью этих показателей оценивают суммарную токсичность компонентов воды на разных участках трофической цепи (биотестирование), массу неорганических веществ (жесткость, прокаленные остатки), массу органических веществ (растворенный органический углерод, буферную емкость водной системы (кислотность, щелочность) и т. п. Одним из наиболее существенных обобщенных показателей такого рода является окисляемость компонентов воды.

Величина окисляемости характеризует количество кислорода, которое может быть затрачено на окисление примесей воды. Определение этого показателя необходимо для контроля кислородного режима водоема. Минимальное количество растворенного в воде кислорода, необходимое для поддержания существования аэробных организмов, составляет 3 - 4 мг/дм<sup>3</sup> для поддержания жизни рыб - 4 - 6 мг/дм<sup>3</sup>. Растворимость в вод кислорода в зависимости от температуры при давлении 760 мм рт. ст. колеблется от 14,65 мг/дм<sup>3</sup> при 0,0 °С до 7,31 мг/дм<sup>3</sup> при 30,9 °С, то

есть, запас его в воде с точки зрения комфортного существования аэробных организмов невелик.

Окисляемость примесей воды обычно характеризуется БПК (биохимическое потребление кислорода), ХПК (химическое потребление кислорода) и ОПК (общее потребление кислорода).

Биохимическое потребление кислорода определяется как количество растворенного кислорода, потребляемого за установленное время и в определенных условиях при биохимическом окислении содержащихся в воде органических веществ.

При определении биохимического потребления кислорода фактически моделируется окисление веществ растворенным в воде кислородом в процессах жизнедеятельности микроорганизмов.

Химическое потребление кислорода (ХПК) - это количество кислорода, потребляемое при химическом окислении содержащихся в воде органических и неорганических веществ под действием различных окислителей.

В качестве окислителя при определении ХПК могут быть использованы перманганат -, дихромат -, иодат -, хлорат -, персульфат - и ферроцианид - ионы, а также соединения церия(IV).

Более предпочтительным, является определение  $\text{ХПК}_{\text{Cr}}$ . Разработаны базовая (арбитражная) методика определения  $\text{ХПК}_{\text{Cr}}$ , разные варианты ускоренной арбитражной методики, предложены различные методики определения малых значений  $\text{ХПК}_{\text{Cr}}$ .

Общее потребление кислорода (ОПК) - это количество кислорода, затраченное на окисление пробы путем ее высокотемпературного сжигания в присутствии катализатора. Как правило, расход кислорода на сжигание определяется по его остатку или по количеству образовавшегося оксида углерода(II).

В табл. 1 (стр. 8) суммированы данные по определению окисляемости некоторых примесей воды по литературным данным.

Из этой таблицы следует, что различающиеся по смыслу показатели БПК, ХПК и ОПК дают различающиеся количественные результаты и все эти показатели недостаточно адекватно характеризуют потребность кислорода на окисление примесей вод в природных условиях.

Результаты определения биохимической окисляемости не вполне адекватны состоянию системы водоема, поскольку, во-первых, концентрация микроорганизмов при окислении примесей воды в условиях эксперимента в  $10^4 - 10^5$  раз выше, чем в природных условиях. Поэтому скорость окислительно - восстановительных процессов выше; во-вторых, невозможно точно учесть влияние применяющихся ингибиторов процесса нитрификации на другие окислительно - восстановительные процессы в системе. Кроме того при анализе вод, содержащих техногенные примеси, показатель БПК становится малоинформативным, поскольку механизм самоочищения водоема в этом случае меняется - становится исключительно сорбционным

Таблица 1.

Сопоставление окисляемости некоторых веществ в зависимости от метода определения.

Вещества	БПК <sub>5</sub>	ХПК <sub>Cr</sub>	ОПК
Биохимически окисляющиеся	да	да	да
Ароматические	частично	частично	да
Азотсодержащие	да	частично	да
Серусодержащие	да	да	да
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	да	нет	да
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	да	да	нет
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	нет	нет	да
Cl <sup>-</sup>	нет	да	нет

или флотационным с возможным лишь медленным последующим окислением органических веществ на поверхности твердой фазы. К тому же, иногда даже незначительные количества техногенных примесей могут быть токсичными для бактерий активного ила и время его адаптации возрастает; присутствие нефтепродуктов приводит к нарушению скорости реазрации кислорода из воздуха, что также влечет за собой удлинение процесса биохимического окисления.

В условиях определения ХПК окисляется устойчивый в природных условиях Cl<sup>-</sup>, поэтому его маскируют сульфатом ртути(II).

Результаты окисляемости в условиях определения ОПК не вполне адекватны природным процессам вследствие окисления биохимически трудноокисляемых веществ и частичного восстановления ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Существенным недостатком БПК является невозможность стандартизации условий определения, поскольку полученные результаты зависят бактериологического состава активного ила, зависящего от географического места проведения анализа и неизбежно претерпевающего изменения в ходе адаптации ила к анализируемому объекту.

