

Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu

Celem ćwiczenia jest:

- zapoznanie się z wybranymi metodami oznaczania zanieczyszczeń organicznych
- zapoznanie się z obliczeniami dotyczącymi zapotrzebowania tlenu
- wykonanie oznaczeń ChZT_{Cr}
- porównanie zmierzonych wartości ChZT z obliczonym teoretycznym zapotrzebowaniem tlenu dla badanych substancji

Przed zajęciami laboratoryjnymi należy zapoznać się z następującymi zagadnieniami:

- metody wskaźnikowego oznaczania substancji organicznych w wodach i ściekach
- zasady oznaczeń TOC, BZT i ChZT
- metodyka oznaczania ChZT_{Cr}
- obliczenia stechiometrycznego zapotrzebowania na tlen (**przećwiczyć przed zajęciami przeliczenia dla roztworów wymienionych w dalszej części instrukcji**)
- zasady obliczania wyników analiz ChZT

Przebieg ćwiczenia:

- a) analiza danych wejściowych i określenie teoretycznego zapotrzebowania tlenu badanych substancji (ustalenie spodziewanych ChZT_{Cr} badanych próbek)
- b) ustalenie sposobu przygotowania roztworów badanych substancji próbek
- c) zapoznanie się ze stanowiskiem do oznaczania ChZT_{Cr}
- d) przygotowanie próbek do oznaczeń ChZT_{Cr}
- e) wykonanie oznaczenia ChZT_{Cr}

Szczegóły dotyczące poszczególnych punktów przedstawione są w dalszej części instrukcji

Oznaczenia wskaźnikowe zanieczyszczeń

Jedną z podstawowych klasyfikacji zanieczyszczeń i domieszek występujących w wodach opiera się o ich podział na związki organiczne i nieorganiczne.

Duża różnorodność substancji występujących w wodach (szczególnie dotyczy to substancji organicznych, których w wodach daje się zidentyfikować ok. 2 000, a ogólna ich liczba w wodach szacowana jest na kilkaset tysięcy) powoduje, że oznaczenie poszczególnych związków może być utrudnione lub nawet niemożliwe. Na potrzeby analityki wody wprowadzono pojęcie umownych wskaźników pozwalających w prosty i szybki sposób oszacować zawartość w wodzie grup różnego rodzaju związków.

W analityce wody wskaźnikowe, ilościowe oznaczenie grup związków nieorganicznych i organicznych możliwe jest dzięki różnym ich właściwościom w zakresie np. podatności na dysocjację, utlenianie tlenem, adsorpcję na węglu aktywnym oraz rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych.

Jedną z bardziej charakterystycznych cech rozpuszczonych związków nieorganicznych występujących w wodach naturalnych, wykorzystywaną do wskaźnikowego oznaczania tej grupy substancji, jest ich zdolność do dysocjacji. Powstające w wyniku dysocjacji aniony i kationy powodują zwiększenie przewodnictwa wody. Prosty pomiar przewodnictwa pozwala na oszacowanie zawartości soli mineralnych rozpuszczonych w wodzie.

Cechą, która pozwala na wskaźnikowe oznaczenie, domieszek i zanieczyszczeń wody należących do grupy związków organicznych jest ich podatność na utlenianie tlenem atmosferycznym, tlenem rozpuszczonym w wodzie lub zawartym w chemicznych utleniaczach.

Oznaczenia takie mają charakter wskaźnikowy ponieważ część związków nieorganicznych może być oznaczana jako związki organiczne i odwrotnie (np. część związków organicznych ulega w pewnym stopniu dysocjacji zwiększając przewodnictwo wody, część związków nieorganicznych ulega utlenieniu zużywając tlen, część związków nieorganicznych, przy prażeniu, powoduje zmianę masy próbki itp.)

Substancje organiczne w wodach

Substancje organiczne powszechnie występują w wodach naturalnych. Z reguły większe ilości substancji organicznych zawierają wody powierzchniowe (w stosunku do wód podziemnych). Występowanie tych substancji może być związane z procesami naturalnymi zachodzącymi w zbiornikach wodnych (substancje autochtoniczne) lub mogą one pochodzić z zewnątrz (allochtoniczne). Mogą to być związki pochodzenia naturalnego lub sztucznego.

Występowanie w wodach związków organicznych może być powodowane przez:

- procesy syntezy i rozkładu substancji roślinnych i zwierzęcych
- opady
- spływy powierzchniowe
- odprowadzanie ścieków
- wprowadzanie do wód substancji wykorzystywanych do oczyszczania ścieków lub uzdatniania wody (lub powstające w procesach oczyszczania ścieków lub uzdatniania wody)

Wśród występujących w wodach naturalnych związków organicznych można wyróżnić:

- węglowodany (monosacharydy, oligosacharydy, polisacharydy, dekstryny, glikogen, celuloza, pektyny)
- tłuszcze (woski, tłuszcze złożone)
- białka
- lignina i kwasy ligninosulfonowe
- fenole i garbniki
- substancje humusowe
- policykliczne węglowodory aromatyczne
- pestycydy
- związki powierzchniowo czynne

Wskaźniki zawartości substancji organicznych w wodach

Wskaźniki ogólnej zawartości substancji organicznych w wodach obejmują, między innymi, oznaczenia:

- biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT, BOD – *biochemical oxygen demand*)
- chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT, COD – *chemical oxygen demand*)
- strat masy przy prażeniu temperaturze 550 °C
- ogólnego zapotrzebowania tlenu (OZT)
- ogólnego węgla organicznego (OWO, TOC – *total organic carbon*)
- absorpcji w ultrafiolecie
- ekstraktu węglowo-chloroformowego (EWCh)
- ekstraktu węglowo-alkoholowego (EWA)

Ogólne zasady dotyczące wykonywania wymienionych oznaczeń podano w tabeli.

