

## 1. Bevezetés

A természetes vizekben található rendkívül sokféle anyag az egyes komponensek kvantitatív meghatározását nehéz analitikai feladattá teszi. A teljes analízis azonban az esetek többségében nem is szükséges, a víz minőségét leírhatjuk ún. összegparaméterek segítségével. Az összegparaméterekkel való jellemzés célja, hogy meghatározzuk azokat a specifikus jegyeket, melyek az egyes anyagcsoportok koncentrációjával összefüggésben vannak. Ilyen, kísérletileg meghatározható összegparaméter pl. a pH-érték, a molekuláris oxigén oldott mennyisége, az elektromos vezetőképesség, a víz keménysége, biokémiai oxigénigény, kémiai oxigénigény, stb. A kémiai oxigénigény (KOI) a vízben lévő oxidálható szerves anyagok mennyiségéről nyújt kvantitatív adatot. A KOI-t az 1 dm<sup>3</sup> térfogatú vízminta által redukált oxidálószerrel egyenértékű oxigén tömegeként adják meg (dimenziója mg/dm<sup>3</sup>). Meghatározásához ismert térfogatú vízmintát oxidálnak kálium-permanganáttal, vagy kálium-dikromáttal. Annak ellenére, hogy a KOI nem ad pontos képet a vízben lévő szerves anyagok mennyiségéről és minőségéről, gyakorlati hasznosságát bizonyítja, hogy meghatározására szabványos vízvizsgálati eljárásokat dolgoztak ki.

## 2. Kémiai oxigénigény meghatározása feltárt iszapmintákból vagy centrifugátumokból

Kémiai oxigénigény (KOI): az oldott és a lebegő anyagok oxidációjához szükséges, dikromáttal egyenértékű oxigén koncentrációja. A vizsgálatot leíró szabvány száma: MSZ ISO 6060:1991.

### 2.1. A módszer elve

A mintát higany-(II)-szulfáttal és tömény kénsavban oldott ezüstkatalizátort tartalmazó kálium-dikromát ismert mennyiségével meghatározott időn keresztül forraljuk miközben az oxidálható anyagok a dikromátot redukálják. A visszamaradó dikromátot visszatitráljuk vas-(II)-ammónium-szulfáttal. 1000 mg/l sótartalom fölött a mintát hígítani kell. (A KOI meghatározás elvégzése előtt a minta sótartalmát meg kell határozni). A módszer 30-700 mg/l KOI meghatározására alkalmas. Töményebb minták esetén hígítás szükséges.

## 2.2. Felszerelés

Fontos! A KOI-vizsgálathoz használt üvegeszközöket gondosan kell tisztítani (mosogatószer nem használható) és a portól óvni kell. Csak KOI-analízishez használjuk! Az eszközöket vízálló filccel „KOI” felirattal látjuk el.

Visszafolyó hűtőrendszer, 250 ml-es csiszolatos lombikkal. Új lombik és/vagy hűtő alkalmazása esetén vakpróbát végzünk. Az eszközök mosogatásához semmilyen mosogatószer nem használható, csak desztillált víz!

Fűtőköpeny, fűtőlap vagy egyéb fűtőeszköz, amely 10 percen belül forrásig melegíti a mintát.

Precíziós buretta, 10 ml-es, 0,02 ml-es beosztással.

Forkkő, 2-3 mm átmérőjű horzsakő.

## 2.3. Vegyszerek és oldatok

Kénsav, 4 M: 500 ml vízhez 220 ml tömény ( $\rho=1,84$  g/ml) kénsavat adunk részletekben, óvatosan. Lehűlés után térfogatát vízzel 1000 ml-re egészítjük ki.

Ezüst-szulfát-kénsav oldat: 35 ml vízhez 10 g ezüst szulfátot ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) adunk, majd részletekben 965 ml kénsavat ( $\rho=1,84$  g/ml). Felhasználás előtt 1-2 napig állni hagyjuk, és sötét színű üvegben tároljuk. Az oldódást keveréssel gyorsíthatjuk.

Kálium-dikromát referencia oldat, 0,04 M: 80 g higany-(II)-szulfátot 800 ml vízben feloldunk. Óvatosan hozzáöntünk 100 ml kénsavat ( $\rho=1,84$  g/ml). Lehűlés után 11,768 g (előzőleg 2 órán át szárított) kálium-dikromátot ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) oldunk fel benne. Vízzel 1000 ml-re töltjük fel. 1 hónapig felhasználható.

Vas-(II)-ammónium-szulfát mérőoldat, 0,12 M: 47,0 g vas-(II)-ammónium-szulfátot [ $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] vízben feloldunk és 20 ml kénsavat ( $\rho=1,84$  g/ml) adunk hozzá. Lehűtés után vízzel 1000 ml-re feltöltjük.

Az oldatot naponta ellenőrizzük a következők szerint:

10,0 ml kálium-dikromát oldatot kb. 100 ml-re hígítunk 4 M-os kénsavoldattal, majd vas-(II)-ammónium-szulfát oldattal 2-3 csepp ferroin indikátor-oldat jelenlétében megtitráljuk. A vas-(II)-ammónium-szulfát oldat koncentrációját a következők szerint számítjuk ki:

$$c \left( \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) = \frac{10,0 * 0,040 * 6}{V} = \frac{2,4}{V}$$

V: a titrálásra fogyott vas-(II)-ammónium-szulfát-oldat térfogata, ml.

