

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Методика

проведения измерений химического потребления кислорода (ХПК) при использовании рН-метра - иономера ЭКОТЕСТ-120 в качестве автоматизированного измерителя ХПК

Г1 Назначение и область применения

Г1.1 Настоящая методика предназначена для прямого потенциометрического экспресс-анализа бихроматной окисляемости (химического потребления кислорода - ХПК) природных, технологических, сточных вод, вытяжек почв и донных отложений, микробиологических, физиологических и других сред с помощью рН-метра - иономера ЭКОТЕСТ-120.

Методика полностью основана на аттестованной «Методике выполнения измерений массовой концентрации химически потребляемого кислорода в пробах природных и сточных вод бихроматно-потенциометрическим методом», ПНД Ф 14.1:2-19-95.

Г1.2 Диапазон измеряемых величин ХПК, мг О/л 30...1500;
Погрешность измерения ХПК в комплекте с измерительной ячейкой, % 12

Г1.3 Условия проведения измерений:

температура окружающего воздуха, °С 10...35;
атмосферное давление, кПа 96...106;
мм рт. ст. 730...790;
относительная влажность воздуха при 25 °С, % до 80

Г2 Средства измерений, вспомогательные устройства, посуда, реактивы и материалы:

Г2.1 Измерительный преобразователь ЭКОТЕСТ-120.

Г2.2 Мешалка магнитная ММ-5.

Г2.3 Штатив лабораторный ШЛ-4.

Г2.4 Подставка тефлоновая.

Г2.5 Весы аналитические лабораторные АДВ-200М

Г2.6 Колба термостойкая емкостью 500 см³

Г2.7 Мерные колбы, цилиндры, пипетки, дозаторы

Г2.8 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Г2.9 Кислота серная концентрированная по ГОСТ 4204.

Г2.10 Кислота щавелевая двухводная по ТУ 6-09-1519.

Г2.11 Калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220.

Г2.12 Марганец (II) серноокислый 5-водный по ГОСТ 435.

Г2.13 Серебро серноокисное по ТУ 6-09-02-426-87.

Г2.14 Церий (IV) серноокислый 4-водный по ТУ 6-09-03-380-74.

Г3 Метод измерения и его сущность

В основу метода положено проведение прямых потенциометрических измерений в кипящем рабочем растворе, в состав которого входят компоненты окислительно-восстановительных систем $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$. Вследствие высокой селективности редоксметрического электрода из титано-силикатного стекла к окислительно-восстановительной системе $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, зависимость его потенциала от состава раствора выражается уравнением

$$E_1 = E_0 + \lg \frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}}, \quad (1)$$

где Ce^{4+} , Ce^{3+} - количество грамм-эквивалентов Ce^{4+} и Ce^{3+} в реакционной смеси.

При введении в реакционную смесь восстановителей протекает реакция, приводящая к изменению соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм системы Ce^{4+}/Ce^{3+} , которое непрерывно регистрируется измерительным редоксметрическим электродом.

По окончании взаимодействия зависимость потенциала от состава раствора определяется уравнением

$$E_2 = E_1 + S \cdot \lg \frac{Ce^{4+} - x}{Ce^{3+} - x}, \quad (2)$$

где $S = 79,3$ мВ (при температуре кипения смеси 127°C);

x - количество грамм-эквивалентов прореагировавшего восстановителя во введенном объеме анализируемой пробы.

Расчет величин ХПК на основании полученных экспериментальных данных (E_1 и E_2) выполняется по уравнению

$$ХПК = \frac{(Y-1) \cdot Ce^{3+} \cdot Ce^{4+}}{Y \cdot Ce^{3+} \cdot Ce^{4+}} \cdot \frac{8 \cdot 10^6}{V_{пр}} [\text{мг О/л}], \quad (3)$$

где $Y = \text{anti} \lg \frac{E_1 - E_2}{S}$,

$V_{пр}$ - объем анализируемой пробы, мл.

Значения Ce^{3+} и Ce^{4+} получают в результате проведения градуировки рабочего раствора, которая заключается в фиксировании потенциала редоксметрического электрода в исходном рабочем растворе (E_1), после введения первой добавки стандарта (E_2) и после введения повторной добавки стандарта (E_3).

