



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 49786

(13) C2

(51) 6 G01N21/76

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНОГО СПОЖИВАННЯ КИСНЮ

1

2

(21) 94013311

(22) 21 01 1994

(24) 15 10 2002

(46) 15 10 2002, Бюл. № 10, 2002 р

(72) Запорожець Ольга Антонівна, Набіванець Богдан Йосипович, Погасій Людмила Борисівна, Макарєнко Ганна Іванівна, Сухан Василь Васильович

(73) Київський університет імені Тараса Шевченка

(57) Спосіб визначення хімічного споживання кисню шляхом кип'ятіння проби води з біхроматом калію в сірчано-кислотному середовищі, з наступним визначенням кількості хрому (III), що утворився, який відрізняється тим, що пробу води об'ємом 0,25 мл нагрівають протягом 10 хв при температурі 200°C у відсутності каталізатора, а кількість хрому (III) визначають хемілюмінесцентним методом по реакції з 4-дітиламінофталпідразином

Винахід відноситься до аналітичної хімії і стосується визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в межах 0,1 - 200 мг О/л, що може бути застосовано при аналізі вод різних категорій умовно чистої, природної та стічної ХСК є важливим інтегральним параметром, що характеризує ступінь забрудненості вод органічними речовинами. Теоретичним значенням ХСК називають кількість кисню (або окисника у перерахунку на кисень) в мг/л, яка необхідна для повного окиснення органічних речовин, що містяться, в пробі [1]. Величина ХСК є умовною, вона залежить як від вибору окисника, так і від умов проведення аналізу. Для визначення ХСК природних вод запропоновано багато методів, які розрізняються між собою окисниками та умовами проведення реакції. За природою окисника розрізняють методи перманганатний, іодатний, біхроматний, церієвий [1]. Найбільше поширювання одержали методи визначення ХСК з використанням перманганату і біхромату калію, вони уніфіковані і в більшості країн прийняті як стандартні. В Японії - перманганатний, в країнах СНГ та у Німеччині - біхроматний.

Перманганатний метод [2] м'який, передбачає кип'ятіння проби на протязі 10 хвилин в умовах, коли руйнуються легкоокиснювані органічні речовини. Тому за допомогою перманганатного способу кількісно характеризують лише групу речовин, що уявляє першочергову небезпеку для кисневого бюджету води. Принцип біхроматного арбітражного методу [1] визначення ХСК полягає в окисненні органічних речовин біхроматом калію з наступним визначенням надлишку останнього титруванням сіллю Мора. Біхроматний метод визначення ХСК є

жорстким - проби кип'ятять з  $K_2Cr_2O_7$  на протязі 2-х годин (концентрація біхромату становить  $10^{-3}M$ , фон 8 М дірчава кислота). В цих умовах більшість органічних речовин окиснюється до  $CO_2$  і  $H_2O$ . Величини ХСК, одержані біхроматним методом, добре корелюють з даними визначення загального органічного вуглецю і [2]. Окислення органічних речовин в цих умовах прискорюється і охоплює практично всі органічні сполуки при застосуванні каталізатора  $Ag_2SO_4$ . Результат ХСК, знайдений експериментально, становить 95 - 98% від ХСК теор. Втрати пояснюються, головним чином, утворенням летких продуктів розкладу ( $CO$ ,  $CH_4$ ). Деякі органічні речовини утворюють  $N_2$  замість  $NH_3$ , що призводить до помилки з протилежним знаком. Не окислюються піридин та його гомологи, пірол, піролідін, нікотинова кислота та інші азотовмісні гетероциклічні сполуки, бензол, толуол, ароматичні вуглеводи, парафін, нафталін. Якщо проба містить неорганічні відновники, то їх кількість визначають окремо іншими методами і віднімають (у перерахунку на кисень) з результату визначення ХСК. Хлорид-іони маскують, додаючи сульфат ртуті(II).

Недоліками цього методу є невисока чутливість (при ХСК < 50 мг О/л похибка значно збільшується), токсичність (внаслідок застосування сульфату ртуті), значна тривалість (2,5 години), неекономічність (необхідність застосування сульфату срібла), недостатня селективність (заважають хлориди).

Запропоновано більш простий спосіб визначення ХСК за допомогою прямого потенціометричного контролю [2] за витратою окисника. Але спо-

(13) C2

(11) 49786

(19) UA

сіб недостатньо чутливий при ХСК < 40мг О<sub>2</sub>/л помптно збільшується похибка аналізу. В зв'язку з великим об'ємом визначень ХСК їх трудомісткість поширюються інструментальні фізико-хімічні методи, в яких ХСК визначають у два етапи кип'ятіння проби з біхроматом калію, потім фізико-хімічне визначення надлишку окисника [3].

