



**Instytut Matematyki, Fizyki i Chemii**  
**Zakład Chemii**

**Laboratorium chemii wody**

**Ćwiczenie laboratoryjne**

**Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu  
(utlenialności wody) metodą nadmanganianową (ChZT-Mn)**

Opracowali:

dr inż. Jan Krupowies

mgr inż. Czesław Wiznerowicz

dr inż. Agnieszka Kalbarczyk-Jedynak

dr inż. Konrad Ćwirko

dr Magdalena Ślącza-Wilk

**KIEROWNIK**  
**Zakładu Chemii**  
*Agnieszka Kalbarczyk-Jedynak*  
dr inż. Agnieszka Kalbarczyk-Jedynak

Szczecin 2022

## KARTA ĆWICZENIA

1	<b>Powiązanie z przedmiotami:</b> ESO/25, 27 DiRMiUO/25, 27 EOUnIE/25, 27		
	<b>Specjalność/Przedmiot</b>	<b>Efekty kształcenia dla przedmiotu</b>	<b>Szczegółowe efekty kształcenia dla przedmiotu</b>
	ESO/26 Chemia wody, paliw i smarów	EKP3 K_U014, K_U015, K_U016.	SEKP6 – Wykonywanie oznaczeń wybranych wskaźników jakości wody technicznej;
	DiRMiUO/26 Chemia wody, paliw i smarów	EKP3 K_U014, K_U015, K_U016.	SEKP6 – Wykonywanie oznaczeń wybranych wskaźników jakości wody technicznej;
	EOUnIE/26 Chemia wody, paliw i smarów	EKP3 K_U014, K_U015, K_U016.	SEKP6 – Wykonywanie oznaczeń wybranych wskaźników jakości wody technicznej;
2	<b>Cel ćwiczenia:</b> nauczenie studenta samodzielnego wykonywania oznaczania utlenialności wody w środowisku kwaśnym (tzw. indeksu nadmanganianowego);		
3	<b>Wymagania wstępne:</b> student jest przeszkolony w zakresie regulaminu BHP na stanowisku laboratoryjnym, co stwierdza własnoręcznym podpisem na odpowiednim formularzu, zna – metodę nadmanganianową (ChZT-Mn) oznaczania chemicznego zapotrzebowania tlenu, czyli tzw. utlenialności wody i jej chemizm, zna mechanizm reakcji redoks oraz znaczenie użytkowe utlenialności dla charakterystyki czystości badanej wody;		
4	<b>Opis stanowiska laboratoryjnego:</b> elektryczna łaźnia wodna, typowy zestaw laboratoryjny do analizy miareczkowej, roztwór kwasu siarkowego(IV) 1 : 3, mianowany roztwór manganianu(VII) potasu, mianowany roztwór szczawianu sodu, próbki badanej wody;		
5	<b>Ocena ryzyka*:</b> kontakt z kwasem siarkowym(IV) (1 : 3), – ze względu na małe ilości kwasu (około 30 cm <sup>3</sup> ) prawdopodobieństwo poparzenia chemicznego jest niewielkie. Końcowa ocena – <b>ZAGROŻENIE MAŁE</b> <b>Wymagane środki zabezpieczenia:</b> a. fartuchy ochronne, b. rękawice kwasoodporne, c. okulary ochronne, d. środki czystości BHP, ręczniki papierowe;		
6	<b>Przebieg ćwiczenia:</b> a. Zapoznać się z instrukcją stanowiskową (załącznik 1) oraz zestawem laboratoryjnym do ćwiczenia, b. Wykonać oznaczenie utlenialności badanej wody w środowisku kwaśnym;		
7	<b>Sprawozdanie z ćwiczenia:</b> a. Opracować ćwiczenie zgodnie z poleceniami zawartymi w instrukcji stanowiskowej (załącznik 1), b. Na podstawie uzyskanych wyników oznaczeń utlenialności określić jakość i przydatność eksploatacyjną badanej wody przez porównanie uzyskanych wyników utlenialności z jej dopuszczalną wartością dla danego kotła, c. W razie potrzeby zaproponować ewentualne działania korekcyjne, d. Rozwiązać poleczone zadanie i/lub odpowiedzieć na pytania zamieszczone w zestawie zadań i pytań do samodzielnego wykonania przez studenta;		