Wskaźnik	Zasada oznaczenia	Cechy związków organicznych oznaczanych wskaźnikiem
Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	W próbce wody, zawierającej zanieczyszczenia organiczne, tlen rozpuszczony w wodzie oraz bakterie, oznacza się zawartości tlenu rozpuszczonego w chwili przygotowania próbki i po (najczęściej) pięciu dobach. Ubytek tlenu jest ilością tlenu zużytą przez mikroorganizmy na utlenienie zanieczyszczeń organicznych w próbce. Wynik podawany jest jako BZT ₅ w mg O ₂ /dm ³ .	Przyswajalność przez mikroorganizmy zawarte w próbce (związki organiczne pobierane są jako pokarm i następnie spalane, przy użyciu tlenu, wytwarzając energię niezbędną do procesów życiowych)
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu	Do badanej próbki wody wprowadzana jest określona ilość chemicznego utleniacza oraz niezbędne katalizatory i substancje pomocnicze. Następnie, w ściśle określonych warunkach i czasie, prowadzony jest proces utleniania. Po utlenianiu oznaczana jest pozostała ilość utleniacza. Ubytek utleniacza, po przeliczeniu na ilość tlenu, podawany jest jako ChZT w mg O ₂ /dm ³ .	Podatność na utlenianie chemicznymi utleniaczami
Straty masy przy prażeniu	Próbkę wody poddaje się odparowaniu i wysuszeniu, waży, a następnie praży w temperaturze powyżej 550 °C. Różnica mas pomiędzy pozostałością po suszeniu a pozostałością po prażeniu (straty przy prażeniu [mg/dm ³]) jest wskaźnikiem zawartości związków organicznych.	Związki organiczne, w odpowiednio wysokiej temperaturze, spalają się w powietrzu, do pozostałości gazowych.
absorbancja w ultrafiolecie	Po usunięciu zawiesin mierzy się absorbancję próbki wody przy długości fali z zakresu ultrafioletu. Wyniki przedstawia się jako wartość absorbancji z zaznaczeniem długości fali.	Budowa wiązań w związkach organicznych powodująca absorpcję promieniowania o energii na poziomie ultrafioletu.
ogólne zapotrzebowanie tlenu	Próbka utleniana jest w temperaturze 950 °C w obecności katalizatora. Do komory spalania doprowadza się określoną ilość tlenu i mierzy ubytek tlenu zużytego w procesie. Oznacza pełną zawartość związków organicznych. Wynik podaje się w mgO ₂ /dm ³ .	Podatność na spalanie
ogólny węgiel organiczny	Próbkę utlenia się w temperaturze ok. 950°C, w obecności tlenu i katalizatora, do dwutlenku węgla. Wydzielony CO ₂ oznacza się spektrofotometrycznie w podczerwieni.	Zawartość węgla spalającego się w tlenie do dwutlenku węgla

Wskaźnik	Zasada oznaczenia	Cechy związków organicznych oznaczanych wskaźnikiem
	Metoda pozwala na oznaczenie całkowitej zawartości węgla organicznego, a więc pośrednio na pełne oznaczenie zawartości związków organicznych. Wyniki podaje się w mgC/dm ³ .	
ekstrakt węglowo-chloroformowy	Dużą objętość wody przepuszcza się przez filtr z węglem aktywnym. Związki organiczne zaadsorbowane na węglu ekstrahuje się chloroformem, następnie chloroform odparowuje się i pozostałość waży. Do ekstrakcji można stosować także alkohol. Wówczas oznaczenie ma nazwę ekstraktu węglowo-alkoholowego (EWA). Metoda jest stosowana głównie do badania wody do picia.	Podatność na adsorpcję na węglu aktywnym Rozpuszczalność w chloroformie lub alkoholu
ekstrakt węglowo-alkoholowy	Wyniki podaje się w mg/dm ³ .	

Oznaczanie wskaźników biochemicznego zapotrzebowania tlenu

Związki organiczne w wodach naturalnych można podzielić na trwałe biologicznie i nietrwałe - ulegające rozkładowi biochemicznemu, mineralizacji. Proces ten odbywa się przy współdziałaniu bakterii w środowisku tlenowym i beztlenowym. W przypadku silnego zanieczyszczenia i nieobecności tlenu rozpuszczonego w wodzie dominują bakterie beztlenowe powodujące anaerobowy rozkład związków organicznych, którego produktami są między innymi siarkowodór, amoniak, metan. Proces gnicia w powierzchniowych wodach naturalnych jest zjawiskiem niepożądanym, wskazującym na silne ich zanieczyszczenie i nieobecność rozpuszczonego tlenu. W środowisku tlenowym natomiast rozwijają się bakterie tlenowe, a produktami aerobowego rozkładu związków organicznych są dwutlenek węgla, woda, związki azotowe (azotany III i V), siarczany i inne bezwonne produkty tlenowe.

W mieszaninie naturalnych i syntetycznych związków organicznych w pierwszej kolejności ulegają biodegradacji (utlenieniu) związki łatwo rozkładające się, jak np. węglowodany, cukry proste, białka, aminokwasy, skrobia, później zaś trudniej rozkładające się: tłuszcze, celuloza, lignina, pektyny, związki humusowe i inne. Wody naturalne (i ścieki) zawierają mieszaniny różnych związków organicznych o zróżnicowanej podatności na biochemiczny rozkład. Dlatego całkowite utlenienie takiej mieszaniny może zachodzić bardzo powoli. Biochemiczne utlenianie substancji organicznych w wodach naturalnych nie odbywa się ze stałą szybkością: początkowo proces ten przebiega bardzo szybko, następnie coraz wolniej.

