

| | | | |
|--|----|---------|------|
| Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Bydgoszczy STUDIA PRZYRODNICZE Scientific Papers of Pedagogical University in Bydgoszcz NATURAL STUDIES (Zeszyty Nauk. WSP, Stud. Przym.) | 14 | 133–144 | 1998 |
|--|----|---------|------|

PORÓWNANIE METOD OZNACZANIA CHEMICZNEGO ZAPOTRZEBOWANIA TLENU W OBECNOŚCI WYSOKIEGO STĘŻENIA CHLORKÓW

COMPARISON OF CHEMICAL OXYGEN DEMAND DETERMINATION METHODS AT HIGH CHLORIDES CONCENTRATION

Jerzy Gaca¹, Joanna Duszkiewicz¹, Barbara Michalska²

¹ Instytut Biologii i Ochrony Środowiska WSP, ul. Chodkiewicza 51, 85-667 Bydgoszcz

² Zakłady Chemiczne Organika-Zachem, ul. Wojska Polskiego 65, 85-825 Bydgoszcz

ABSTRACT: The result of chemical oxygen demand determination received by the valid standard (Polska Norma 1974) and by the microcolorimetric method proposed by Hach (Gibbs 1993) were compared. It can be seen that Polish Standard method for chemical oxygen demand determination is usefulness at high chlorides concentration. Under the same conditions, Hach's method gives more accurate results.

KEY WORDS: Chemical oxygen demand, Environmental analysis, Waste water analysis, Industrial waste water analysis, Chlorides.

Wprowadzenie

Znajomość zawartości związków organicznych w ściekach odprowadzanych do odbiorników wodnych jest niezwykle ważna, ponieważ w istotny sposób wpływają one na procesy samooczyszczania wody (Dojlido 1987, Głowiak i in. 1985, Meinck i in. 1975). Od lat stosowane są wskaźniki sumarycz-

nego zanieczyszczenia wód (Hill, Spiegel 1980), takie jak: ChZT (chemiczne zapotrzebowanie tlenu), BZT (biochemiczne zapotrzebowanie tlenu), OWO (ogólny węgiel organiczny) i inne (Kowal, Świdarska-Broź 1996). Zanieczyszczenia organiczne, które ulegają biodegradacji określa BZT (Hermanowicz 1984), natomiast ChZT określa ilość związków, która jest utleniana w procesie chemicznym. Oznaczanie ChZT jako mniej czasochłonne i znacznie prostsze znajduje szerokie zastosowanie tam, gdzie wymagana jest szybka ocena efektywności oczyszczania ścieków, monitoring zrzutów ścieków do wód powierzchniowych, kontrola ładunku ścieków przemysłowych. ChZT jako parametr określający zanieczyszczenie wody jest poprawniejszym wskaźnikiem szczególnie wówczas, gdy mamy do czynienia ze ściekami toksycznymi, dla których BZT nie może być oznaczane, a utlenialność daje przeważnie zaniżone wyniki (Zdybiewska i in. 1979).

Metoda oznaczania ChZT opiera się na określeniu ilości tlenu, równoważnej utlenieniu substancji obecnych w ściekach przez silne utleniacze. W zależności od rodzaju zastosowanego utleniacza wyróżnia się kilka metod oznaczania ChZT (praca zbiorowa 1978). Obecnie jako utleniacz stosowany jest dichromian (VI) potasu, który z uwagi na wysoki potencjał utleniający reaguje ze znacznie większą ilością związków i w krótszym czasie (Jirka, Carter 1975). Mineralizacja prowadzona jest w temperaturze wrzenia za pomocą mieszaniny dichromianu (VI) potasu i kwasu siarkowego (VI) w obecności katalizatora - siarczanu (VI) srebra (I). Po zakończeniu utleniania ilość zużytego dichromianu (VI) oznaczana jest metodą miareczkową lub kolorymetryczną (Jirka, Carter 1975, Jones, Sakaji 1985, Kumar i in. 1986, Messenger 1981, Shriver, Young 1972).