8	<p><b>Archiwizacja wyników badań:</b> Sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia złożyć w formie pisemnej prowadzącemu zajęcia.</p>
9	<p><b>Metoda i kryteria oceny:</b></p> <p>a. EKP1, EKP2 – zadania polecane do samodzielnego rozwiązania i opracowania: ocena 2,0 – nie ma podstawowej wiedzy chemicznej i eksploatacyjnej dotyczącej oznaczanego parametru użytkowego badanej wody, tj. utlenialności i związanej z nią oceną czystości wody; ocena 3,0 – posiada podstawową wiedzę chemiczną i eksploatacyjną dotyczącą oznaczanego parametru użytkowego badanej wody oraz umiejętność dokonywania podstawowych obliczeń chemicznych i rozwiązywania zadań prostych z zakresu utlenialności wody; ocena 3,5-4,0 – posiada poszerzoną wiedzę chemiczną i eksploatacyjną z zakresu oznaczanego parametru użytkowego badanej wody oraz umiejętność rozwiązywania zadań złożonych z zakresu oceny zmian tego parametru oraz mechanizmu procesów utleniania i redukcji; ocena 4,5-5,0 – posiada umiejętność stosowania złożonej wiedzy chemicznej i eksploatacyjnej do cząstkowej oceny jakości i przydatności eksploatacyjnej badanej wody ze względu na utlenialność oraz umiejętność podejmowania na tej podstawie decyzji korekcyjnych i naprawczych.</p> <p>b. EKP3 – prace kontrolne: ocena 2,0 – nie ma umiejętności analizy i oceny wyników wykonanych oznaczeń oraz wyciągania wniosków; ocena 3,0 – posiada umiejętność analizy uzyskanych wyników, interpretacji praw i zjawisk, przekształcania wzorów, interpretacji wykresów i tablic; ocena 3,5-4,0 – posiada umiejętność poszerzonej analizy uzyskanych wyników i ich właściwej interpretacji; ocena 4,5-5,0 – posiada umiejętność kompleksowej analizy uzyskanych wyników oznaczeń i ich właściwej interpretacji oraz dokonywania uogólnień, wykrywania związków przyczynowo-skutkowych, a także podejmowania na tej podstawie właściwych decyzji eksploatacyjnych.</p>
10	<p><b>Literatura:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Krupowies J., Wiznerowicz Cz.: Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (utlenialność wody) metodą nadmanganianową (ChZT-MN). Instrukcja stanowiskowa do ćwiczenia, AM, Szczecin 2013.</li> <li>2. Stańda J.: Woda do kotłów parowych i obiegów chłodzących siłowni ciepłych. WNT Warszawa 1999.</li> <li>3. Barcewicz K.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody, paliw i smarów. Wyd. AM w Gdyni, Gdynia 2006.</li> <li>4. Żmijewska S., Trzeźniowski W.: Badania jakości wody stosowanej na statkach. Wyd. AM w Szczecinie, Szczecin 2005.</li> <li>5. Gomółkowie B. i E.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, wydanie III, Wrocław 1998.</li> <li>6. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J.: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady. Wydanie drugie opracowane pod kierunkiem Dojlido J., Warszawa 1999.</li> <li>7. Kowal A.L., Świdzka-Bróż M.: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 1997.</li> </ol>
10	Uwagi

# ZAŁĄCZNIK 1 – INSTRUKCJA

## 1. ZAKRES ĆWICZENIA

- zapoznanie się z instrukcją stanowiskową do ćwiczenia,
- oznaczenie utlenialności wody kotłowej lub chłodzącej metodą nadmanganianową w środowisku kwaśnym,
- dokonanie oceny jakości badanej wody oraz przydatności do celów eksploatacyjnych i ewentualne jej uzdatnienie.