Do zmineralizowania substancji organicznych, w procesach przemian biochemicznych, potrzebna jest pewna określona (stechiometryczna) ilość tlenu. Ta ilość tlenu nazywa się biochemicznym zapotrzebowaniem tlenu (BZT). Dlatego przebieg biochemicznego utleniania mieszaniny związków organicznych w wodach naturalnych lub w ściekach można określić za pomocą wartości BZT; tlen jest wspólnym substratem wszystkich reakcji zachodzących podczas biochemicznego utleniania mieszaniny związków organicznych znajdujących się w wodzie.

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu jest pojęciem umownym i określa ilość tlenu, wyrażoną w gramach na 1 m^3 wody (ścieków) potrzebną do utlenienia związków organicznych w wodzie naturalnej lub ściekach metodą biochemiczną w warunkach aerobowych w temperaturze 293 K.

Całkowite biochemiczne utlenianie związków organicznych w wodzie naturalnej w temperaturze 293 K zachodzi w czasie około 20 dób. Najintensywniej jednak procesy te przebiegają w ciągu pierwszych pięciu dób (BZT₅). Dla wód powierzchniowych biochemiczne zapotrzebowanie tlenu w tym czasie wynosi ok. 70% całkowitego biochemicznego zapotrzebowania. W praktyce ten właśnie pięciodobowy czas inkubacji przyjęto za wystarczający do oceny stopnia zanieczyszczenia wody naturalnej (lub ścieków) substancjami organicznymi. A zatem BZT₅ jest to ilość tlenu w gramach, jaka zostaje zużyta na utlenienie związków organicznych zawartych w 1 m^3 wody (ścieków) przez mikroorganizmy aerobowe w ciągu pięciu dób w temperaturze 293 K. BZT₅ jest więc wskaźnikiem stężenia substancji organicznych w wodzie naturalnej lub ściekach. Wskaźnik ten ma zasadnicze znaczenie dla oceny stopnia zanieczyszczenia wody naturalnej (lub ścieków) substancjami organicznymi, rozkładanymi biochemicznie. BZT₅ oznacza się, aby ustalić wymagany stopień oczyszczania ścieków odprowadzanych do wód powierzchniowych, kontroli pracy oczyszczalni ścieków, oceny stanu sanitarnego zbiorników wodnych i ich zdolności do samooczyszczania.

(powyższa treść jest cytowana wg. Gomółka E., Szaynok A. Chemia wody i powietrza. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1997)

Oznaczanie BZT₅ polega na odpowiednim przygotowaniu badanej próbki w taki sposób aby znalazły się w niej:

- tlen w ilości przekraczającej stechiometryczną ilość tlenu potrzebną do biochemicznego utlenienia zawartych w próbce związków organicznych
- bakterie tlenowe
- substancje pożywkowe

W przygotowanych próbkach oznaczana jest, często metodą Winklera lub z wykorzystaniem różnej konstrukcji mierników stężenia tlenu rozpuszczonego, początkowa ilość tlenu rozpuszczonego. Następnie próbki poddawane są 5 dobowej inkubacji w temperaturze 20 °C. Po inkubacji ponownie oznaczana jest ilość rozpuszczonego tlenu. Ubytek tlenu przeliczany jest na mg (g) zużytego tlenu na dm^3 (m^3) badanej wody/ścieków i podawany jako BZT₅ [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$, $\text{g O}_2/\text{m}^3$, $\text{g O}_2\cdot\text{m}^{-3}$, mg/dm^3 , g/m^3 , $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$].

Wśród popularnie stosowanych metod oznaczania BZT₅ można wymienić metody:

- rozcieńczeń
- bez rozcieńczania próbki
- manometryczną

Metoda rozcieńczeń (wg informacji podawanych w normie PN-84/C-04578.05)

Przy oznaczaniu BZT, do utleniania substancji organicznych, bakterie wykorzystują tlen rozpuszczony w wodzie/ściekach. W przypadku zanieczyszczonych wód i ścieków zapotrzebowanie na tlen, z reguły, przekracza ilość tlenu dostępną w próbce (próbki poddawane są inkubacji w kolbkach napełnionych „pod korek” i szczelnie zamkniętych, bez kontaktu z powietrzem - dostępna jest tylko ta ilość tlenu rozpuszczonego, która zawarta była w próbce bezpośrednio przez jej zamknięciem). Stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie, w temperaturze 20 °C, nie przekracza wartości kilkunastu $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$, podczas gdy BZT₅ może przekraczać wartości kilkudziesięciu lub kilkuset $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$. W czasie oznaczania BZT₅ dostępna ilość tlenu rozpuszczonego musi przewyższać stechiometryczną ilość tlenu potrzebną

do biochemicznego utlenienia zawartych w próbce związków organicznych. Metoda rozcieńczeń polega na rozcieńczeniu badanej próbki, w stopniu zależnym od przewidywanej wartości BZT₅, tak aby w rozcieńczonej próbce zapewnić wymagany nadmiar tlenu rozpuszczonego. Stosowana do rozcieńczeń woda jest wodą natlenioną (z zawartością tlenu rozpuszczonego bliską stanu nasycenia), zawiera także substancje pożywkowe (N, P) oraz może być zaszczerpiona mikroorganizmami (w przypadku, gdy badana próbka nie zawiera ich dostatecznej liczby). Wprowadzenie do próbki tlenu rozpuszczonego, pożywek oraz mikroorganizmów pozwala spełnić warunki konieczne do skutecznego oznaczenia BZT₅. Przy obliczeniu wartości BZT₅ należy uwzględnić ilość tlenu zużywaną przez zanieczyszczenia zawarte w wodzie do rozcieńczeń (równoległe z oznaczana próbka należy wykonać oznaczenie BZT₅ wody stosowanej do rozcieńczeń).