Metodyka oznaczania ChZT implikuje utlenianie niektórych związków nieorganicznych, takich jak np. chlorki, siarczki, siarczany (IV), azotany (III), sole żelaza (II) (Hermanowicz i in. 1976). Oznacza to, że badany parametr, który ma wskazywać na zawartość substancji organicznych będzie zawyżony przez nieorganiczne substancje.

Do składników nieorganicznych reagujących z dichromianem (VI) należą chlorki - bardzo często obecne w ściekach przemysłowych. W obecności związków węgla są one utleniane przez dichromian (VI) potasu do gazowego chloru, który ulatnia się z roztworu. Ponadto istnieje możliwość, że gazowy chlor reaguje z organicznymi składnikami próbki, co zmienia jej właściwości fizyczne i chemiczne. Aby wyeliminować utlenienie chlorków do chloru, a tym samym zawyżyć wynik zawartości związków organicznych, do badanej próbki dodaje się siarczan (VI) rtęci (II) jako czynnik kompleksujący (Dobbs, Williams 1963). Związek ten wiąże jony chlorkowe w rozpuszczalny kompleks chlorortęciowy, który zmniejsza możliwość reagowania chlorków w warunkach oznaczania ChZT.

Zakres stężeń chlorków, przy którym po dodaniu siarczanu (VI) rtęci (II) tworzy się rozpuszczalny w wodzie kompleks, jest ograniczony. Normy dopuszczają stężenie chlorków w oznaczanej próbce do 1000 mg/dm³ (Vom Wasser 1980).

Amerykańskie metody standardowe przewidują dodatek 1 g siarczanu (VI) rtęci (II) do 50 cm³ próby, gdy stężenie chlorków nie przekracza 2000 mg Cl⁻/dm³ (American Standard 1988). Polska Norma (1974) przewiduje dodatek 0.2 g siarczanu (VI) rtęci (II) do próby oznaczanej. Przy stężeniach chlorków większych od 20 mg Cl⁻ w próbce, nie przewiduje rozcieńczenia próbki, lecz zaleca zwiększenie ilości dodawanego siarczanu (VI) o 0.1 g na każde 10 mg chlorków powyżej 20 mg.

Ponieważ duża część ścieków przemysłowych charakteryzuje się wysokim stopniem zasolenia, często wyższym niż 1000 mg/dm³, istotne dla określenia zawartości substancji organicznych w ściekach jest wyeliminowanie wpływu chlorków na rezultaty uzyskane metodą ChZT. Metoda zawarta w PN (Polska Norma 1974) charakteryzuje się w tych warunkach niedostateczną dokładnością.

Dlatego też celowe jest zastosowanie alternatywnej metody pozwalającej na bardziej wiarygodną ocenę obciążenia substancjami organicznymi wód i ścieków o wysokim zasoleniu. Przemawia za tym nie tylko troska o ochronę środowiska, którego stan zależy głównie od nas, ale też czysta ekonomika. Ponadto proponowana metoda powinna stwarzać warunki do możliwie szybkiego i mało pracochłonnego oznaczania znacznej ilości prób.

Celem pracy było określenie, w jakim stopniu obecne w ściekach chlorki wpływają na poprawność uzyskiwanych wyników oznaczeń ChZT otrzymanych dwiema alternatywnymi metodami: zgodnie z PN (Polska Norma 1974) oraz metodą proponowaną przez firmę Hach (DR /2000 Spectrophotometer 1993, Gibbs 1993)

Metodyka badań

Analizowano ścieki pobierane ze zbiornika uśredniającego, do którego odprowadzane są ścieki z różnych wydziałów produkcyjnych. Badania prowadzono przez miesiąc, pobierając próbki pięć razy w tygodniu.

ChZT ścieków i wody oznaczano metodą dichromianową wg PN-74/C-04578.03 i metodą dichromianową proponowaną przez Hacha (DR/2000 Spectrophotometer. 193, Gibbs 1993), stosując detekcję kolorymetryczną. Równolegle, w celach porównawczych, jeżeli zawartość chlorków była wyższa niż 1000 mg/dm³, przeprowadzono również oznaczenia ChZT zgodnie z PN (Polska Norma 1974) po rozcieńczeniu próbki.