## 2. WPROWADZENIE TEORETYCZNE DO ĆWICZENIA

### 2.1. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu – Utlenialność wody

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT jest umownym parametrem określającym ilość tlenu w  $\text{mg}/\text{dm}^3$  potrzebnego do utlenienia związków organicznych i niektórych związków nieorganicznych. Utlenienie to dokonuje się za pośrednictwem nie mikroorganizmów, lecz pod wpływem silnych utleniaczy. Utlenieniu ulegają np. sole żelaza(II) – 1 mg Fe(II) zużywa 0,14 mg tlenu, azotany(III) – 1mg azotanu(III) zużywa 1,14 mg tlenu, siarczany(IV), siarczki zawarte w wodzie i inne będące na niższym stopniu utlenienia niż wynosi ich maksymalny stopień utlenienia. Oznaczenie ChZT musi być przeprowadzone w ściśle określonych warunkach, ponieważ rodzaj utleniających związków i stopień utlenienia mogą się zmieniać w szerokim zakresie. Uzależnione jest to między innymi od składu badanej wody, struktury związków, rodzaju substancji utleniających, stężenia odczynników, temperatury, pH roztworu, czasu reakcji itp. Najwyższy stopień utlenienia osiąga się przy zastosowaniu dichromianu(VI), najniższy – stosując manganian(VII).

W zależności od zastosowanego środka utleniającego rozróżnia się zapotrzebowanie tlenu dichromianowe ChZT-Cr i manganianowe(VII) ChZT-Mn, które przyjęto nazywać utlenialnością wody. Utlenialność wody uważa się więc za orientacyjny i umowny wskaźnik stopnia zanieczyszczenia wody.

Wody naturalne niezanieczyszczone mają utlenialność od ułamka do 2 – 3  $\text{mgO}_2/\text{dm}^3$ . W przypadku zawartości dużej ilości substancji humusowych – utlenialność może osiągnąć wartość nawet do kilkuset  $\text{mgO}_2/\text{dm}^3$ . Utlenialność wody do picia nie powinna przekraczać 3  $\text{mgO}_2/\text{dm}^3$ .

Utlenialność ma znaczny wpływ na wzrost pienienia się wody kotłowej, co z kolei wpływa na czystość produkowanej w kotle pary wodnej.

### 3. WYKONANIE ĆWICZENIA

Na rys. 1 przedstawiono stanowisko laboratoryjne do badania utlenialności wody.



Rys. 1. Stanowisko laboratoryjne do oznaczania utlenialności

#### 3.1. Oznaczanie utlenialności

W celu otrzymania porównywalnych wyników oznaczenia ChZT-Mn muszą być wykonywane w ściśle sprecyzowanych warunkach, ponieważ od nich zależy ilość zużytego utleniacza. Przez utlenialność w tej metodzie rozumie się liczbę mg O<sub>2</sub> zużytego przez badaną próbkę, ogrzewaną we wrzącej łaźni wodnej z utleniaczem w środowisku kwaśnym.

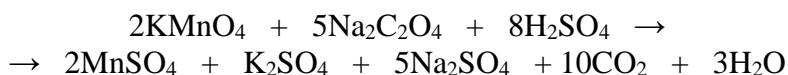
Utlenialność wody uważa się za orientacyjny wskaźnik dający jedynie ogólną charakterystykę zanieczyszczenia próbki wody.

Wyniki oznaczenia utlenialności wody zamiast w mg/dm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> podaje się w mg/dm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> (i tak np. 3,95 mg KMnO<sub>4</sub> odpowiada 1 mg tlenu).

Przykładowo utlenianie azotan(III) potasu w środowisku kwaśnym przebiega według poniższej reakcji redoks:



Nieprzereagowana ilość nadmanganianu potasu reaguje z dodaną, ściśle określoną ilością szczawianu sodu (10 cm<sup>3</sup> 0,00625M roztworu) według poniższej reakcji:



Dodany w nadmiarze szczawian, który nie przereagował, odmiareczkuje się roztworem nadmanganianu potasu do pojawienia się różowego zabarwienia zgodnie z wyżej podaną reakcją. Ilość zużytego nadmanganianu w trakcie tego miareczkowania jest miarą utlenialności badanej próbki wody, obliczonej z podanego w punkcie 4.1.1. wzoru.