Определение ХПК<sub>Cr</sub> стандартизировано. Однако, в качестве стандартных веществ в настоящее время используют легкоокисляемые соединения, что не позволяет контролировать правильность процесса окисления примесей вод и, следовательно, всего процесса в целом. Разработка состава стандартной поверочной смеси, определение границ применимости различных методик ХПК<sub>Cr</sub> были предметом экспериментальной части.

Глава 2. Методика эксперимента и исследуемые растворы.

За основу были приняты условия арбитражной методики определения ХПК<sub>Cr</sub>.



Влияние различных параметров на величину ХПК<sub>Cr</sub> изучали на модельных растворах органических веществ. Для приготовления модельных растворов использовали реактивы квалификации ч.д.а., х.ч., ч. При исследовании окисляемости индивидуальных органических веществ объем пробы брали, исходя из 50 %-ного расхода дихромат - иона при условии полного окисления анализируемого вещества.

Глава 3. Исследование арбитражной методики определения ХПК<sub>Cr</sub>.

По арбитражной методике определения ХПК<sub>Cr</sub> для повышения скорости окисления веществ необходимо использовать катализатор - сульфат серебра. Однако в виду дороговизны сульфата серебра на практике определение дихроматной окисляемости часто проводят без катализатора. В связи с этим было исследовано влияние катализатора на величину окисляемости органических веществ различных классов (табл. 2).

Таблица 2.

Дихроматная окисляемость органических веществ без применения и с применением катализатора - 0,5 г Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (n = 3, P = 0,95, δ = ± 1,1 %).

Вещества	Окисляемость без катализатора, %	Окисляемость с катализатором, %
Спирты C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	37-68	93-94
Додециловый спирт	83	-
Полиатомные спирты	100	-
Кетоны	33-53	93
Уксусная кислота	7,0	94
Молочная кислота	37	-
Стеариновая кислота	85	-
Дикарбоновые кислоты	98-100	94
Эфиры уксусной кислоты	24-59	94
Амиды	8-43	60
Мочевина	0	-
Аминокислоты	67-100	100
Сахара	97-100	-
Ароматические углеводороды	19	19-42
Нитробензол	20	99
Ароматические кислоты	96-99	99-100
Ароматические амины	65-100	113
Фенолы	53-100	98

В отсутствие катализатора окисление большинства исследованных веществ протекает неполно, причем большая часть величины окисляемости

приходится на первые 30 мин, после чего она остается неизменной или увеличивается незначительно (рис. 1).

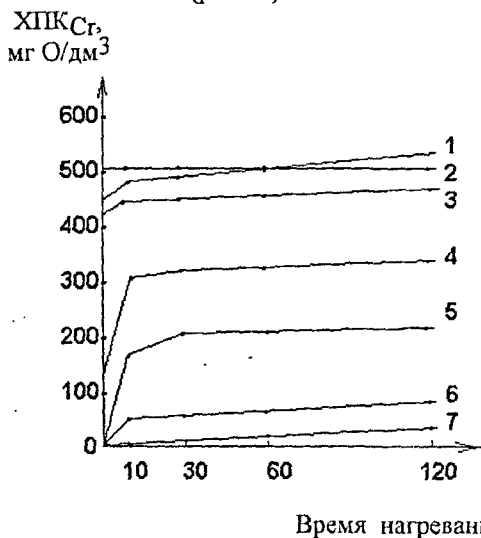


Рис. 1. Зависимость величины дихроматной окисляемости органических веществ от времени нагревания.

1 - Винная кислота ( $XPK_{\text{теор}} = 528$  мг О/дм<sup>3</sup>); 2 - маннит ( $XPK_{\text{теор}} = 50$  мг О/дм<sup>3</sup>); 3 - фенол ( $XPK_{\text{теор}} = 493$  мг О/дм<sup>3</sup>); 4 - изобутанол ( $XPK_{\text{теор}} = 499$  мг О/дм<sup>3</sup>); 5 - диметилформамид ( $XPK_{\text{теор}} = 502$  мг О/дм<sup>3</sup>); 6 - толуол ( $XPK_{\text{теор}} = 501$  мг О/дм<sup>3</sup>); 7 - уксусная кислота ( $XPK_{\text{теор}} = 500$  мг О/дм<sup>3</sup>).

Неполную окисляемость веществ можно объяснить особенностям механизмов окисления различных веществ. Некоторые вещества под действием серной кислоты могут разлагаться с образованием  $CS_2$ . Парафины (особенно - замещенные) могут отщеплять метан.  $CO$  и  $CH_4$  уходят из сферы реакции, не окислившись полностью. В результате декарбоксилирования кислот типа стеариновой могут образовываться тяжелые парафины, которые оседают на стенках холодильника.

Неполностью окисляются трудноокисляемые соединения, температур кипения которых ниже или близка к температуре кипения реакционно смеси (например, бензол, толуол), а также соединения, летучие с парам воды (4-крезол, нитробензол и другие).

Окисление нитроbenзолов органических веществ (этанол, изопропанол, изобутанол, ацетон, метилэтилкетон, молочная кислота, этилацетат, амилацетат, этилцеллозоль, ацетамид) приводит к образованию уксусно кислоты, окисляющейся в условиях определения  $XPK_{Cr}$  без катализатор лишь на 7,0%.