Metoda stosowana przez Hacha, oparta jest na zasadzie mineralizacji próbki w skali mikro, w zamkniętym układzie kondensacji zwrotnej, zatrzymującej wszystkie lotne składniki powstające podczas ogrzewania. Mineralizację próbek prowadzi się w temp. 150°C, we fiolkach zawierających niezbędne do oznaczenia odczynniki, umieszczonych w urządzeniu grzewczym - reaktorze ChZT. Stopień redukcji dichromianu (VI) potasu jest określany za pomocą detekcji kolorymetrycznej, poprzez oznaczenie nieprzereagowanych jonów Cr^{6+} lub alternatywnie, przez oznaczenie nowo utworzonych jonów Cr^{3+} . Oznaczenie kolorymetryczne może być prowadzone w skali mikro, podobnie jak w metodzie opisanej przez Jirka i Cartera (1975).

W celu zmniejszenia wpływu jonów chlorkowych, fiołki Hacha zawierają siarczan (VI) rtęci (II) w ilości będącej w stanie wyeliminować zakłócenia, spowodowane przez obecność chlorków do 2000 mg/dm³. Próbki o wyższym stężeniu chlorków mogą być rozcieńczone, aby obniżyć poziom chlorków. Metoda jest zaaprobowana przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (USEPA) (Gibbs 1993).

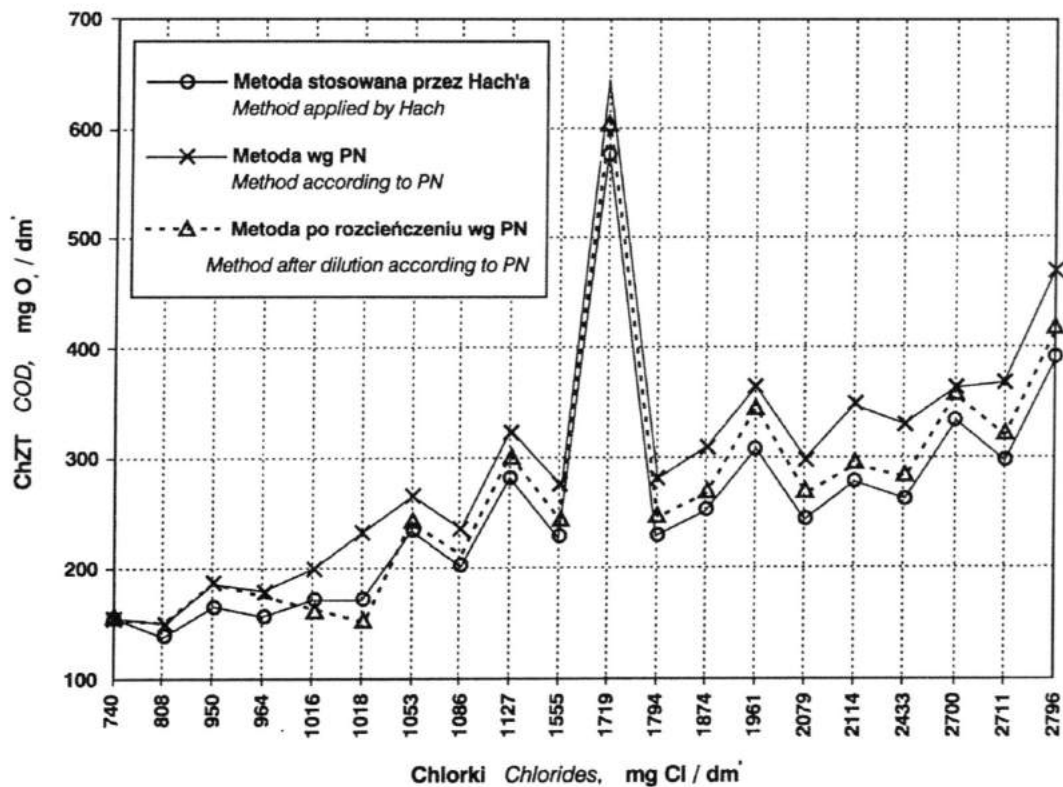
We wszystkich analizowanych próbkach oznaczano stężenie chlorków wg PN i OWO, w celu stwierdzenia ewentualnej korelacji ChZT i OWO. Ten ostatni oznaczono za pomocą analizatora węgla TOC-500 firmy Shimadzu.