### 3.1.1. Wykonanie oznaczenia

Utlenianie w środowisku kwaśnym prowadzi się w wodzie o zawartości jonów chlorkowych poniżej  $300 \text{ mg/dm}^3$  w następujący sposób.

Do 3 kolb stożkowych o poj.  $300 \text{ cm}^3$  odmierzyć po  $100 \text{ cm}^3$  badanej wody. Następnie do każdej z nich dodać po  $10 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu siarkowego (1 : 3) i dokładnie po  $10,0 \text{ cm}^3$  roztworu nadmanganianu potasu (0,0025M) (rys. 2). Po wymieszaniu zawartości kolb umieścić je we wrzącej łaźni wodnej w taki sposób, aby powierzchnia wody w łaźni sięgała nieco powyżej powierzchni roztworu w kolbach i ogrzewać przez 30 minut. Po tym czasie wyjąć z łaźni jedną z nich (rys. 3.) i niezwłocznie dodać  $10,0 \text{ cm}^3$  roztworu szczawianu sodu (0,00625M) (rys. 4). Zawartość tej kolby wymieszać i jeżeli nie nastąpi natychmiastowe odbarwienie, to roztwór należy ponownie przez krótki czas ogrzewać do odbarwienia. Gorący roztwór miareczkować nadmanganianem potasu (0,0025M) do pojawienia się słabo różowego zabarwienia, utrzymującego się przez 1 – 2 minut (rys. 5). Czynności te powtórzyć dla pozostałych kolb.

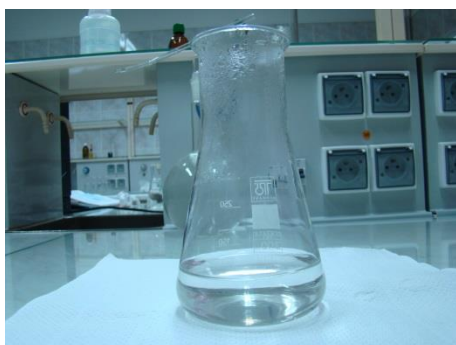
Zużycie nadmanganianu potasu do miareczkowania próbki wynosi zwykle  $2 - 8 \text{ cm}^3$ .



Rys. 2. Przygotowana próbka do analizy



Rys. 3. Próbkę po obróbce termicznej



Rys. 4. Próbkę po dodaniu  $10 \text{ cm}^3$  Szczawianu sodu



Rys. 5. Końcowy efekt miareczkowania

## Obliczanie wyników

Obliczyć utlenialność – ChZT-Mn badanej wody wg wzoru:

$$\text{ChZT} = \frac{0,1 \cdot V_1 \cdot 1000}{V} [\text{mg/dm}^3 \text{O}_2]$$

gdzie:

- $V_1$  – średnia objętość roztworu nadmanganianu potasu (0,0025M) zużyta do miareczkowania próbki,  $\text{cm}^3$ ,
- $V$  – objętość próbki wody użyta do oznaczania,  $\text{cm}^3$ ,
- 0,1 – liczba mg tlenu odpowiadająca 1  $\text{cm}^3$  roztworu 0,0025 M nadmanganianu potasu.

## 4. OPRACOWANIE ĆWICZENIA

1. Przedstawić wyniki oznaczenia utlenialności dla badanej próbki wody.
2. Na podstawie uzyskanych wyników ocenić jakość i przydatność badanej wody do eksploatacji w wybranym typie kotła.
3. W tabeli pomocniczej 1 podano przykładowo wymagania techniczne dla wody użytkowej w wybranym typie kotła parowego.

## 5. FORMA I WARUNKI ZALICZENIA ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

1. zaliczenie tzw. „wejściówki” przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia.
2. złożenie poprawnego sprawozdania pisemnego z wykonanego ćwiczenia, które powinno zawierać:
  - krótki wstęp teoretyczny,
  - znaczenie eksploatacyjne mierzonego parametru,
  - opracowanie uzyskanych wyników wg instrukcji stanowiskowej.
3. zaliczenie końcowe na kolokwium pod koniec semestru.