Найбільш близьким за технічною сутністю та результатами, що досягаються, є спосіб визначення ХСК шляхом окиснення органічних речовин біхроматом калію з наступним відділенням хрому(Ш), що утворився, від надлишку біхромату 1 фотометричним визначенням його по реакції з етилендіамінтетраоцтовою кислотою [1]. Спосіб дозволяє визначати ХСК в межах 2 - 100мг/л. Недоліками вказаного способу є значна тривалість аналізу (3 години), трудомісткість (12 операцій), недостатня економічність (необхідність застосування сульфату срібла), токсичність (застосування сульфату ртуті для маскування хлоридів та великого об'єму концентрованої сірчаної кислоти - 35мл на одну пробу).

Задача винаходу - підвищення чутливості, вибіркової, експресності, економічності способу визначення ХСК та зменшення його токсичності.

Вирішення задачі досягається тим, що в способі визначення ХСК шляхом нагрівання проби з біхроматом калію в сірчаноокисному середовищі з наступним визначенням концентрації хрому(Ш), що утворився, пробу об'ємом 0,25мл нагрівають з біхроматом калію у відсутності сульфату срібла на протязі 10хв при температурі 200°C, а хром(Ш) визначають хемілюмінесцентним методом по реакції з 4-діетиламінофталгідрозидом (ДЕАФГ) [4].

Суттєвими відзнаками винаходу є те, що в біхроматному способі визначення ХСК шляхом кип'ятіння проби з біхроматом калію в сірчаноокисному середовищі з наступним визначенням кількості хрому(Ш), що утворився, пробу води об'ємом 0,25мл нагрівають на протязі 10хв при температурі 200°C у відсутності каталізатору, а кількість хрому(Ш) визначають хемілюмінесцентним методом.

Використання винаходу дає позитивний ефект у порівнянні з відомим способом, що виражається в збільшенні чутливості визначення ХСК в 20 разів (границя визначення складає 0,1мг О<sub>2</sub>/л замість 2мг О<sub>2</sub>/л за прототипом), експресності в 9 разів (тривалість аналізу 20 хвилин замість 3 годин за прототипом), селективності (не заважають хлорид-іони), економічності та безпечності (немає потреби в застосуванні солей срібла 1 ртуті, та зменшення кількості концентрованої сірчаної кислоти в 100 разів).

Оптимальні умови

об'єм проби 0,25мл,

об'єм концентрованої сірчаної кислоти 0,25мл, температура нагрівання з біхроматом в сірчаноокисному середовищі 200°C, час нагрівання 10хв.

Порівняння способу, що пропонується, з прототипом показує відповідність його критеріям "новизна", "винахідницький рівень", "промислова придатність".

Винахід ілюструється наступними прикладами

#### Приклад 1

В скляний бюкс місткістю 10мл вводять 0,25мл проби, 0,25мл 0,25N розчину K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, приготовленого на концентрованій сірчаній кислоті (d = 1,84), закривають бюкс кришкою і витримують в сушильній шафі при температурі 200°C на протязі 10 хвилин. Охолоджену реакційну суміш нейтралізують до pH 2,5 2 M розчином KOH і доводять бідистилятом до позначки мірної колби на 25мл. В кювету вміщують бідистилят, з розрахунку на загальний об'єм 5мл, 1мл боратного буферного розчину (pH 11, приготовленого як вказано в [5]), 0,1мл 0,1M KOH, 0,1мл 2•10<sup>-3</sup>M ДЕАФГ, 0,1мл 10<sup>-3</sup>M розчину трилону Б, 0,2мл 10<sup>-2</sup>M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,1мл проби та вимірюють суму світла за 30с. Для побудови калібрувального графіка крім проби додають 0,1, 0,2 та 0,3мл стандартного розчину хрому з концентрацією 10<sup>-5</sup>моль/л. Визначення проводять методом добавок з контролем "фоновий світіння".

Для визначення "фону" замість проби в реакційну суміш вводять 0,1мл бідистилята, обробленого аналогічно пробі. Вміст хрому(Ш) знаходять за калібрувальним графіком, побудованим в координатах 1 (інтенсивність ХЛ) - V<sub>а(Ш)</sub>(мл) значення ХСК розраховують за формулою

$$XCL(мгО_2/л) = \frac{\Delta V \times C \times 3 \times 8 \times a \times 1000}{V}$$

де

$\Delta V$  - об'єм стандартного розчину хрому(Ш), знайдений за графіком (мл),

C - концентрація стандартного розчину Cr(III) (моль/л),

3 - коефіцієнт перерахунку на кисень,

8 - молярна маса еквіваленту кисню (г/моль),

a - кратність розведення проби,

V - об'єм проби, взятий для хемілюмінесцентного визначення (мл). Знайдено ХСК природної води (21 ± 2)мгО<sub>2</sub>/л. ХСК цієї води, знайдене уніфікованим біхроматним способом, складає (22 ± 5)мгО<sub>2</sub>/л. Видно, що результати визначення ХСК запропонованим - способом узгоджуються з даними уніфікованого біхроматного способу.