Badania prowadzono również na spreparowanych roztworach modelowych. W tym celu przygotowano serie roztworów zawierających znane ilości kwasu benzoowego (50, 100, 200 mg/dm³) i chlorków o stężeniach 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 mg/dm³. Zastosowane roztwory kwasu benzoowego odpowiadają teoretycznym wartościom ChZT: 98, 197, 393 mg O₂/dm³.

Omówienie wyników badań

Analizując otrzymane wyniki (ryc.1) należy stwierdzić, że wartości ChZT otrzymane metodą standardową wg PN były wyższe od wartości otrzymanych metodą spektrofotometryczną wg Hacha, średnio o 45.1 mg O₂/dm³. Jedyne dla pomiaru przy zawartości chlorków 740 mg O₂/dm³ uzyskano metodą wg PN niższy wynik niż metodą stosowaną przez Hacha o 4,3 mg O₂/dm³. Charakterystyczne jest to, że oznaczona dla tego pomiaru zawartość chlorków była najniższa, jaką zmierzono w trakcie badań ścieków. Największą różnicę w mg O₂/dm³ między metodą wg PN i Hacha otrzymano dla roztworu o zawartości chlorków 2796 mg/dm³. Badania wykazały, że przy stężeniu chlorków powyżej 2000 mgO₂/dm³, wyniki ChZT otrzymane metodą standardową wg PN były wyższe od wartości otrzymanych metodą spektrofotometryczną wg Hacha, średnio o 70 mg O₂/dm³.

Bardziej zbliżone wyniki oznaczeń ChZT (ryc.1) otrzymano dla metody spektrofotometrycznej i miareczkowej, w której próbki rozcieńczano tak, aby zawartość chlorków w analizowanej próbce nie przekraczała 1000 mg/dm³. Badania wykonywano w tym celu, aby określić, czy rozcieńczenie próbki umożliwia bardziej skuteczne działanie środka kompleksującego chlorki i czy otrzymywane wówczas wyniki są porównywalne.



RYC. 1. Wpływ zawartości chlorków na wyniki ChZT w ściekach, wyniki otrzymane: wg PN, po rozcieńczeniu wg PN i metodą stosowaną przez Hacha

FIG. 1. Effect of chlorides content on the results of COD in wastes, obtained: according to PN, after dilution according to PN and by the method applied by Hach

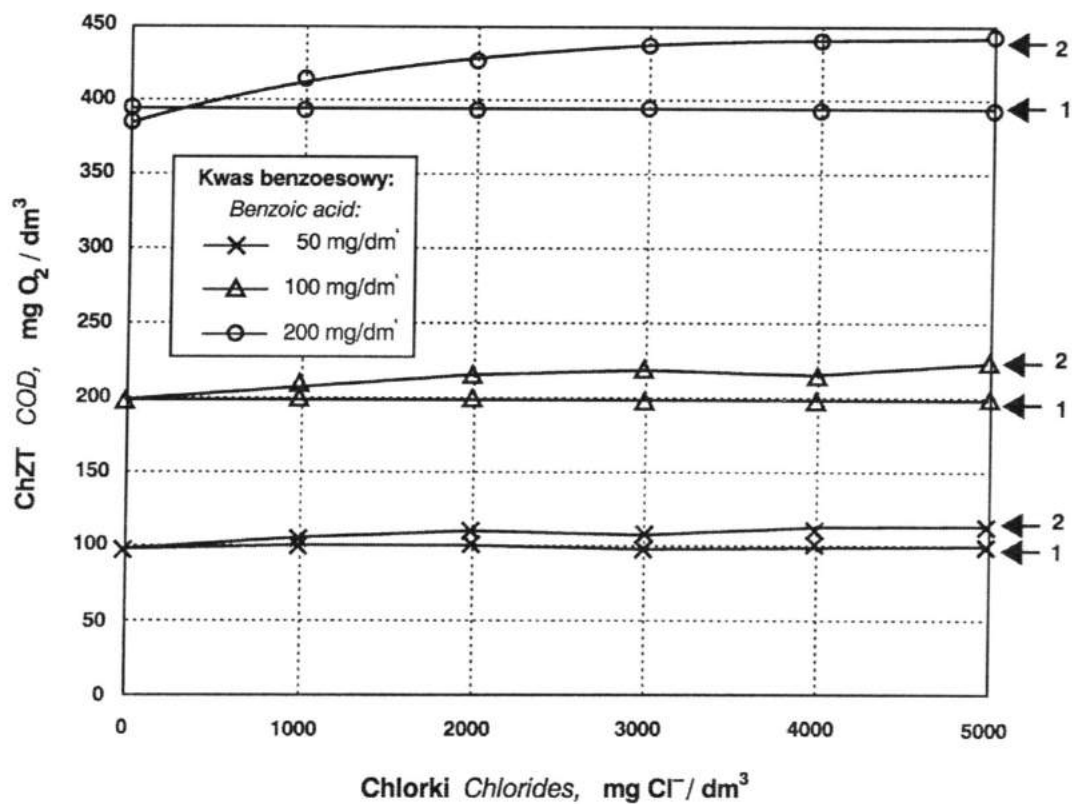
Wyniki pomiarów ChZT dla prób wstępnie rozcieńczanych, uzyskane metodą miareczkową, dla większości pomiarów (ryc.1) były wyższe niż wyniki pomiarów uzyskane metodą proponowaną przez Hacha i jednocześnie niższe niż wyniki uzyskane metodą zgodną z PN (w której próbki nie rozcieńczano, lecz stosowano większe ilości środka kompleksującego). Średnio różnica między metodą wg Hacha i metodą miareczkową dla prób rozcieńczanych wyniosła 15.9 mg O₂/dm³.