Расчет проводится по следующим уравнениям

$$Ce^{4+} = \frac{Y_2 - Y_1}{10^3 \cdot [(Y_2 - 1)/1,5 - 2(Y_1 - 1)]}, \quad (4)$$

$$Ce^{3+} = \frac{1}{2 \cdot 10^3 (Y_1 - 1) - Y_1 / Ce^{4+}}, \quad (5)$$

где $Y_1 = \text{anti} \lg \frac{E_1 - E_2}{S}$; $Y_2 = \text{anti} \lg \frac{E_1 - E_3}{S}$

Г4 Подготовка к выполнению измерений

Г4.1 Отбор и хранение проб.

Пробы воды объемом не менее 250 см^3 отбирают в стеклянные флаконы, предварительно ополоснув их анализируемой водой. Отбираемая для анализа вода должна перетекать через край флакона, чтобы там не остались пузырьки воздуха.

Анализ выполняется в день отбора пробы воды или, если это невозможно, пробу консервируют добавлением 1 см^3 концентрированной серной кислоты на 1 дм^3 и хранят при $3-4^\circ\text{C}$ не более суток.

Для одного анализа отбирают параллельно по 3 пробы воды (одна резервная)

Г4.2 Приготовление растворов, необходимых для выполнения измерений

Г4.2.1 Приготовление раствора серной кислоты концентрацией $14,5 \text{ моль/дм}^3$.

К 153 см^3 дистиллированной воды порциями при перемешивании добавляют

847 см³ концентрированной серной кислоты (“хч”). Раствор перемешивают и охлаждают до комнатной температуры. Контроль концентрации производят по результатам измерения плотности ($d = 1,745 \text{ г/см}^3$ при $t = 20 \text{ °C}$).

Если концентрацию устанавливают при других температурах, то вводят температурную поправку. В термостойкую колбу вместимостью 500 см³ вносят 34,5 см³ данного раствора для последующего приготовления раствора “б”.

Г4.2.2 Приготовление раствора серной кислоты концентрацией 7,5 моль/дм³.

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 26 см³ раствора серной кислоты концентрацией 14,5 моль/дм³ и доводят водой до метки.

Г4.2.3 Приготовление раствора “а”.

Измерив с помощью цилиндра объем оставшегося раствора серной кислоты концентрацией 14,5 моль/дм³, вносят навеску сернокислого серебра (“хч”) из расчета 0,1 г на 100 см³ раствора и перемешивают до полного растворения соли.

Г4.2.4 Приготовление раствора “б”.

В термостойкую колбу, содержащую 34,5 см³ раствора серной кислоты концентрацией 14,5 моль/дм³, вносят 465,5 см³ дистиллированной воды, 80,8 г четырехводного сульфата церия (IV) (“ч”), 3,42 г калия двуххромовокислого (“хч”), 0,7 г марганца (II) сернокислого (“хч”), 1,36 г щавелевой кислоты (“хч”). Смесь интенсивно перемешивают в течение 20 мин с помощью магнитной мешалки, затем нагревают до температуры 70-80 °C и вновь перемешивают до полного растворения солей. Раствор пропускают через фильтр Шотта №1.

Срок хранения раствора - до появления осадка. Перед началом работы перемешивают раствор с помощью магнитной мешалки.

Г4.2.5 Приготовление раствора щавелевой кислоты.

В мерную колбу емкостью 50 см³ вносят 1,576 г щавелевой кислоты (“хч”). Доводят до метки раствором серной кислоты концентрацией 7,5 моль/дм³. Перемешивают до полного растворения. (Для приготовления раствора можно использовать раствор серной кислоты концентрацией 14,5 моль/дм³, добавив в мерную колбу с навеской щавелевой кислоты 26 см³ раствора серной кислоты и доведя до метки дистиллированной водой). Раствор хранят до появления осадка.

Г4.2.6 Приготовление контрольных растворов винной кислоты.

Навеску винной кислоты 3,7600 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, вносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Теоретическое значение ХПК приготовленного раствора составляет 20000 мг О/дм³.