В зависимости от доли участия ограничивающей стадии в суммарном процессе мы разделили исследованные вещества на следующие группы:

- легкоокисляемые соединения, окисляющиеся без катализатора на 80 - 100%;
- среднеокисляемые соединения, окисляющиеся без катализатора на 40 - 80%;
- трудноокисляемые соединения, окисляющиеся без катализатора менее, чем на 40%.

К первой группе из изученных относятся этиленгликоль, глицерин, додециловый спирт, стеариновая кислота, диоксан, глюкоза, сахароза, маннит, муравьиная, щавелевая, винная, лимонная и малеиновая кислоты, глицин, бензойная и фталевая кислоты, кислый фталат калия, ацетофенон, анилин, фенол, резорцин, пирокатехин, 4-нитрофенол, 2-нитрофенол, нафталин, 2-нафтол. Ко второй группе относятся изопропанол, изобутанол, ацетон, этилцеллозольв, амилацетат, диметилформамид, валин, гистидин, метионин, диэтиланилин, 4-крезол. В третью группу входят этанол, метилэтилкетон, уксусная кислота, молочная кислота, этилацетат, ацетамид, мочеви́на, таурилсульфат натрия, нитробензол, бензол, толуол.

Применение катализатора при 2-х часовом кипячении реакционной смеси приводит к полному окислению уксусной кислоты и веществ, промежуточным продуктом окисления которых она является, а также частично повышает окисляемость остальных трудноокисляемых и среднеокисляемых соединений. Величину ХПК<sub>С<sub>Т</sub></sub> анилина более 100 % можно объяснить окислением аминогруппы до элементного азота или оксидов азота, а не до иона аммония.

Было изучено влияние на величину окисляемости уксусной кислоты количества  $Ag_2SO_4$ , форма его введения в систему, а также использование некоторых неорганических соединений, применяемых в органических реакциях в качестве катализаторов процесса окисления.

В табл. 3 приведены результаты окисляемости уксусной кислоты в зависимости от массы сульфата серебра. При уменьшении массы сульфата серебра до 0,4 г погрешность определения окисляемости уксусной кислоты оставляет 18%, до 0,2 г - 25%, до 0,1 г - 46%, поэтому уменьшение массы сульфата серебра недопустимо.

Окисляемость уксусной кислоты с использованием 1,0 г цеолита, одержавшего 0,080 г сульфата серебра в присутствии 1,0 г сульфата тути(II) составила 36%, что не превышает величины окисляемости без использования цеолита (табл. 3, стр. 12).

При выборе неорганических веществ для использования в качестве катализатора при определении ХПК<sub>С<sub>Т</sub></sub> руководствовались следующими критериями: катализатор не должен проявлять окислительных и восстановительных свойств; катализатор не должен менять кислотность реакционной смеси; катализатор не должен маскировать переход окраски индикатора при титровании.

Таблица 3.

Величина окисляемости уксусной кислоты в зависимости от массы сульфата серебра ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ ,  $\delta = \pm 1,0 \%$ ).

Катализатор	Масса катализатора, г	Окисляемость $\text{CH}_3\text{COOH}$ , %
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	1,0	100
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	0,50	95
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	0,40	83
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	0,20	75
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	0,10	56
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	0,050	34
Цеолит	1,0	7,0
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$ на цеолите	0,080	36

В соответствии с этими требованиями для работы были выбраны следующие вещества: сульфат кобальта, сульфат никеля, сульфат магния, сульфат цинка, оксид алюминия и оксид титана(IV). Результаты проведенного исследования представлены в табл. 4.

Таблица 4.

Величина окисляемости уксусной кислоты в зависимости от катализатор ( $n = 2$ ,  $P = 0,95$ ,  $\delta = \pm 5,1 \%$ ).

Катализатор	Масса катализатора, г	Окисляемость, %
-	-	7,0
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	0,50	100
$\text{CoSO}_4$	5,0	56
$\text{NiSO}_4$	5,0	0,0
$\text{MgSO}_4$	5,0	10
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5,0	10
$\text{ZnSO}_4$	5,0	10
$\text{TiO}_2$	5,0	2,0

Из изученных соединений каталитическим эффектом обладает только сульфат кобальта, однако даже 10 - кратный избыток его по сравнению сульфатом серебра не приводит к полному окислению уксусной кислоты. В случае соединений никеля(II) и титана(IV) результаты окисляемости уксусной кислоты оказались даже заниженными по сравнению безкатализаторным методом.

Таким образом, сократить массу сульфата серебра или заменить его другим катализатором при определении  $XPK_{Cr}$  не удалось.

Определению  $XPK_{Cr}$  мешает практически неокисляющийся в природных условиях хлорид - ион. На рис. 2 представлен график зависимости величины  $XPK_{Cr}$  от массы хлорид - иона.