Dla większości oznaczeń ChZT w ściekach (ryc.1), bardziej zbliżone wyniki, dla porównywanych metod, otrzymano przy niższym stężeniu chlorków oraz wówczas gdy stosowano metodę z rozcieńczeniem próby przed oznaczeniem.

Na podstawie uzyskanych rezultatów można wnioskować, że przyczyną może być dodatkowe zużycie dichromianu (VI) potasu w wyniku utleniania chlorków.

Biorąc pod uwagę fakt, że badane ścieki, zawierają różnorodne związki organiczne, które w różnym stopniu są utleniane i które mogą wykazywać cechy addywności w zużywaniu tlenu, a także reagować z chlorkami, przeprowadzono badania porównawcze dla serii ścieków modelowych zawierających znane ilości chlorków (od 1000 do 5000 mg/dm³) i substancji organicznej (kwasu benzoowego w ilości 50, 100 i 200 mg/dm³). Analiza otrzymanych rezultatów (ryc.2) pozwala na stwierdzenie, że oznaczanie zgodnie z PN daje tym większe różnice wartości ChZT w porównaniu z wartością teoretyczną, im wyższe było stężenie chlorków w badanej próbce. Natomiast dla metody stosowanej przez Hacha, uzyskano wyniki bliskie wartościom teoretycznym ChZT. Wyniki te mogą świadczyć, że mimo dodatku do próbki środka kompleksującego chlorki, prawdopodobnie następowało dodatkowe zużycie dichromianu (VI) potasu. Stwierdzono także, że dodawany w dużych ilościach, zgodnych z normą, siarczan (VI) rtęci (II), nie rozpuszczał się całkowicie w próbkach zawierających około 3000 mg Cl⁻/dm³ nawet po ogrzewaniu. Niemożliwe było wówczas związanie chlorków w rozpuszczalny kompleks zapobiegający ich utlenianiu.

Dla próbki ścieków modelowych, zawierających różne stężenia kwasu benzoowego i chlorków otrzymano wyniki oznaczeń świadczące, że nie tylko wpływ chlorków może być przyczyną uzyskania zawyżonych wartości pomiarów. Dla próbek zawierających taką samą ilość chlorków, a różne ilości kwasu benzoowego, otrzymano wartości oznaczeń ChZT różniące się od wartości teoretycznych ChZT tym większe, im większą ilość kwasu benzoowego zawierała próbka (ryc.2). Wyniki te, mogą świadczyć o błędach samej procedury oznaczania ChZT wg PN (tym większych im większą ilość substancji organicznych zawiera badana próbka), względnie o reakcji wprowadzonych chlorków z substancją organiczną (kwasem benzoowym) obecną