Metoda bez rozcieńczania próbki (wg informacji podawanych w normie PN-84/C-04578.04)

Metoda ta może być stosowana do wód, jeżeli przewidywana wartość BZT₅ nie przekracza 6 mg O₂/dm³. W przypadku kiedy badana woda zawiera mniej niż 7 mg O₂/dm³ należy ją przed badaniem natlenić przepuszczając przez nią powietrze. Zasada wykonania oznaczenia jest analogiczna jak w przypadku metody rozcieńczeń (z tą różnicą, że nie jest wymagane rozcieńczanie próbki – tlen rozpuszczony w próbce wystarcza do utleniania zawartych w niej związków organicznych).

Metoda manometryczna

W metodzie manometrycznej próbki przygotowywane są w częściowo napełnionych badaną wodą/ściekami butelkach podłączonych szczelnie do manometru/czujnika ciśnienia. W czasie inkubacji zużywany jest tlen rozpuszczony w wodzie, a jego ubytek w wodzie (do osiągnięcia stanu równowagi) uzupełniany jest z powietrza znajdującego się w butelce. W trakcie biochemicznego utleniania wydzielany jest dwutlenek węgla (jeden mol zużytego tlenu powoduje powstanie 1 mola dwutlenku węgla co oznacza, że objętość gazów w czasie procesu utleniania nie zmienia się). W wyniku utleniania zmienia się w powietrzu zawartość tlenu i dwutlenku węgla, i aby możliwe było określenie ilości zużytego tlenu, powstający dwutlenek węgla pochłaniany jest przez wodorotlenek litu/potasu. W rezultacie ubytek ilości tlenu, w układzie pomiarowym (próbka ciekła + powietrze zamknięte szczelnie w butelce) rejestrowany jest jako spadek ciśnienia. Spadek ciśnienia przeliczany jest bezpośrednio na wartość BZT i wyświetlany lub odczytywany z odpowiedniej skali manometru. Aby zmierzone zużycie tlenu odpowiadało ilości tlenu zużytego do utlenienia związków węgla (bez uwzględniania ilości tlenu zużytego w procesie nitryfikacji) do próbki może być dodawany także inhibitor nitryfikacji.



Przykładowy Beztrzęciowy system manometrycznego oznaczania BZT

Oznaczanie wskaźników chemicznego zapotrzebowania tlenu

Zawartość związków organicznych w wodzie lub w ściekach można również określić przez oznaczenie ilości tlenu potrzebnego do ich utlenienia metodą chemiczną. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) jest to pojęcie umowne i oznacza ilość tlenu pobranego z chemicznego utleniacza (w umownych warunkach) na utlenienie związków organicznych. Najczęściej stosowane utleniacze to dwuchromiany lub nadmanganiany. Rozróżnia się zatem zapotrzebowanie tlenu: nadmanganianowe i dwuchromianowe - to ostatnie określa się potocznie jako ChZT, a zapotrzebowanie tlenu nadmanganianowe przyjęto nazywać utlenialnością (lub indeksem nadmanganianowym). Utlenialność jest więc umownym wskaźnikiem zawartości w wodzie substancji utleniających się za pomocą KMnO_4 . Należą do nich przeważnie bezazotowe związki organiczne (zwłaszcza węglowodany).

Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu polega na:

- dodaniu do badanej próbki ściśle określonej ilości chemicznego utleniacza, zapewniającej nadmiar tlenu potrzebnego do utlenienia związków organicznych zawartych w próbce
- przeprowadzeniu procesu utleniania (najczęściej w środowisku kwaśnym, w podwyższonej temperaturze, w niektórych oznaczeniach z dodatkiem katalizatorów)
- oznaczeniu pozostałej w próbce ilości utleniacza (najczęściej metodą miareczkową)
- oznaczeniu stężenia roztworu titranta (miareczkowo - w przypadku kiedy jest to substancja nietrwała)
- równoległym oznaczeniu próbki kontrolnej (z wodą destylowaną w miejsce badanej)
- przeliczeniu ubytku utleniacza na ilość tlenu odniesioną do jednostkowej objętości badanej wody/ścieku, z korektą uwzględniającą wynik dla próbki kontrolnej,
- podaniu wyniku oznaczenia jako ChZT_{Cr} lub ChZT_{Mn} [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$, $\text{g O}_2/\text{m}^3$, $\text{g O}_2 \cdot \text{m}^{-3}$, mg/dm^3 , g/m^3 , $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$].

Jeżeli woda zawiera wyłącznie związki organiczne łatwo rozkładalne przez mikroorganizmy, to wartości BZT i ChZT są zbliżone. Można więc przyjąć, że w takim przypadku $\text{BZT} = \text{ChZT}$ oraz $\text{BZT}_5 = 0,7 \cdot \text{ChZT}$. Utlenialność tej wody niewiele różni się od wartości BZT_5 . Gdy woda lub ścieki zawierają również związki organiczne, które trudno rozkładają się metodą biochemiczną lub są toksyczne dla bakterii, wartość ChZT może być znacznie większa od wartości BZT. Oznaczenie ChZT jest konieczne wówczas, gdy woda zawiera związki organiczne nierozkładalne przez mikroorganizmy lub substancje toksyczne dla drobnoustrojów. W tych warunkach wartości BZT_5 są zaniżone w porównaniu ze stężeniem związków organicznych w wodzie.

(Powyższa treść zawiera obszernie cytaty z pozycji: Gomółka E., Szaynok A. Chemia wody i powietrza. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1997)

Wykonanie oznaczeń ChZT_{Cr} (wg PN-ISO 6060)

Ostrzeżenia !!

Wykonanie oznaczenia ChZT_{Cr} wymaga stosowania stężonego kwasu siarkowego. Oznaczenie wykonywane jest przez gotowanie próbek. Należy zachować szczególną ostrożność. Oznaczenie wykonywać pod wyciągiem. Stosować odpowiednią odzież ochronną, rękawice i okulary.