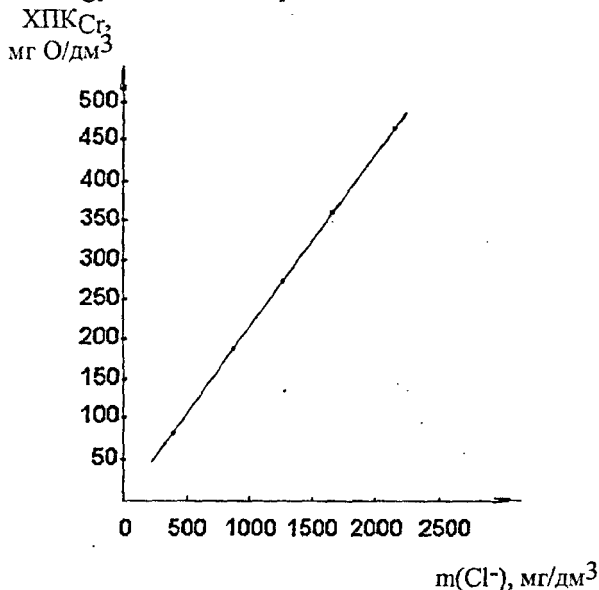


Рис. 2. Зависимость величины  $XPK_{Cr}$  от массы хлорид - иона.

Из рис. 2 видно, что даже без использования катализатора хлорид - ион в условиях определения  $XPK_{Cr}$  окисляется количественно. Иначе обстоит дело с окислением связанного хлора, полнота которого зависит от окисляемости хлорорганического соединения. Так хлор хлоруксусной кислоты практически не окисляется без катализатора и полностью окисляется в его присутствии. Исходя из этого, вывести поправочный коэффициент на окисление хлорид - иона, как это рекомендовано в некоторых руководствах, сложно.

Мы исследовали возможность устранения мешающего влияния хлорид - иона предварительным нагреванием пробы в 22 н. серной кислоте. Количество оставшегося хлорид - иона фиксировали по величине дихроматной окисляемости. Величина дихроматной окисляемости хлорид - иона составила 93%, то есть основная масса его осталась в растворе. Следовательно, удалить хлорид - ион предварительным нагреванием в 22 н. серной кислоте не удастся. Поэтому применение сульфата ртути(II) для маскирования хлорид - иона, действительно, необходимо из расчета 1 г на 40 мг хлорид - иона.

Глава 4. Метрологические характеристики арбитражной методики определения  $XPK_{CT}$  и способы проверки правильности результатов.

Выявление нескольких групп веществ с различной окисляемостью послужило основанием к созданию стандартной смеси для оценки правильности методики определения  $XPK_{CT}$ , состоящей из представителей этих групп. Применяемые в настоящее время в качестве стандартных веществ легкоокисляемые кислый фталат калия и глюкоза позволяют контролировать правильность только стадии титрования. В качестве компонентов стандартной смеси мы предлагаем уксусную кислоту, этиленгликоль, диметилформамид и нитробензол, взятые в эквинормальном соотношении. Стандартную смесь готовят перемешиванием  $10,21 \pm 0,05$  г уксусной кислоты,  $7,08 \pm 0,04$  г диметилформамида,  $8,20 \pm 0,04$  г этиленгликоля и  $5,95 \pm 0,03$  г нитробензола. Приготовленная таким образом стандартная смесь представляет собой однородный прозрачный раствор.

Для проверки правильности результатов определения  $XPK_{CT}$  в условиях арбитражной методики с использованием и без использования катализатора  $1,0896 \pm 0,0002$  г стандартной смеси растворяли в серной кислоте при охлаждении до  $0^\circ C$  и разбавляли раствор до  $50,00$  см<sup>3</sup> серной кислотой (рабочий раствор готовили ежедневно). Отбирали  $1,00$  см<sup>3</sup> полученного рабочего раствора в колбу Кьельдаля и добавляли  $50,00$  см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Далее проводили определение  $XPK_{CT}$  по арбитражной методике с использованием и без использования катализатора и сравнивали полученные результаты с теоретическим значением  $XPK_{CT}$ .

Теоретическое значение  $XPK_{CT}$  находили по формуле:

$$XPK_{CT} = XPK_1 + XPK_2 + XPK_3 + XPK_4,$$

где  $XPK_1$ ,  $XPK_2$ ,  $XPK_3$  и  $XPK_4$  - теоретические значения  $XPK_{CT}$  уксусной кислоты, этиленгликоля, диметилформамида и нитробензола, соответственно. Величину каждого из компонентов  $XPK_i$  рассчитывали по формуле:

$$XPK_i = \frac{m_{\text{проб}} \cdot m_{\text{в-ва}} \cdot n \cdot 1000}{31,44 \cdot 50 \cdot M \cdot 6,25 \cdot 10^{-3}},$$

где  $m_{\text{в-ва}}$  - масса вещества в стандартной смеси, г,  $M$  - молярная масса вещества, г/моль,  $n$  - число отдаваемых электронов по уравнению реакции окисления вещества до  $CO_2$ ,  $H_2O$  и  $NH_3$  (в случае диметилформамида) или  $HNO_3$  (в случае нитробензола),  $31,44$  - масса стандартной смеси, г,  $50$  - разбавление раствора стандартной смеси,  $1000$  - значение  $XPK_{CT}$ , соответствующее полному восстановлению дихромат - иона, мг  $O/дм^3$ ,  $6,25 \cdot 10^{-3}$  - количество вносимого дихромат - иона, моль эквивалента.