RYC. 2. Wpływ zawartości chlorków przy różnych ilościach kwasu benzoowego na wyniki ChZT oznaczone zgodnie z PN i metodą stosowaną przez Hacha

- 1 - metoda stosowana przez Hacha
- 2 - metoda wg PN

FIG. 2. Effect of chlorides content at different concentration of benzoic acid on the result of COD according to PN and by the method applied by Hach

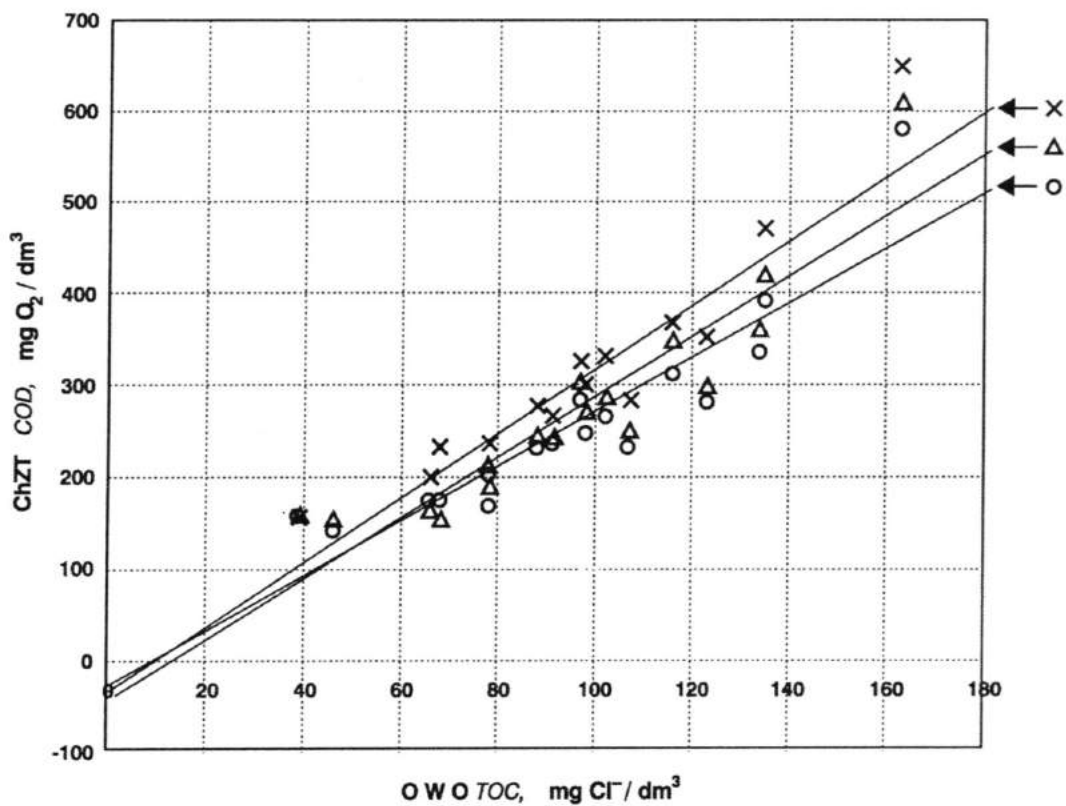
- 1 - COD determined by the method applied by Hach
- 2 - COD determined according to PN

w badanych próbach ścieków modelowych. Utworzony wówczas produkt, bądź produkty reakcji, mogą wykazywać większe zapotrzebowanie tlenu niż sam kwas benzoesowy i mieć większy udział w zużyciu dichromianu (VI) potasu w warunkach oznaczania ChZT. W efekcie prowadzi to do otrzymania zawyżonych wartości oznaczeń. Do uzyskania takich wyników badań mogło też przyczynić się stosowane zgodnie z normą różne stężenie dichromianu (VI) potasu uzależnione od zawartości kwasu benzoesowego (spodziewanej wartości ChZT) w analizowanych próbach.