Раствор винной кислоты со значением ХПК 200 мг О/ дм³ готовится следующим образом: 1 см³ раствора винной кислоты со значением ХПК 20 000 мг О/дм³ вносят в мерную колбу емкостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор винной кислоты со значением ХПК 600 мг О/ дм³ готовится следующим образом: 3 см³ раствора винной кислоты со значением ХПК 20 000 мг О/дм³ вносят в мерную колбу емкостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор винной кислоты со значением ХПК 1200 мг О/дм³ готовится следующим образом: 6 см³ раствора винной кислоты со значением ХПК 20 000 мг О/дм³ вносят в мерную колбу емкостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Г4.3 Собирают установку для измерения ХПК, состоящую из вторичного измерительного преобразователя ЭКОТЕСТ-120 (ИП), нагревательного блока (НБ), измерительной ячейки, выполненной из термостойкого стекла с размещенными в ней измерительным электродом и электродом сравнения, нагревательным элементом и обратным холодильником в соответствии с рис.1.

Схема подключения элементов установки к ИП приведена на рис.2.

Измерительный электрод и электрод сравнения (вспомогательный) с помощью кабеля подключают к разъему “Изм” измерительного преобразователя ЭКОТЕСТ-120. Вставляют штекер входного кабеля НБ, выходящий из передней панели блока в гнездо разъема “КОМ” ИП, а второй кабель подключают к нагревательному элементу. Разъем «ВСП» ИП соединяют однопроводным кабелем к разъему ⊥ НБ. Вилку сетевого шнура НБ включают в розетку. ИП ЭКОТЕСТ-120 подключают к питанию в соответствии с п.2.2.2 настоящего Руководства по эксплуатации. Включают ИП нажатием кнопки “ВКЛ” и прогревают в течение 15 мин.