Величина  $XPK_{CT}$  исследуемого раствора стандартной смеси в присутствии катализатора составила  $467 \pm 3$  мг  $O/дм^3$ , без катализатора -  $233 \pm 3$  мг  $O/дм^3$ , что составляет  $78 \pm 1\%$  и  $39 \pm 1\%$  от теоретического значения  $XPK_{CT}$ , соответственно.

С целью выяснения влияния возможных взаимодействий между компонентами стандартной смеси на величину  $XPK_{Cr}$  проведено исследование  $XPK_{Cr}$  полученной смеси по арбитражной методике в течение 9 месяцев. Результаты исследования представлены в табл. 5.

Таблица 5.

Дихроматная окисляемость стандартной смеси ( $n = 3, P = 0,95, \delta = \pm 3$  мг  $O/dm^3$ ).

№	Месяц, год	$XPK_{теор.}$ мг $O/dm^3$	$XPK_{практ.}$ мг $O/dm^3$	Погрешность, %
1	июль 1999 г	598	467	22
2	август 1999 г	581	458	21
3	сентябрь 1999 г	600	476	21
4	октябрь 1999 г	592	465	21
5	январь 2000 г	585	461	21
6	апрель 2000 г	595	470	21

Из табл. 5 видно, что при окислении предлагаемой стандартной смеси величина  $XPK_{Cr}$  остается постоянной по крайней мере в течение 9 месяцев.

С помощью предложенной стандартной смеси исследована величина погрешности измерения  $XPK_{Cr}$  в различных диапазонах его величины (табл. 6).

Таблица 6.

Зависимость величины  $XPK_{Cr}$  стандартной смеси от расхода дихромат-иона ( $n = 3, P = 0,95$ ).

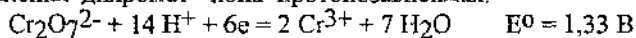
№	Взято ( $XPK_{Cr}$ , мг $O/dm^3$ )	Найдено $XPK_{Cr}$ , мг $O/dm^3$	Погрешность абс., %
1	15,0	$14,7 \pm 2,9$	21,3
2	23,9	$23,3 \pm 2,9$	14,6
3	35,9	$35,2 \pm 2,9$	10,0
4	53,8	$53,3 \pm 2,9$	6,32
5	120	$119 \pm 2,9$	2,42
6	150	$148 \pm 2,9$	3,27
7	210	$194 \pm 2,9$	9,00
8	239	$211 \pm 2,9$	12,9
9	359	$285 \pm 2,9$	21,1
10	598	$467 \pm 2,9$	22,4
11	837	$644 \pm 2,9$	23,4

В диапазоне 15 - 150 мг О/дм<sup>3</sup> погрешность измерения ХПК<sub>Cr</sub> стандартной смеси определяется преимущественно величиной доверительного интервала, то - есть, случайной погрешностью. Поскольку переход окраски индикатора при титровании наблюдается в пределах одной капли титранта, величина доверительного интервала остается постоянной для всех уровней концентраций и равной  $\pm 2,9$  мг О/дм<sup>3</sup> ( $n = 3, P = 0,95$ ). При такой величине доверительного интервала погрешность измерения ХПК<sub>Cr</sub> на уровне 15 мг О/дм<sup>3</sup> составляет 20%, на уровне 25 мг О/дм<sup>3</sup> - 12%, на уровне 50 мг О/дм<sup>3</sup> - 6%, на уровне 120 - 150 мг О/дм<sup>3</sup> - до 3%.

Начиная со 150 мг О/дм<sup>3</sup> возрастает доля погрешности, обусловленная неполнотой окисления компонентов смеси, причем этот рост происходит неравномерно: в диапазоне 150 - 360 мг О/дм<sup>3</sup> наблюдается резкое повышение величины погрешности, в диапазоне 360 - 835 мг О/дм<sup>3</sup> - плавное. Такой скачок величины погрешности можно объяснить резким уменьшением окисляемости трудно- и среднеокисляемых компонентов стандартной смеси. Очевидно, арбитражная методика определения ХПК<sub>Cr</sub> может давать надежные результаты при анализе вод, имеющих ХПК<sub>Cr</sub> до 180 мг О/дм<sup>3</sup> (примерно 20 %-ная погрешность по веществам, окисляемость которых существенно падает), а не до 500 мг О/дм<sup>3</sup>, как это рекомендуется в или даже до 700 - 800 мг О/дм<sup>3</sup>.

#### Глава 5. Исследование ускоренного метода определения ХПК<sub>Cr</sub>.

Применение повышенных концентраций серной кислоты (по арбитражной методике окисление проводят в 18 н. серной кислоте) связано с повышением температуры кипения окислительной смеси, и, поскольку реакция восстановления дихромат - нона прогнозовзависимая:



с повышением окислительно-восстановительного потенциала окислителя. На этом основаны так называемые ускоренные варианты определения ХПК<sub>Cr</sub>.

Нами было исследовано допустимое повышение концентрации серной кислоты без нагревания и при 10-минутном кипячении реакционной смеси (рис. 3, стр. 17). В качестве пробы использовали 50 см<sup>3</sup> свежеперегнанной бидистиллированной воды. Исходя из этого рисунка, ускоренное определение ХПК<sub>Cr</sub> следует проводить в серной кислоте 2 : 1 без нагревания.