Таким чином, необхідний об'єм концентрованої сірчаної кислоти зменшено в 100 разів завдяки зменшенню проби та застосуванню чутливого ХЛ методу визначення хрому(Ш).

#### Приклади 2-7

Дослідження повноти окиснення легко- (оксалат) та важкоокиснюваних (децилсульфату, додецилсульфату натрію) речовин на модельних розчинах.

В скляний бюкс місткістю 10мл вводять по 0,25мл розчинів децилсульфату, додецилсульфату натрію, оксалату та діетиламіну, та всі компоненти, як в прикладі 1, закривають кришками і проводять всі операції як вказано в прикладі 1.

В кювету вміщують всі компоненти як в прикладі 1, вимірюють суму світла, визначають кількість хрому (Ш) та перераховують на ХСК як вказано в прикладі 1. Результати наведені в таблиці

Результати визначення ХСК модельних розчинів органічних речовин у відсутності та присутності сульфату срібла\* (P = 0,95, n = 6)

Приклад, №	Речовина	ХПК, мгО/л	
		теоретичне	знайдено практично
2	додецилсульфат	40	39 ± 2
3*	„-“	100	99 ± 5
4	децилсульфат	48	45 ± 2
5	оксалат	2	2,1 ± 1,0
6	„-“	200	195 ± 9
7	диетиламін	32	29 ± 2

З таблиці 1 видно, що результат ХСК, знайдений експериментально, становить 91 - 105% від ХСК теор. Повне окиснення навіть важкоокиснюваних сполук досягається у відсутності каталізатору - сульфату срібла. Границя визначення, розрахована за 3s-критерієм, становить 0,1мгО/л. Лінійний діапазон зберігається в межах ХСК до 200мгО/л.

Приклад 8

Вивчення впливу іонів важких металів на правильність визначення ХСК

В скляний бюкс місткістю 10мл вводять 0,25мл розчину децилсульфату як в прикладі 4, а також по 0,1мг нітратів заліза (П), міді (П), цинку (П), марганцю (П), та всі компоненти як в прикладі 1, закривають кришкою і проводять всі операції як вказано в прикладі 1.

В кювету вміщують всі компоненти як в прикладі 1, вимірюють суму світла, визначають кількість хрому (Ш) та перераховують на ХСК як вказано в прикладі 1.

Знайдено ХСК (46 ± 2)мгО/л, що співпадає з величиною ХСК цього розчину, знайденою у відсутності іонів важких металів (приклад 4). Таким чином, іони важких металів при концентрації їх в воді на рівні ГДК не заважають визначенню ХСК запропонованим способом.

Приклади 9-12

Вивчення впливу хлорид-іонів на результати визначення ХСК в воді

В скляні бюкси місткістю 10мл вводять відповідно 0,25мл води без хлориду, та з вмістом хлориду 25 та 70мг/л та всі компоненти, як в прикладі 1, закривають кришками і проводять всі операції як вказано в прикладі 1.

В кювету вміщують всі компоненти як в при-

кладі 1, вимірюють суму світла, визначають кількість хрому (Ш) та перераховують на ХСК як вказано в прикладі 1. Результати наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Результати визначення ХСК в воді у відсутності хлоридів та в їх присутності арбітражним методом\* та способом, що пропонується

Приклад, N	Вміст хлориду, мг/л	ХСК, мгО/л
9	-	24 ± 2
10	25	23 ± 2
11	70	25 ± 3
12	-	23 ± 5 *

З таблиці 2 видно, що хлорид при концентрації його ≤ 70мг/л не заважає визначенню ХСК вказаним способом.

Література

1. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М. Химия, 1984, с. 73-81.

2. Дугин Г.В., Писаревский А.М., Полозова И.П. Прямое потенциометрическое определение органических веществ (ХПК) в воде. Химия и технология воды, 1985, т. 7, № 4, с. 51-53.

3. Fisher D.B., Haskill I.H. Water and Pollut Contr. 1975, 113, № 1, P. 24-25.

4. Дубовенко Л.И., Запорожец О.А., Пятницкий И.В. Хемиллюминесцентное определение хрома в рассолах и сточных водах. Химия и технология воды, 1986, т. 8, № 5, с. 50-52.

5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М. Химия, 1989, с. 273.

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71