## Zestaw zadań i pytań do samodzielnego wykonania przez studenta

### I. Przykłady zadań z rozwiązaniami

1. W wodzie rozpuszczono 0,3210 g kwasu szczawiowego  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , roztwór zakwaszono i na zmiareczkowanie kwasu szczawiowego zużyto  $31 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KMnO}_4$ . Obliczyć stężenie w molach/ $\text{dm}^3$  nadmanganianu potasu.

Rozwiązanie

Mianowanie roztworu  $\text{KMnO}_4$  przeprowadza się najczęściej za pomocą kwasu szczawiowego  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , zgodnie z poniższym równaniem reakcji redoks:



z równania reakcji redoks wynika, że 2 mole  $\text{KMnO}_4$  reagują z 5 molami kwasu szczawiowego  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Możemy więc napisać poniższą proporcję:

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ mole } \text{KMnO}_4 & - & 5 \text{ moli } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (stosunek stechiometryczny)} \\ \text{czyli } C_{m_x} \cdot M \cdot V & - & 0,3210 \text{ g} \end{array}$$

a zatem:

$$\frac{C_{m_x} \cdot M \cdot V}{0,3210 \text{ g}} = \frac{2 \text{ mole } \text{KMnO}_4}{5 \text{ moli } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

po przekształceniu:

$$C_{m_x} = \frac{2 \text{ mole } \text{KMnO}_4 \cdot 0,3210 \text{ g}}{M \cdot V \cdot 5 \text{ moli } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{2 \cdot 0,3210 \text{ g}}{0,031 \text{ dm}^3 \cdot 5 \cdot 90 \text{ g/mol}} = 0,04602 \text{ mol/dm}^3$$

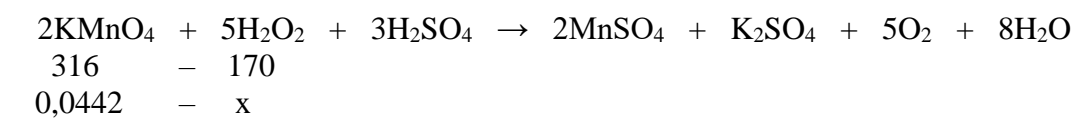
Odpowiedź: stężenie roztworu  $\text{KMnO}_4$  wynosi 0,04602 M

2. Ile gramów nadtlenu wodoru  $\text{H}_2\text{O}_2$  jest zawarte w roztworze, na którego zmiareczkowanie zużyto  $14 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KMnO}_4$  o stężeniu  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  w środowisku kwaśnym?

Rozwiązanie

Obliczamy ile gramów  $\text{KMnO}_4$  znajduje się w  $14 \text{ cm}^3$   $0,02 \text{ M}$  roztworu  $\text{KMnO}_4$ . W  $1 \text{ dm}^3$   $0,02 \text{ M}$  roztworu jest:  $158 \cdot 0,02 = 3,16 \text{ g } \text{KMnO}_4$ , to w  $14 \text{ cm}^3$  mamy  $3,16 \cdot 0,014 \text{ dm}^3 = 0,0442 \text{ g } \text{KMnO}_4$

Reakcja redoks  $\text{KMnO}_4$  z  $\text{H}_2\text{O}_2$  w środowisku kwaśnym przebiega zgodnie z równaniem, na którego podstawie układamy poniższą proporcję:



$$x = \frac{0,0442 \cdot 170}{316} = 0,0238$$

Odpowiedź: w roztworze znajduje się  $0,0238 \text{ g } \text{H}_2\text{O}_2$ .