В табл. 7 (стр. 17) приведены значения ХПК<sub>Cr</sub> некоторых веществ по ускоренному варианту.

Дополнительное введение в реакционную смесь 0,4 г диоксида циркония в ускоренном дихроматном методе определения ХПК также не способствует полному окислению органических веществ. Величина окисляемости стандартной смеси составила  $48 \pm 1\%$ , что значительно ниже, чем по арбитражной методике ( $78 \pm 1\%$ ).

Нами исследована полнота окисления органических веществ при определении ХПК<sub>Cr</sub> с использованием смеси серной и фосфорной кислот. В качестве пробы использовали рабочий раствор стандартной смеси. Вели-



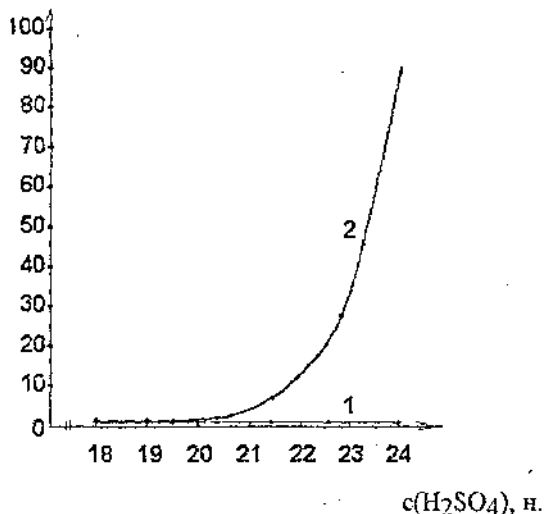
$\text{ХПК}_{\text{Cr}}$   
 мг O/дм<sup>3</sup>


Рис. 3. Зависимость  $\text{ХПК}_{\text{Cr}}$  холостой пробы от концентрации серной кислоты (1 - без нагревания, 2 - при 10-ти минутном кипячении).

Таблица 7.

Дихроматная окисляемость органических веществ в ускоренном методе с применением катализатора ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ ,  $\delta = \pm 1,0\%$ ).

Вещество	Окисляемость, %
Изопропанол	65
Ацетон	62
Уксусная к-та	25
Амиллацетат	60
Глицин	7,3
4-Крезол	64

чина окисляемости стандартной смеси составила  $36 \pm 1\%$ , следовательно рассмотренный вариант ускоренного определения  $\text{ХПК}_{\text{Cr}}$  не заменяет арбитражную методику. При повышении объема фосфорной кислоты протекают побочные процессы восстановления дихромат-иона.

Глава 6. Разработка методики определения  $\text{ХПК}_{\text{Cr}}$  чистых вод.

Были исследованы следующие возможности снижения нижней границы определения  $\text{ХПК}_{\text{Cr}}$ :

- концентрирование примесей воды путем соосаждения их на гидроксиде железа(III) и карбонате кальция;
- фотометрическое окончание по реакции хрома(III) с ксиленоловым оранжевым;
- прямое и дифференциальное фотометрическое определение ХПК по реакции хрома(VI) с дифенилкарбазидом;
- дифференциальная титриметрическая методика.

Модификация арбитражной методики определения ХПК<sub>Cr</sub> за счет концентрирования примесей воды на гидроксиде железа(III) и карбонате кальция, а также за счет фотометрического определения хрома(III) и хрома(VI) не позволяет повысить чувствительность анализа. Повысить чувствительность арбитражной методики определения ХПК<sub>Cr</sub> удалось за счет дифференциального титрования, при котором основная часть избытка дихромат - иона предварительно снимается введением 22,0 см<sup>3</sup> 0,25 М раствора соли Мора. Оставшийся дихромат - ион оттитровывали 0,05 М раствором соли Мора.

Таблица 8.

Величина ХПК<sub>Cr</sub> дистиллированной и бидистиллированной воды (n = 3, P = 0,95).

Образец воды	ХПК <sub>Cr</sub> , мг О/дм <sup>3</sup>
Дистиллированная	16,6 ± 0,4
Бидистиллированная без окисления KMnO <sub>4</sub>	7,7 ± 0,3
Бидистиллированная с окислением KMnO <sub>4</sub>	7,7 ± 0,3

Величина ХПК<sub>Cr</sub> дистиллированной воды превышает величину ХПК<sub>Cr</sub> бидистиллированной воды примерно в два раза, поэтому все растворы для определения ХПК<sub>Cr</sub> чистых вод необходимо готовить на бидистиллированной воде. Поскольку величины ХПК<sub>Cr</sub> двух образцов бидистиллированной воды одинаковы, перегонку дистиллированной воды можно производить без окисления. Определяемое значение ХПК<sub>Cr</sub> должно быть не менее 1/3 ХПК<sub>Cr</sub> бидистиллированной воды, т. е. 3 мг О/дм<sup>3</sup>.

Глава 7. Метрологические характеристики модифицированной методики определения ХПК<sub>Cr</sub>.