W trakcie wykonywania oznaczenia wykorzystywane są także związki rtęci i srebra zaliczane do substancji niebezpiecznych dla ludzi i środowiska. Z próbkami należy obchodzić się ze szczególną ostrożnością. Nie dopuszczać do kontaktu ze skórą.

Pozostałości po wykonaniu analiz zlewać do oznaczanego pojemnika.

Oznaczenie ChZT_{Cr} należy wykonać dla roztworów badanych substancji (po dwie próbki dla każdej substancji). Równolegle należy wykonać oznaczenie próbki kontrolnej (2x) oraz oznaczyć stężenie stosowanego roztworu soli Mohra (2x).

W czasie ćwiczeń należy tak przygotować roztwory badanych substancji aby wykonywać analizę dla zakresu ChZT_{Cr} 300 ÷ 600 mg O₂/dm³.

Przebieg oznaczenia stężenie soli Mohra:

- odmierzyć 10 ml roztworu dichromianu(VI) potasu z siarczanem(VI) rtęci(II) do kolby Erlenmayera
- dodać około 90 ml roztworu kwasu siarkowego (4 mol/l)
- dodać 2-3 krople ferroiny
- miareczkować roztworem soli Mohra (siarczan(VI) amonu i żelaza(II)) ~ 0,12 mol/l do zmiany zabarwienia na kolor brunatno-brązowy

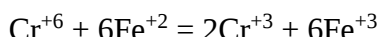
na podstawie objętości zużytego, w czasie miareczkowania, roztworu soli Mohra i użytej objętości roztworu dichromianu potasu obliczyć stężenie w val/dm³ (stężenie normalne) roztworu soli Mohra (ilość gramorównoważników soli Mohra musi być równa ilości gramorównoważników dichromianu potasu).

Według obowiązującej normy stężenie roztworu dichromianu(VI) potasu podawane jest w mol/l. Reakcja utleniania węgla organicznego dichromianem potasu jest reakcją typu redox:



Procesowi utleniania węgla towarzyszy redukcja chromu który przechodzi z 6 – Cr⁺⁶ na 3 – Cr⁺³ stopień utlenienia. Reakcji, w której uczestniczą dwie cząsteczki dichromianu(VI) potasu towarzyszy wymiana 12 elektronów. Na jedną cząsteczkę dichromianu(VI) potasu przypada więc 6 elektronów. Oznacza to, że 1 mol odpowiada sześciu gramorównoważnikom (valom). Stężenie molowe (M) roztworu dichromianu(VI) potasu można więc przeliczyć na stężenie normalne (N) mnożąc je przez 6.

W przypadku soli Mohra stężenie molowe (M) odpowiada stężeniu normalnemu (N):



Reakcji, w której uczestniczy 6 cząsteczek soli Mohra (oznaczanie, w próbce po utlenieniu, pozostałego dichromianu(VI) potasu) towarzyszy wymiana 6 elektronów w reakcji typu redox. Oznacza to, że 1 mol odpowiada jednemu gramorównoważnikowi (walowi).

Przebieg oznaczenia ChZT_{Cr}

- odmierzyć 10 ml badanej próbki do probówki mineralizatora
- dodać 5 ml 0,04 mol/l K₂Cr₂O₇ z siarczanem(VI) rtęci(II)
- wrzucić kilka kawałeczków porcelany i dobrze wymieszać
- powoli dodać 15 ml roztworu siarczanu(VI) srebra w stężonym kwasie siarkowym i natychmiast połączyć probówkę z chłodnicą zwrotną
- ogrzewać próbkę do wrzenia w mineralizatorze, utrzymać w stanie wrzenia dokładnie 10 minut (ze względu na czas trwania zajęć czas wrzenia skrócony zostaje ze 110 minut na 10 minut)
- probówki z mineralizatora umieścić w stojaku na ok.10 minut następnie ostudzić zawartość w strumieniu wodnym
- przenieść ilościowo próbkę do kolby stożkowej za pomocą 50 ml wody destylowanej w następujący sposób:
przeplukując chłodnicę dwoma porcjami ok.10 ml wody, resztę wody w trzech porcjach wykorzystujemy do przeplukania probówki mineralizatora i przeniesieniu całej jej zawartości do kolby stożkowej
- dodać 1-2 krople ferroiny
miareczkować titrantem ~ 0,12 mol/l sól Mohra, do zmiany zabarwienia na kolor brunatno-brązowy

Przebieg oznaczenia próbki kontrolnej:

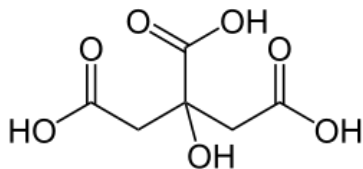
- odmierzyć 10 ml wody destylowanej do probówek mineralizatora
- dalej postępować w taki sam sposób jak z próbką badaną (różnica pomiędzy próbką badaną polega na tym, że próbka kontrolna zamiast badanego roztworu zawiera tę samą ilość wody destylowanej)

Zebrane wyniki dotyczące oznaczenia stężenia soli Mohra, próbki kontrolnej (zużycie tlenu do utlenienia zanieczyszczeń, które mogą być zawarte w odczynnikach) oraz próbki badanej (łącznie zużycie tlenu do utlenienia zanieczyszczeń, które mogą być zawarte w odczynnikach oraz zanieczyszczeń zawartych w badanych próbkach) pozwalają na obliczenie wartości ChZT_{Cr} badanych próbek.

Próbki do badań

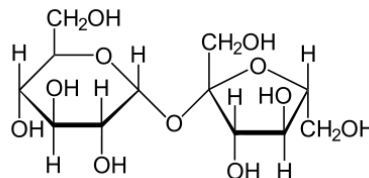
W czasie zajęć laboratoryjnych wykonywane będą analizy ChZT_{Cr} roztworów wodnych substancji organicznych.