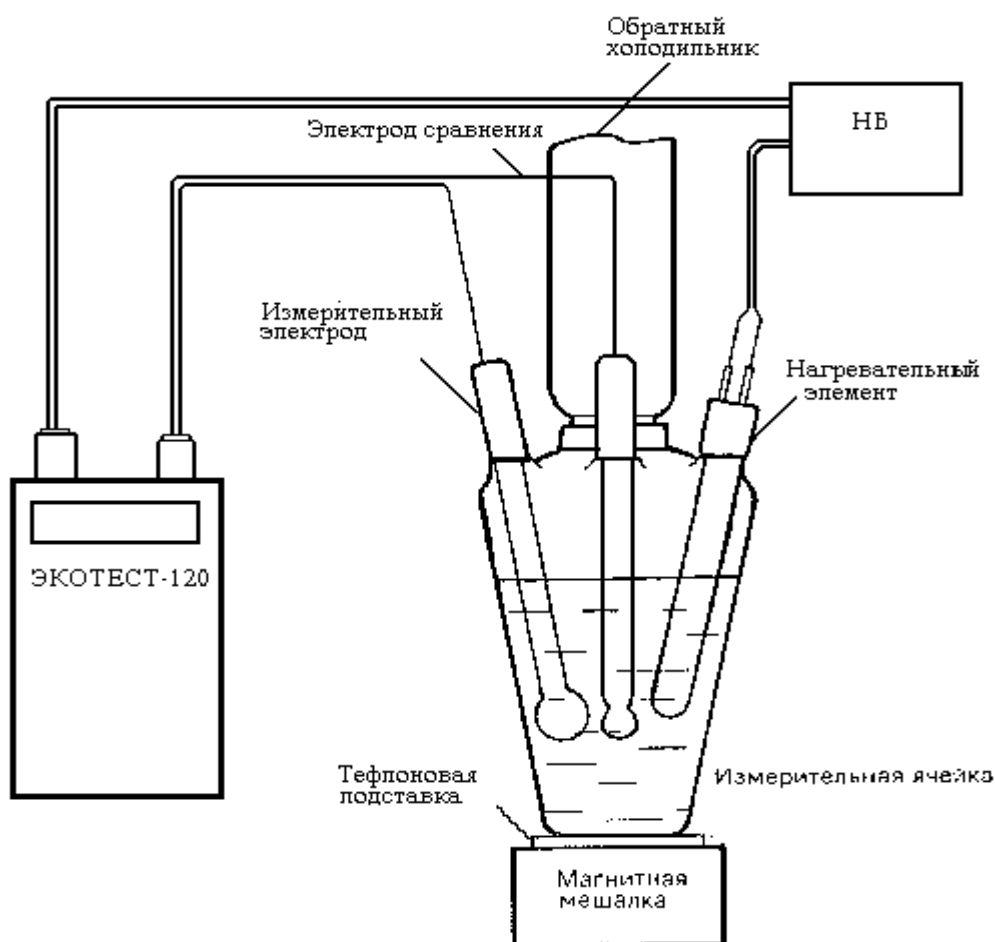


Рисунок Г1
Схема установки для измерения ХПК

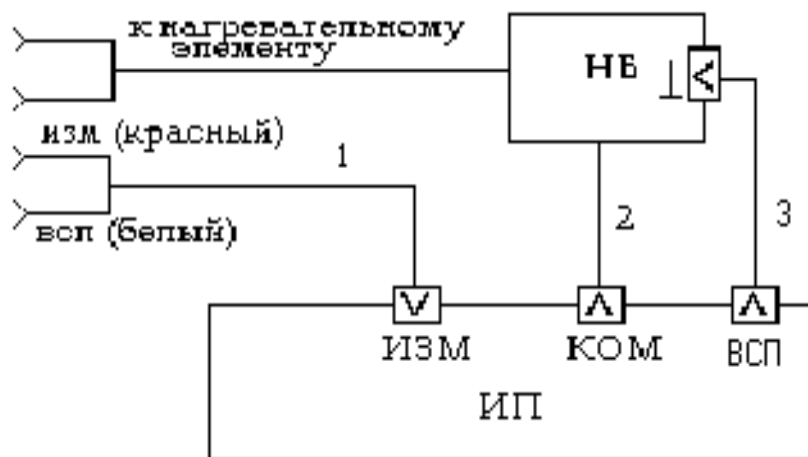


Рисунок Г2

Схема подключения элементов установки к измерительному преобразователю (ИП)

- 1 - кабель для подключения измерительной ячейки
- 2 - кабель для подключения нагревательного блока (НБ)
- 3 - кабель заземления

Г5 Порядок работы

Г5.1 Режим работы прибора при измерении ХПК задается с клавиатуры ИП нажатием следующих кнопок:

F₂ - вход в меню ХПК

КЛБ - режим градуировки (калибровки)

ИЗМ - режим измерения ХПК

мг/л - вызов индикации измеренного значения ХПК

F₁ - вход в меню просмотра параметров при калибровке и потенциала при измерениях в пробе

“←“ и “→“ - выбор индицируемого параметра в меню просмотра

ОТМ - выход из ранее установленного режима работы и в главное меню ИП

Индикация текущих и фиксируемых потенциалов, текущее время очередного этапа калибровки или измерения ХПК и условный номер этапа отображаются на дисплее ИП.

Г5.2 Проведение градуировки (калибровки)

Г5.2.1 В измерительную ячейку помещают 10 см³ дистиллированной воды, 20 см³ раствора “а” и 10 см³ раствора “б”. Включают тумблером нагревательный блок, на передней панели которого загорится зеленый светодиод.

Г5.2.2 Для входа в меню ХПК нажимают кнопку “F₂” на панели управления ИП. На дисплее индикатора появится сообщение:

Измерение ХПК

Изм. Клб. 0

Нажимают кнопку “КЛБ”. На дисплее появится сообщение:

Нагрев xx:xx
калибровка 1

В правом верхнем углу будет индицироваться отсчет времени очередного этапа процесса, цифра в правом нижнем углу - условный номер текущего этапа (“1” - интенсивный нагрев).

На передней панели НБ загорается красный светодиод.

Через 4 мин. прибор перейдет в режим ослабленного нагрева (красный светодиод изменит характер свечения) и установления показаний (этап “2”). Раздастся длинный звуковой сигнал. Отсчет времени начнется с нуля, ИП переходит в режим измерения потенциала E_1 . На дисплее появится сообщение:

E1 xx: xx
xxxx.xx мВ 2

На нижней строке в левой части индицируется текущее значение потенциала. Через 2 мин. прибор переходит в режим ожидания установления потенциала (этап “3”).