Правильность получаемых по модифицированной методике результатов была проверена с помощью разработанной стандартной смеси. Результаты анализа стандартной смеси по модифицированной методике приведены на рис. 4.

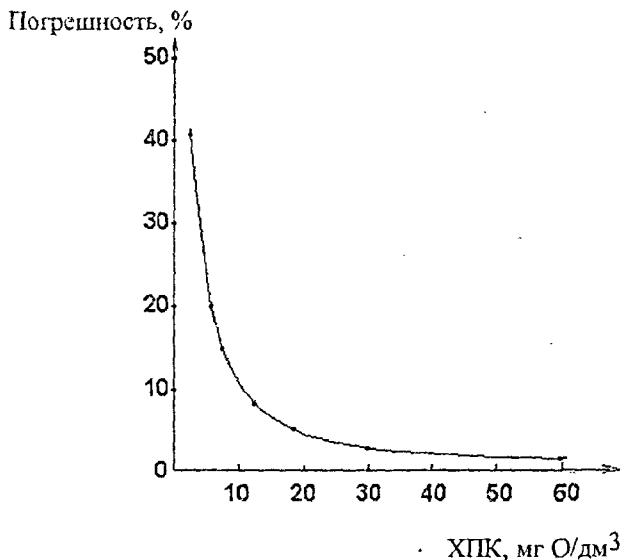


Рис. 4. Зависимость значения суммарной погрешности от величины  $XPK_{CT}$  при определении по модифицированной методике.

Согласно рис. 4, определение  $XPK_{CT}$  по модифицированной методике повышает чувствительность арбитражной методики почти в 3 раза. На уровне 10 мг О/дм³ погрешность определения составляет 10 %, на уровне 7 мг О/дм³ - 15 %, на уровне 4 мг О/дм³ - 25 %, на уровне 3 мг О/дм³ - 40 %.

Рассмотрена возможность использования модифицированной методики определения  $XPK_{CT}$  для оценки качества вод по отношению к фоновой величине окисляемости природных систем. Исследовано также использование данной методики для анализа питьевой и снеговой воды. В табл. 9 (стр. 20) приведены результаты определения окисляемости чистых вод по модифицированной методике. Содержание хлорид - иона определяли аргентометрически. Во всех исследованных образцах содержание хлорид - иона было ниже 800 мг/дм³.

Из табл. 9 видно, что величина  $XPK_{CT}$  холодной воды больше, чем горячей, что может быть связано с частичным удалением органических соединений. Некоторое различие величин  $XPK_{CT}$  питьевой воды из различных источников объясняется, видимо, применяемым способом и степенью очистки. Величины  $XPK_{CT}$  снеговой воды в городской и сельской местности различаются незначительно.  $XPK_{CT}$  прудовой воды несколько выше  $XPK_{CT}$  речной воды, что связано с проточностью водной системы.

Известно, что величина окисляемости природной воды в значительной

Величина ХПК<sub>Cr</sub> чистых вод по модифицированной методике (n = 3, P = 0,95).

№	Образец воды*	ХПК <sub>Cr</sub> , мг О/дм <sup>3</sup>
1	Питьевая	18,8 ± 0,8
2	Питьевая	24,2 ± 0,8
3	Питьевая	19,2 ± 0,6
4	Питьевая	26,8 ± 0,8
5	Питьевая	17,1 ± 0,3
6	Питьевая	20,2 ± 0,6
7	Питьевая	26,1 ± 0,6
8	Питьевая	28,2 ± 0,8
9	Снеговая	39,2 ± 0,6
10	Снеговая	38,8 ± 0,6
11	Снеговая	37,9 ± 0,3
12	Снеговая	35,5 ± 0,3
13	Речная	43,2 ± 0,8
14	Речная	48,1 ± 0,8
15	Речная	54,2 ± 0,6
16	Речная	27,3 ± 0,6
17	Прудовая	38,3 ± 0,6
18	Прудовая	58,8 ± 0,8

\* Образцы № 1, 3, 5, 7 - горячая водопроводная вода, образцы № 2, 4, 6, 8 - холодная водопроводная вода. Образцы № 1, 2 были отобраны в г. Москва (ул. Теплый стан) 17.03.2000 г, образцы № 3, 4 были отобраны в г. Москва (ул. Радио) 24.03.2000 г, образцы № 5, 6 были отобраны в г. Мытищи 5.04.2000 г, образцы № 7, 8 были отобраны 7.04.2000 г в п. Щапово Подольского р-на. Образцы № 9 - 12 - талая снеговая вода, отобранная в г. Москва (ул. Радио) 24.03.2000 г, в г. Мытищи 5.04.2000 г, в п. Щапово Подольского р-на 6.04.2000 г, в деревне Ознобишино Подольского р-на 6.04.2000 г. Образцы № 13 - 16 - речная вода, отобранная в г. Мытищи (река Яуза) 5.04.2000 г, в г. Подольск (река Пахра) 14.04.2000 г, в г. Москва (Москва - река) 12.04.2000 г, в деревне Ознобишино Подольского р-на (река Моча) 7.04.2000 г. Образцы № 17, 18 - прудовая вода, отобранная в п. Щапово Подольского р-на 7.04.2000 г, в деревне Песье Подольского р-на 13.04.2000 г.