Przykładowe substancje, które mogą być użyte do badań:

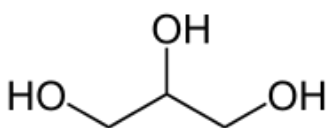


Kwas cytrynowy

kwas 2-hydroksy-1,2,3-propanotrikarboksylowy

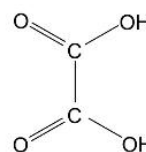


Sacharoza



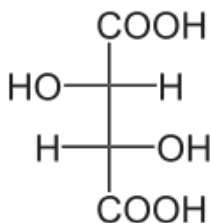
Gliceryna (propanotriol)

Propano-1,2,3-triol



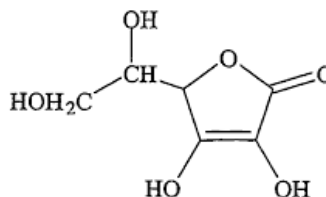
Kwas szczawiowy

kwas etanodiowy

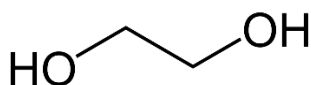


Kwas winowy

kwas dihydroksybutanodiowy



Kwas askorbinowy (witamina C)



Glikol etylenowy (etanodiol)

Etano-1,2-diol

Wykonanie analiz należy poprzedzić oszacowaniem spodziewanych wartości ChZT_{Cr} analizowanych substancji.

Dla oszacowania spodziewanych wartości ChZT_{Cr} roztworów wodnych substancji można posłużyć się metodą polegającą na obliczeniu stechiometrycznego zapotrzebowania na tlen oraz ocenie stopnia utlenienia w warunkach oznaczania ChZT_{Cr} (podatność na rozkład chemiczny). Przy obliczaniu stechiometrycznego zapotrzebowania na tlen, przy pełnym utlenieniu, można przyjąć, że węgiel utlenia się całkowicie do dwutlenku węgla, wodór do wody, a azot do dwutlenku azotu. Należy przy tym uwzględnić tlen wchodzący w skład utlenianej substancji. Ocena stopnia podatności na utlenianie może zostać oszacowana na

podstawie danych literaturowych dotyczących danego związku lub ogólniej, grupy związków do, której należy analizowana substancja.

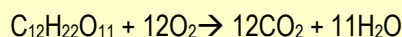
Przykładowo przedstawiono obliczenia dla roztworu sacharozy i etanolu.

Obliczenia przykłady:

Roztwór sacharozy o stężeniu 20 g/dm³.

Sacharoza jest dwucukrem o wzorze sumarycznym C₁₂H₂₂O₁₁, jest to węglowodan łatwo przyswajalny przez większość mikroorganizmów oraz łatwo ulegający chemicznemu utlenieniu w środowisku kwaśnym w obecności dwuchromianu potasu. Oznacza to, że obliczone stechiometryczne zapotrzebowanie tlenu może być szacunkowo równe wartości ChZT_{Cr}.

Stechiometryczną ilość tlenu, do pełnego utlenienia sacharozy, można obliczyć na podstawie zapisu reakcji spalania:

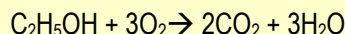


z zapisu reakcji wynika, że do utleniania 342 g sacharozy potrzebne jest 384 g tlenu – do utlenienia 20 g sacharozy potrzebne jest więc 22,5 g tlenu. Teoretyczne zapotrzebowanie tlenu do utlenienia 1 dm³ roztworu zawierającego 20 g sacharozy wynosi 22 500 mg O₂/dm³. Przyjmując, że sacharoza ulega prawie pełnemu utlenieniu, w warunkach stosowanych przy oznaczaniu ChZT_{Cr}, wartość ChZT_{Cr} tego roztworu może wynosić do 22 500 mg O₂/dm³.

Roztwór etanolu o stężeniu 30g/dm³.

Etanol jest alkoholem o wzorze sumarycznym C₂H₅OH, jest to alkohol alifatyczny łatwo ulegający utlenieniu w warunkach stosowanych przy oznaczaniu ChZT. Jego przyswajalność przez bakterie zależy od stężenia roztworu. W stężeniach niskich jest łatwo przyswajalny natomiast stężenia wyższe mają działanie dezynfekcyjne.

Stechiometryczną ilość tlenu, do pełnego utlenienia etanolu, można obliczyć na podstawie zapisu reakcji spalania:



z zapisu reakcji wynika, że do utleniania 46 g etanolu potrzebne jest 96 g tlenu – do utlenienia 30 g etanolu potrzebne jest więc 62,6 g tlenu. Teoretyczne zapotrzebowanie tlenu do utlenienia 1 dm³ roztworu zawierającego 30 g etanolu wynosi 62 600 mg O₂/dm³. Przyjmując, że etanol ulega prawie pełnemu utlenieniu, w warunkach stosowanych przy oznaczaniu ChZT_{Cr}, wartość ChZT_{Cr} tego roztworu może wynosić do 62 600 mg O₂/dm³.

Często w praktyce, ze względu na niepełne utlenianie w warunkach oznaczania ChZT, uzyskiwane wyniki mogą być niższe od obliczonych teoretycznych wielkości stechiometrycznych.

W czasie ćwiczeń, każdy zespół, oznaczał będzie ChZT_{Cr} roztworów wodnych (woda dejonizowana) dwóch substancji.