Kálium-hidrogén-ftalát referencia oldat, 2,0824 mM: 105 °C-on szárított kálium-hidrogén-ftaláttól (KC<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>) 0,4251 g-ot vízben feloldunk, majd az oldat térfogatát vízzel 1000 ml-re kiegészítjük. Az oldat elméleti KOI-értéke 500 mg/l. Hűtőben tárolva legalább 1 hétig használható.

Ferroin indikátor oldat: 0,7 g vas-(II)-szulfátot (FeSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O) vagy 1,0 g vas-(II)-ammónium-szulfátot vízben feloldunk. Hozzáadunk 1,50 g 1,10-fenantrolint (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O) és addig rázogatójuk, míg feloldódik, majd az oldat térfogatát vízzel 100 ml-re egészítjük ki. Az indikátoroldat sötétben tárolva néhány hónapig stabil. A laboratóriumban gyári indikátoroldatot használtunk.

## **2.4. Mintavétel és mintatartósítás**

A laboratóriumi mintákat üvegedénybe gyűjtjük, de polietilenedények is megfelelnek.

Az analízist minél előbb, de a mintavételt követő 5 napon belül végezzük el. Ha a mintákat az analízis elkezdéséig tárolni kell, akkor literenként 10 ml kénsavat (4M) adunk hozzá és 0-5 °C-on tároljuk. Az analízis megkezdése előtt a palackban levő mintát összerázzuk és a kellően homogenizált mintákból mérjük ki a vizsgálathoz szükséges mintamennyiséget.

## **2.5. Vizsgálati eljárás**

### **2.5.1. Meghatározás**

10,0 ml eredeti vagy szükség esetén hígított vízmintát bemérünk a 250 ml-es gömblombikba, hozzáadunk 5,00 ± 0,01 ml kálium-dikromát oldatot és néhány forrkövet. (A forrkő mennyisége akkor megfelelő, ha nincs az oldatban buborékképződés. Ha mégis nagy buborékok képződnek, adunk még néhány forrkövet az oldathoz.) Az oldat összekeverése után a lombikot a hűtőre

szereljük, és lassan hozzáadagolunk 15 ml ezüst-szulfát-kénsav oldatot. Az elegyet ezután 10 percen belül forrásig kell melegíteni és további 110 percen át forrásban kell tartani. (A forrási időt mérjük.) A forrási idő letelte után az oldatot kb. 60 °C-ra hűtjük, a hűtőt kevés vízzel átmoszuk, majd leszedjük a lombikról. A reakcióelegyet kb. 75 ml-re hígítjuk és szobahőmérsékletre hűtjük. A feleslegben maradt dikromátot 1-2 csepp ferroin indikátoroldat jelenlétében vas-(II)-ammónium-szulfát mérőoldattal megtráljuk. (A ferroin indikátor mennyisége lehetőleg azonos legyen minden mintában. A titrálás végpontjának azt tekintjük, amikor a kékeszöld színű oldat vörösesbarna lesz, még ha néhány percen belül visszatér is a kékeszöld szín.)

### 2.5.2. Vakpróba

Az előző pontban leírtak szerint két párhuzamos vakpróbát készítünk minta helyett desztillált vízzel.

### 2.5.3. Ellenőrző próba

Minden mérésorozat előtt ellenőrizzük a reakciókörülményeket és a vegyszerek tisztaságát oly módon, hogy 10,0 ml kálium-hidrogén-ftalát referenciaoldatot a mintákkal azonos módon kezelünk. A referenciaoldat elméleti KOI-értéke 500 mg/l. Ha legalább 95%-os visszanyerést érünk el (475 mg/l), akkor a kísérleti körülmények megfelelőek. (A vakpróbát az előző szakasz szerint végezzük.)

## 3. Az eredmények értékelése

A vas-(II)-ammónium-szulfát oldat koncentrációját a következő képlettel számoltuk:

$$c \left( \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) = \frac{10,0 * 0,040 * 6}{V} = \frac{2,4}{V}$$

V: a titrálásra fogyott vas-(II)-ammónium-szulfát oldat térfogata ml-ben.

A KOI értékeket a következő összefüggéssel számoltuk:

$$KOI = \frac{8000 * c * (V_2 - V_1)}{V_0}$$

ahol

$c$ : a vas-(II)-ammónium-szulfát mérőoldat számított koncentrációja [M]

$V_1$ : a minta titrálásra fogyott vas(II)-ammónium-szulfát mérőoldat térfogata [ml]

$V_2$ : a vakpróba titrálására fogyott vas-(II)-ammónium-szulfát mérőoldat térfogata [ml]

$V_0$ : a minta térfogata (ha hígított minta, akkor a hígítás előtti térfogat)

8000: a  $\frac{1}{2}$  mol  $O_2$ -nek megfelelő móltömeg

#### **4. Ellenőrző kérdések**

- Mi a kémiai oxigénigény definíciója?
- Miért van értelme a kémiai oxigénigény meghatározásának?
- Milyen egyéb paramétereket szokás meghatározni a vizek vizsgálata során?
- Mi a KOI dikromátos meghatározásának elve?
- Sorolja fel, milyen eszközökkel fog dolgozni a gyakorlat során!
- Sorolja fel, milyen vegyszereket fog használni a gyakorlat során!
- Melyek az eljárás legfontosabb lépései?