степени зависит от времени отбора пробы. Мы проанализировали изменение величины ХПК<sub>СТ</sub> речной и прудовой воды в весенние месяцы. Результаты исследования приведены в табл. 10.

Из табл. 10 видно, что наименьшее значение ХПК<sub>СТ</sub> и речной и прудовой воды приходится на начало весны (март). В середине и конце весны (апрель, май) значение ХПК<sub>СТ</sub> и речной и прудовой воды повышается.

Таблица 10.

ХПК<sub>СТ</sub> речной и прудовой воды (n = 3, P = 0,95).

Месяц	ХПК <sub>СТ</sub> , мг О/дм <sup>3</sup>	
	речной воды	прудовой воды
Март	27,3 ± 0,6	38,3 ± 0,6
Апрель	35,5 ± 0,6	41,2 ± 0,8
Май	71,2 ± 0,8	89,3 ± 0,8

Модифицированная методика была использована нами для исследования количества вымываемого органического вещества из пластиковой посуды для хранения пищевых продуктов при умеренном суточном освещении. Полученные результаты приведены в табл. 11.

Таблица 11.

Величина ХПК<sub>СТ</sub> воды из пластиковой бутылки (n = 3, P = 0,95).

Срок хранения, дней	ХПК <sub>СТ</sub> , мг О/дм <sup>3</sup>
0	7,7 ± 0,3
30	8,4 ± 0,8
60	12 ± 0,3
90	14 ± 0,8

Из табл. 11 видно, что при хранении воды в пластиковой посуде для пищевых продуктов она вымывает органические вещества, поэтому длительное хранение воды в такой посуде нежелательно.

#### ВЫВОДЫ.

1. Методы БПК, ХПК и ОПК различаются по смыслу, получаемым результатам и все они недостаточно адекватно характеризуют потребность кислорода на окисление примесей вод в природных условиях: в случае БПК помехи вносит процесс нитрификации, при определении ХПК окисляется вполне устойчивый в природных условиях ион Cl<sup>-</sup>, в условиях определения ОПК восстанавливаются ионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

2. Любые отклонения от арбитражной методики определения  $XPK_{Cr}$ : уменьшение количества катализатора (сульфата серебра), сокращение времени анализа за счет повышения концентрации кислоты, отсутствие сульфата ртути(II) - приводят к несопоставимости результатов анализа.

3. Стандартная смесь, используемая для оценки правильности результатов определения  $XPK_{Cr}$ , должна содержать вещества, окисляющиеся с различной полнотой и по различным механизмам. Предложена стандартная смесь, состоящая из эквинормальных количеств уксусной кислоты, этиленгликоля, диметилформамида и нитробензола.

4. С помощью предложенной стандартной смеси установлены метрологические характеристики арбитражной методики определения  $XPK_{Cr}$  - дихроматное. Диапазон измерений  $XPK_{Cr}$  по арбитражной методике должен составлять от 15 до 180 мг О/дм<sup>3</sup>.

5. Разработана методика определения малых содержаний  $XPK_{Cr}$ , основанная на дифференциальном титровании, при котором основная часть избытка дихромат - иона снимается введением 0,25 н. раствора соли Мора, а оставшийся дихромат - ион оттитровывается 0,05 н. раствором соли Мора.

6. Нижняя граница измеряемого диапазона по модифицированной методике определения  $XPK_{Cr}$  на фоне  $XPK_{Cr}$  бидистиллированной воды при допущении 10 %-ной погрешности составляет 10 мг О/дм<sup>3</sup>, при допущении 15 %-ной погрешности - 7 мг О/дм<sup>3</sup>, при допущении 25 %-ной погрешности - 4 мг О/дм<sup>3</sup>, при допущении 40 %-ной погрешности - 3 мг О/дм<sup>3</sup>.

7. Модифицированная методика определения  $XPK_{Cr}$  использована при анализе чистых вод.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Дедков Ю. М., Елизарова О. В., Кельина С. Ю. Качество воды и здоровье человека. Сб. научн. ст. Одесса: ОЦНТЭИ, 1999. С. 77-81.
2. Дедков Ю. М., Кельина С. Ю., Елизарова О. В. // Заводская лаборатория Диагностика материалов. 2000. 66. 1. 12-19.
3. Дедков Ю. М., Елизарова О. В., Кельина С. Ю. // Журн. аналит. химии 2000. 55. 8. С. 1-6.
4. Дедков Ю. М., Кельина С. Ю., Елизарова О. В. // Збірник наукових праць УДМТУ. Миколаїв: УДМТУ, 2000. № 318. С. 24-28.
5. Дедков Ю. М., Елизарова О. В., Кельина С. Ю. // Химия и технологии воды. 2000. (в печати).
6. Дедков Ю. М., Елизарова О. В., Кельина С. Ю. // Тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 1998. С. 157-158.
7. Дедков Ю. М., Елизарова О. В., Кельина С. Ю. // Анал. объектов окружающей среды: Тез. докл. 3 Всерос. конф. "ЭКОАНАЛИТИКА" с международным участием. Краснодар, 1998. С. 15-16.