Wykonie ćwiczenia:

- wprowadzenie
- wykonanie obliczeń związanych z określeniem teoretycznego zapotrzebowania na tlen wybranych substancji
- obliczenie masy naważek substancji do przygotowania ich roztworów do oznaczania ChZT_{Cr}
- zapoznanie się ze szkłem i urządzeniami wykorzystywanymi do oznaczeń ChZT_{Cr}
- przygotowanie, potrzebnych do wykonania analizy, roztworów badanych substancji
- wykonanie oznaczenia stężenia roztworu soli Mohra
- wykonanie oznaczenia próbek kontrolnych
- wykonanie oznaczenia próbek badanych
- sprawozdanie z badań - opracowanie wyników i wniosków

probówka mineralizatora, chłodniczka i porcelanki

Przebieg oznaczenia ChZT_{Cr}

- odmierzyć 10 ml badanej próbki do probówki mineralizatora
- dodać 5 ml 0,04 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ z siarczanem(VI) rtęci(II)
- wrzucić kilka kawałeczków porcelany lub szklany pręcik i dobrze wymieszać
- powoli dodać 15 ml roztworu siarczanu(VI) srebra w stężonym kwasie siarkowym i natychmiast połączyć probówkę z chłodnicą zwrotną



- ogrzewać próbkę do wrzenia w mineralizatorze, utrzymać w stanie wrzenia dokładnie 10 minut (ze względu na czas trwania zajęć czas wrzenia skrócony zostaje ze 110 minut na 10 minut)



mineralizator (blok grzewczy i sterownik)



ogrzewanie próbki w mineralizatorze

- próbki z mineralizatora umieścić w stojaku na ok.10 minut, następnie ostudzić zawartość w strumieniu wodnym
- przenieść ilościowo próbkę do kolby stożkowej (erlenmayerki) za pomocą 50 ml wody destylowanej w następujący sposób: przepłukując chłodnicę dwoma porcjami ok.10 ml wody, resztę wody w trzech porcjach wykorzystujemy do przepłukania próbki mineralizatora i przeniesieniu całej jej zawartości do kolby stożkowej
- dodać 5 kropli ferroiny
miareczkować titrantem (sól Mohra) ~ 0,12 mol/L, do zmiany zabarwienia na kolor brunatno-brązowy



chłodzenie próbek (w stojaku)

Przebieg oznaczenia próbki kontrolnej:

- odmierzyć 10 ml wody destylowanej do próbek mineralizatora
- dalej postępować w taki sam sposób jak z próbką badaną (różnica pomiędzy próbka badaną polega na tym, że próbka kontrolna zamiast badanego roztworu zawiera tę samą ilość wody destylowanej)

Zebrane wyniki dotyczące oznaczenia stężenia soli Mohra, próbki kontrolnej (zużycie tlenu do utlenienia zanieczyszczeń, które mogą być zawarte w odczynnikach) oraz próbki badanej (łączne zużycie tlenu do utlenienia zanieczyszczeń, które mogą być zawarte w odczynnikach oraz zanieczyszczeń zawartych w badanych próbkach) pozwalają na obliczenie wartości $ChZT_{Cr}$ badanych próbek.

Przykład obliczeń:

Do kolby odmierzone 10 ml roztworu dichromianu potasu o stężeniu 0,3 val/dm³, a do jego zmiareczkowania zużyto 15 ml roztworu soli Mohra (oznaczenie stężenia roztworu soli Mohra).

Przy wykonywaniu oznaczeń użyto próbek o objętości 25 ml wprowadzając do nich po 5 ml r-ru dichromianu potasu o stężeniu 0,3 val/dm³. Po przeprowadzeniu utleniania, do zmiareczkowania próbki kontrolnej zużyto 7 ml r-ru soli Mohra, a do zmiareczkowania próbki badanej 2 ml r-ru soli Mohra.

Obliczenia:

Do oznaczenia stężenia soli Mohra zastosowano 10 ml • 0,3 mval/ml = 3 mvale dichromianu potasu. W 15 ml r-ru soli Mohra znajduje się więc taka sama ilość soli Mohra, a stężenie jej roztworu wynosi:

$$\frac{3 \text{ mval}}{15 \text{ ml}} = 0,2 \frac{\text{mval}}{\text{ml}} = 0,2 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$$

Do próbek wprowadzono po 5 ml • 0,3 mval/ml = 1,5 mvala dichromianu potasu.

W próbce kontrolnej, po utlenianiu, pozostało 7 ml • 0,2 mval/ml = 1,4 mvala dichromianu potasu (ilość mvali zużytej soli Mohra jest równa ilości mvali dichromianu potasu). Do utlenienia zanieczyszczeń zawartych w stosowanych odczynnikach zużyto więc 1,5 mvala – 1,4 mvala = 0,1 mvala dichromianu potasu. Ilość ta odpowiada:

$$0,1 \text{ mval} \cdot 8 \text{ mg/mval} = 0,8 \text{ mg O}_2 \text{ (1 val O}_2 \text{ to 8 g O}_2\text{)}$$

W próbce badanej po utlenianiu, pozostało $2 \text{ ml} \cdot 0,2 \text{ mval/ml} = 0,4 \text{ mvala}$ dichromianu potasu (ilość mvali zużytej soli Mohra jest równa ilości mvali dichromianu potasu). Do utlenienia zanieczyszczeń zawartych w stosowanych odczynnikach i badanej próbce zużyto więc $1,5 \text{ mvala} - 0,4 \text{ mvala} = 1,1 \text{ mvala}$ dichromianu potasu. Ilość ta odpowiada:

$$1,1 \text{ mval} \cdot 8 \text{ mg/mval} = 8,8 \text{ mg O}_2 \text{ (1 val O}_2 \text{ to 8 g O}_2\text{)}$$

Do utlenienia zanieczyszczeń zawartych w badanej próbce zużyto więc:

$$8,8 \text{ mg O}_2 - 0,8 \text{ mg O}_2 = 8 \text{ mg O}_2$$

ta ilość tlenu została zużyta do utleniania zanieczyszczeń zawartych w 25 ml badanej próbki, w przeliczeniu na 1 dm^3 ilość ta wynosi:

$$\frac{8 \text{ mg O}_2}{25 \text{ ml}} = 0,32 \frac{\text{mg O}_2}{\text{ml}} = 320 \frac{\text{mg O}_2}{\text{dm}^3}$$

Oznaczone ChZT_{Cr} badanej próbki wynosi $320 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

W powyższym przykładzie, w celu ułatwienia obliczeń, stężenia roztworów podano jako normalne (wyrażone w val/L). Aby można było ten sposób obliczeń zastosować do wyników uzyskanych przy oznaczeniu ChZT wykonywanych wg PN-ISO 6060 należy przeliczyć, podane w normie, stężenia molowe ($\text{mol/L} - \text{M}$) na stężenia normalne ($\text{val/L} - \text{N}$).