## II. Zadania i pytania do samodzielnego wykonania przez studenta

### Zadania

1. Obliczyć stężenie w mol/dm<sup>3</sup> nadmanganianu potasu KMnO<sub>4</sub>, jeżeli na zmiareczkowanie 0,1250 g dwuwodnego kwasu szczawowego (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) zużyto 36,2 cm<sup>3</sup> roztworu KMnO<sub>4</sub>.  
Odpowiedź: 0,01096 mol/dm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>.
2. Jaka jest procentowa zawartość nadtlenu wodoru H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w wodzie utlenionej, jeżeli na zmiareczkowanie 5 g próbki zużyto 35 cm<sup>3</sup> roztworu KMnO<sub>4</sub> o stężeniu 0,02 mol/dm<sup>3</sup>?  
Odpowiedź: 1,19 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
3. Jaka jest procentowa zawartość Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w rudzie, jeżeli na zmiareczkowanie jonów Fe<sup>2+</sup>, po rozpuszczeniu 0,45 g próbki rudy i redukcji Fe<sup>3+</sup> do Fe<sup>2+</sup>, zużyto 9,00 cm<sup>3</sup> 0,1 M roztworu KMnO<sub>4</sub>?  
Odpowiedź: około 80,00% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
4. W czasie analizy tlenku żelaza o nieznanym składzie rozpuszczono odważkę o masie 0,3993 g. Jony żelaza Fe<sup>3+</sup> zawarte w roztworze zredukowano do jonów Fe<sup>2+</sup> i miareczkowano 0,1250 M roztworem KMnO<sub>4</sub>, którego zużyto 8,00 cm<sup>3</sup>. Określić wzór analizowanego tlenku żelaza.  
Odpowiedź: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Pytania

1. Zdefiniować pojęcie utlenialności wody i co ona charakteryzuje.
2. Wyjaśnić, co oznaczają skróty: ChZT-Mn i ChZT-Cr?
3. Jaki jest wpływ utlenialności wody na jej skłonność do pienienia się w kotle parowym oraz na czystość wytwarzanej pary wodnej?
4. Na jakim poziomie kształtuje się utlenialność wód naturalnych, wody do picia oraz wody kotłowej?
5. Na czym polega oznaczanie utlenialności wody metodą nadmanganianową w środowisku kwasowym?
6. Napisać reakcję utleniania azotan(III) sodu w środowisku kwasowym za pomocą KMnO<sub>4</sub>.
7. Napisać reakcję utleniania kwasu szczawowego H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (HOOC–COOH) za pomocą KMnO<sub>4</sub> w środowisku kwasu siarkowego(VI) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
8. Wymienić rodzaje zanieczyszczeń organicznych wód naturalnych i wód kotłowych.

## Tabele pomocnicze

Tabela 1

Jakość wody dla kotłów wodnorurkowych pracujących pod ciśnieniem do 4 MPa wg P. Orłowskiego „Kotły parowe w energetyce przemysłowej”

Wielkości fizykochemiczne	Ciśnienie w MPa					
	1,4		2,4		4,0	
	śred.	dop.	śred.	dop.	śred.	dop.
Woda zasilająca						
Twardość ogólna °dH	0,02	0,05	0,015	0,02	0,01	0,015
Zawartość O <sub>2</sub> ppm	0,03	0,05	0,02	0,05	0,02	0,03
Zawartość Fe ppm	0,30	–	0,10	0,2	0,05	0,10
Zawartość Cu ppm	–	–	–	–	–	0,01
Wartość pH w temp. ok. 20°C	8,50	9,50	8,5	9,5	8,5	9,5
Zawartość oleju ppm		3,00		2		1
Zawartość CO <sub>2</sub> ppm	–	–	–	25	–	25
Utlenialność KMnO <sub>4</sub> ppm	–	–	–	–	–	20
Zawartość NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ppm	–	–	–	–	–	0,02
Zawartość SiO <sub>2</sub> ppm	–	wielkości ustala się wg instrukcji producenta				
Przewodnictwo właściwe μScm <sup>-1</sup>	–					
Woda kotłowa						
Alkaliczność p ppm	5 – 15	2 – 20	2 – 8	2 – 10	1 – 5	2 – 7
Zawartość SiO <sub>2</sub> ppm	–	60	–	40	–	35
Zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ppm	–	–	10	20	5 – 10	10 – 20
Przewodnictwo właściwe μScm <sup>-1</sup>	7000	9000	4000	6000	2000	3000