W przypadku stosowania metody spektrofotometrycznej dla różnych ilości chlorków i kwasu benzoesowego otrzymano (ryc.2) we wszystkich pomiarach wyniki zbliżone do obliczonych wartości teoretycznych. Różnice w stosunku do wartości teoretycznej ChZT były rzędu kilku procent. Najwyższa różnica wyniosła 4%. Badane próbki były przed pomiarem ChZT metodą wg Hacha rozcieńczane tak, aby ilość chlorków w próbce rozcieńczonej nie przekraczała 1000 mg/dm^3 . Przypuszczalnie przy takim stężeniu siarczan (VI) rtęci (II) obecny we fiolkach skutecznie wiąże chlorki, zapobiegając ich utlenianiu. Próbek ścieków nie można jednak rozcieńczać, ze względu na chlorki, bez ograniczeń, gdyż rozcieńczyć można wówczas także obecne w próbce substancje organiczne poza granicę ich oznaczalności metodą ChZT. Procedura stosowana przez Hacha w takim przypadku poleca wprowadzić dodatkowo siarczan (VI) rtęci (II) do próbki.

Do oceny zawartości substancji organicznych w ściekach zastosowano także pomiar ogólnego węgla organicznego. Metodą najmniejszych kwadratów wyznaczono prostę będącą graficznym obrazem zależności ChZT i OWO (ryc.3). Obliczono współczynniki korelacji liniowej tej zależności, które wyniosły: 0.93 (dla ChZT oznaczonego metodą wg PN), 0.91 (dla ChZT oznaczonego metodą stosowaną przez Hacha) i 0.92 (dla ChZT oznaczonego po rozcieńczeniu ze względu na chlorki zgodnie z PN).

Analizowane ścieki charakteryzowały się bardzo zmiennym i złożonym składem. Własności ścieków zmieniały się od utleniających do redukujących. Zanieczyszczenia obecne w ściekach były w różnym stopniu podatne na utlenianie. Tak skomplikowany i zmienny skład ścieków, odbiegający od składu poszczególnych strumieni odprowadzanych z działów produkcji, jest przyczyną dużych trudności w ich analizie.



RYC. 3. Zależność ChZT oznaczonego różnymi metodami od OWO
(proste wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów)

x- ChZT oznaczono wg PN
D- ChZT oznaczono po rozcieńczeniu wg PN
o - ChZT oznaczono metodą stosowaną przez Hacha

FIG. 3. Dependence between COD determined by various method and TOC
(stright line were determined by the least square method)

x- ChZT determined according to PN
D- ChZT determined after dilution according to PN
o - ChZT determined by the method applied by Hach

Wnioski

1. Metoda oznaczania chemicznego zapotrzebowania tlenu zalecana przez Polską Normę nie daje dokładnych wyników dla próbek zawierających ponad 1000 mg/dm³ chlorków.
2. Metoda wg PN przy zawartości chlorków w próbce powyżej 1000 mg/dm³ daje wyższe wyniki oznaczeń niż metoda spektrofotometryczna stosowana przez Hacha.
3. Metoda oferowana przez firmę Hach umożliwia uzyskanie bardziej dokładnych wyników oznaczeń ChZT i umożliwia bardziej wiarygodną ocenę obciążenia ścieków zanieczyszczeniami organicznymi.

Bibliografia:

- American Standard Test Methods* - ASTM D 1258-88/A. American Society for Testing and Materials.
- Chandhuri N., Niyogi S., De A., Basu A. 1973: *A Colorimetric Technique Suggested for Chemical Oxygen Demand Determination*. Jour. Water Pollut. Control Fed., 45, 3: 537.
- Dobbs R. A., Williams R. T. 1963: *Elimination of Chloride Interference in the Chemical Oxygen Demand Test*. Analytical Chemistry, 35, 8: 1064.
- Dojlido J. 1987: *Chemia wody*. Arkady, Warszawa, ss.198.
- DR / 2000 Spectrophotometer Procedures Manual*. Hach Company 1993, Loveland, Colorado U.S.A.
- Gibbs Ch. R. 1993: *Introduction to Chemical Oxygen Demand*. Hach Technical Center for Applied Analytical Chemistry, Hach Company, Loveland, Colorado U.S.A.
- Głowiak B., Kempa E., Winnicki T. 1985: *Podstawy ochrony środowiska*. PWN, Warszawa, ss. 34.
- Hermanowicz W. 1984: *Chemia sanitarna*. Arkady, Warszawa, ss. 432.
- Hermanowicz W. i in. 1976: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Arkady, Warszawa, ss. 488.
- Hill D. R., Spiegel S. J. 1980: *Characterization of industrial wastes by evaluating BOD, COD and TOC*. Jour. Water Pollut. Control Fed., 52, 11: 2704.
- Jirka A. M., Carter M. J. 1975: *Micro Semi-Automated Analysis of Surface Wastewaters for Chemical Oxygen Demand*. Analytical Chemistry, 47, 8: 1397.
- Jones B. M., Sakaji R. H., Daughton Ch. G. 1985: *Comparison of Microcolorimetric and Macrotitrimetric Methods for Chemical Oxygen Demand of Oil Shale Wastewaters*. Analytical Chemistry, 57, 12: 2334 .
- Kowal A. L., Świdarska-Broż M. 1996: *Oczyszczanie wody*. PWN, Warszawa-Wrocław, ss. 77.
- Kumar S. T., Shukla H., Viswanathan L. 1986: *A colorimetric method for the determination of chemical oxygen demand*. Int. Sugar Jnl., 88, 1048: 76.
- Meinck F., Stooff H., Kohlschutter H. 1975: *Ścieki przemysłowe*. Arkady, Warszawa, ss. 59.

- Messenger A. L. 1981: Comparisons of sealed digestion chamber and Standard Method COD tests. *Jour. Water Pollut. Control Fed.*, 53, 2: 232.
- Polska Norma - PN-74/C-04578.03 - *Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą dwuchromianową.*
- Praca zbiorowa. 1978: *Chemia wody i ścieków.* Politechnika Śląska, Gliwice, ss. 30.
- Shriver L. E., Young J. C. 1972: *Oxygen Demand Index as a Rapid Estimate of Biochemical Oxygen Demand.* *Jour. Water Pollut. Control Fed.*, 44: 2140.
- Vom Wasser.* Verlag Chemie. Weinheim 1980, T. 54: 341, T. 55: 333.
- Zdybiewska M., Kwiatkowska K., Grabińska E. 1979: *Badania porównawcze nad oznaczeniem chemicznego zapotrzebowania tlenu wybranych substancji organicznych.* *Inżynieria Sanitarna, Politechnika Śląska, Gliwice*, 21: 145.

Summary

The subject of the investigations presented in this paper is determination to what degree chlorides present in sewages influence the correctness of COD results obtained by two methods (according to PN standard and applying the method suggested by Hach firm). The determinations were carried out using both sewages and industrial waters from one of the chemical works in Bydgoszcz province and model sewages. It was found that the standard method according to PN gave in all cases, except one, higher values of determinations than Hach's spectrophotometric method. The average difference between the methods was $45.1 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ i.e. 14.6%. For the most measurements carried out at chlorides concentration above $2000 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$, the difference obtained between the methods was $70 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$.

While investigating the model sewages containing the same quantities of benzoic acid and various quantities of chlorides, it was found that the results obtained by the method according to PN differed the more from the theoretical value the higher was chloride concentration in the sample investigated. However, for the Hach's method, the results obtained were close to COD theoretical values. For the model sewage samples, containing various concentrations of benzoic acid and chlorides, the determination results proved that not only chloride influence can be a cause of over-estimated measurement values. For the samples containing the same chloride quantities and various benzoic acid quantities, the COD determination values obtained differed from the COD theoretical values the more the higher quantity of benzoic acid was contained in the sample. Moreover, the dilution effect on the results obtained was studied. It was found that the sewage samples can not be diluted without limitations because the results for the diluted samples were even in higher degree deviated with respect to theoretical ones than these for the undiluted samples. For evaluation of the organic substances content in the sewages, the measurement of the total organic

carbon was also applied. The straight lines presenting the graphical image of COD and TOC dependences were determined by the least square method. It was found that the method suggested by Hach firm enables to obtain more accurate results of COD determination and more credible evaluation of organic concentrations contained in sewages.