Opracowanie wyników:

Opracowanie wyników powinno zawierać:

- Krótki wstęp teoretyczny
- Obliczenia teoretycznego zapotrzebowania tlenu (dla badanych roztworów)
- Obliczenia stężenia roztworu soli Mohra i wartości ChZT_{Cr} próbek badanych
- Porównanie zmierzonych i obliczonych wartości zapotrzebowania tlenu
- Tabelaryczne zestawienia wartości zmierzonych i obliczonych

Sprawozdanie powinno zawierać wnioski dotyczące:

- o praktycznych aspektów wykonania ćwiczenia
- o zgodności/niezgodności obliczonych/szacowanych i zmierzonych wartości zapotrzebowania tlenu

Źródła informacji:

1. Gomółka E., Szaynok A. Chemia wody i powietrza. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1997
2. PN-ISO 6060. Jakość wody -- Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu

Tabelaryczne zestawienia wartości obliczanych, mierzonych i wyników**Tabela 1.** Założenia i dane dotyczące badanych próbek.

Substancja nr →	1	2
Parametr		
Badana substancja - nazwa		
Wzór sumaryczny badanej substancji		
Zapis reakcji pełnego spalania badanej substancji		
Obliczone teoretyczne zapotrzebowanie tlenu [mgO_2/g]		
Przyjęta wartość ChZT do ustalenia stężenia r-ru badanej substancji [mgO_2/dm^3]		
Założone stężenie roztworu badanej substancji [g/dm^3]		
Objętość kolby jednomiarowej do przygotowania roztworu [ml]		
Obliczona naważka substancji do przygotowania roztworu [g]		
Odważona naważka substancji do przygotowania roztworu [g]		

Tabela 2. Wyniki oznaczeń próbki kontrolnej i stężenia r-ru soli Mohra.

Parametr	Próbka kontrolna		Oznaczenie stężenia roztworu soli Mohra	
Objętość wody [ml]				
Objętość dodanego roztworu dwuchromianu potasu [ml]				
Stężenie dodanego roztworu dwuchromianu potasu [mol/dm^3]				
zużyta objętość roztworu soli Mohra [ml]				

Tabela 3. Wyniki oznaczeń ChZT_{Cr} badanych próbek.

Substancja (nazwa) → Parametr	1.	2.
Objętość próbki [ml]		
Objętość dodanego r-ru dwuchromianu potasu [ml]		
Stężenie dodanego r-ru dwuchromianu potasu [val/dm ³]		
zużyta objętość r-ru soli Mohra [ml]		

Tabela 4. Wyniki obliczeń wartości ChZT .

Substancja (nazwa) → Parametr	1.	2.
Stężenie soli Mohra [val/dm ³]		
Średnia zużyta objętość soli Mohra [ml]		
Zużycie tlenu w próbce kontrolnej [mg]		
Ilość tlenu zużyta do utleniania zanieczyszczeń zawartych w badanej próbce (zanieczyszczenia próbki + odczynników) [mg]		
Ilość tlenu zużyta do utleniania zanieczyszczeń zawartych w badanej próbce [mg]		
Zmierzona wartość ChZT_{Cr} badanych próbek [mg O ₂ /dm ³]		
Teoretyczna wartość ChZT_{Cr} badanych próbek [mg O ₂ /dm ³]		
Różnica pomiędzy teoretyczną, a zmierzoną wartością ChZT [%]		

Tę kartkę po wypełnieniu należy zostawić u prowadzącego

Data:

Grupa:

Skład zespołu:

Przygotowujący sprawozdanie:

Pozostali członkowie zespołu:

Tabela 1. Założenia i dane dotyczące badanych próbek.

Substancja nr →	1	2
Parametr		
Badana substancja - nazwa		
Wzór sumaryczny badanej substancji		
Zapis reakcji pełnego spalania badanej substancji		
Obliczone teoretyczne zapotrzebowanie tlenu [mgO ² /g]		
Przyjęta wartość ChZT do ustalenia stężenia r-ru badanej substancji [mgO ₂ /dm ³]		
Założone stężenie roztworu badanej substancji [g/dm ³]		
Objętość kolby jednomiarowej do przygotowania roztworu [ml]		
Obliczona naważka substancji do przygotowania roztworu [g]		
Odważona naważka substancji do przygotowania roztworu [g]		

Tabela 2. Wyniki oznaczeń próbki kontrolnej i stężenia r-ru soli Mohra.

Parametr	Próbka kontrolna		Oznaczenie stężenia roztworu soli Mohra	
Objętość wody [ml]				
Objętość dodanego roztworu dwuchromianu potasu [ml]				
Stężenie dodanego roztworu dwuchromianu potasu [mol/dm ³]				
zużyta objętość roztworu soli Mohra [ml]				

Tabela 3. Wyniki oznaczeń ChZT_{Cr} badanych próbek.

Substancja nazwa → Parametr	1.		2.	
Objętość próbki [ml]				
Objętość dodanego r-ru dwuchromianu potasu [ml]				
Stężenie dodanego r-ru dwuchromianu potasu [val/dm ³]				
zużyta objętość r-ru soli Mohra [ml]				