После того, как прибор зафиксирует установление потенциала, раздастся звуковой сигнал, на нижней строке дисплея фиксируется значение E_1 , на верхней строке появится надпись E_2 .

При этом прибор переходит в режим ожидания добавки раствора (этап “4”). Отсчет времени начнется с нуля.

Г5.2.3 В измерительную ячейку вводят 1 см^3 стандартного раствора щавелевой кислоты. Прибор переключается в режим измерения потенциала (этапы “2”, “3” и “4”) и подает звуковой сигнал. После завершения этапа “3” на нижней строке дисплея фиксируется значение E_2 , на верхней строке появится надпись E_3 .

Г5.2.4 В измерительную ячейку вводят 2 см^3 стандартного раствора щавелевой кислоты. Измерение происходит аналогично п.5.2.3. После завершения этапа “3” прибор подает длинный звуковой сигнал и нагрев отключается полностью. На дисплее появится сообщение **“Калибровка окончена”**. Нажав кнопку “ОТМ” выходят в меню ХПК.

Г5.2.5 Для просмотра записанных в ходе калибровки потенциалов нажимают кнопку F_1 . Перебор величин осуществляют кнопками “←” и “→”. При этом доступен просмотр следующих величин:

E - значение потенциала, полученное при измерении ХПК последней пробы;

E_1, E_2, E_3 - значения потенциалов, полученные в ходе последней калибровки;

Ce^{3+} - концентрация в реакционной смеси Ce^{3+} ($\times 10^{-3}$) г-экв/40 см^3 ;

Ce^{4+} - концентрация в реакционной смеси Ce^{4+} ($\times 10^{-3}$) г-экв/40 см^3 ;

Ce - сумма концентраций в реакционной смеси ($\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+}$) $\times 10^{-3}$ г-экв/40 см^3 .

Для выхода в меню ХПК нажимают кнопку “ОТМ”.

Результаты калибровки удаляются из памяти ИП автоматически при проведении следующей калибровки.

Г5.3 Проведение анализа

Г5.3.1 В измерительную ячейку помещают 10 см³ анализируемой пробы, 20 см³ раствора “а” и 10 см³ раствора “б” (в случае, если предполагаемое значение ХПК превышает 1500 мг О/дм³, анализируемую пробу необходимо разбавить в кратное число раз). Включают магнитную мешалку и перемешивают раствор.

Г5.3.2 Нажимают кнопку “ИЗМ” на панели управления ИП. При этом прибором будут производиться операции, аналогичные описанным в Г5.2.2, за исключением того, что после завершения этапа “3” (фиксации результатов измерения) раздастся длинный звуковой сигнал, нагрев отключится, а на дисплее появится сообщение **“Измерение окончено”**.

Нажав кнопку “ОТМ”, выходят в меню ХПК. Нажимают кнопку “мг/л” и считывают измеренное значение ХПК. Кнопкой “ОТМ” выходят в меню ХПК.

Просмотр значения потенциала, индицируемого в результате измерения (Е) может быть осуществлен нажатием кнопки F1.

Примечания

1 Перед работой с новыми электродами, а также в случае длительного перерыва в работе (более 3 часов) электроды необходимо прокипятить в рабочем растворе. Для этого операции по п.п. 5.3.1, 5.3.2 выполняют 3 - 4 раза. После окончания работы электроды хранят в отработанном рабочем растворе.

2 Для отработки навыков работы с прибором можно использовать контрольные растворы винной кислоты, приготовленные по п. 4.2.6.

3 При подготовке к анализу электроды и нагревательный элемент следует располагать строго каждый в своем шлифе. Перемешивание реакционной смеси должно быть интенсивным. Стержень магнитной мешалки должен быть заключен в тефлоновый или стеклянный кожух.

4 Охлаждение обратного холодильника должно обеспечивать полный возврат конденсата в ячейку. Режим охлаждения следует поддерживать постоянным.

ВНИМАНИЕ!

В измерительном преобразователе ЭКОТЕСТ-120, предназначенном для измерения ХПК отсутствуют функции проведения измерений методом добавок и определения нитратов в пищевых продуктах, описанных в приложениях А и Б.