

Analiza wody i ścieków

Woda - rodzaje - przykłady:

naturalna/surowa

- opadowa (deszczowa, śnieg, lód),
- spływowa,
- powierzchniowa:
zbiorniki słodkowodne (jeziora, rzeki, stawy),
zbiorniki wody słonej (morza i oceany),
- podziemna: gruntowa, podskórna, głębinowa,

użytkowa

- pitna/wodociągowa,
 - przemysłowa (w tym kotłowa - energetyczna),
 - ogrodnicza,
 - destylowana,
 - demineralizowana.
-

Woda - inne rodzaje - przykłady:

- w żywności,
 - w glebie,
 - w organizmach żywych.
-

Woda - właściwości:

- ✓ jest bezbarwną cieczą (w małej objętości),
 - ✓ bez smaku i zapachu,
 - ✓ jej gęstość zależy od temperatury:
z obniżaniem temperatury, od około 4°C,
gęstość wody maleje,
 - ✓ temperatura wrzenia wody pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi 99,97 °C,
 - ✓ temperatura topnienia pod ciśnieniem 1 atm. wynosi 0 °C.
-

Woda - właściwości:

- rozpuszczająca,
- dyspergująca.

Woda tworzy:

- roztwory właściwe,
 - roztwory koloidalne,
 - zawiesiny.
-

Ścieki - rodzaje - przykłady:

- komunalne (bytowe),
 - rolnicze (gospodarcze),
 - przemysłowe
 - z garbarni,
 - z elektrolizerni,
 - z koksowni,
 - z cukrowni,
 - z zakładów produkujących żywność, ...
 - opadowe - spływowe.
-

Analizowane wody - często, a ścieki - z reguły, są:

- mieszaninami roztworów właściwych, koloidalnych i zawiesin

dlatego:

=> roztwory właściwe oddzielamy od fazy rozproszonej, a następnie fazy te poddajemy analizie osobno.

W zależności od celu analizy:

1. stosujemy odpowiednią strategię próbkowania w zależności od obiektu:

- woda pitna z kranu, filtrowana,
- woda z Bałtyku próbkowana w miejscowościach uzdrowiskowych,

2. próbki pobieramy:

- do odpowiednich naczyń/pojemników (zgodnych z normami),
 - wykonanych z odpowiedniego materiału,
 - o odpowiedniej objętości.
-

*Postanowienia ogólne dotyczące zasad pobierania,
technik pobierania, utrwalania i przechowywania
próbek wody zawarte są w Polskich Normach:
PN-74/C-04620 i PN-87/C-04632*

Jeśli nie wykonujemy analizy typu *on-line* wówczas woda/ścieki są poddawane:

- wstępnej filtracji,
 - stabilizacji:
 - ✓ termicznej: schładzanie lub zamrażanie,
 - ✓ chemicznej: zakwaszanie, dodawanie biocydów, dodawanie odczynników specyficznych,
 - zabezpieczeniu przed dostępem światła.
-

Operacje i procesy stosowane podczas przygotowania próbek wody do analizy:

1. oddzielanie materii zawieszonej (filtracja, wirowanie, dializa, filtracja żelowa),
 2. przechowywanie próbek i ich konserwacja (chłodzenie, zamrażanie, obniżanie pH, naświetlanie promieniami UV- sterylizacja),
 3. izolacja i wzbogacanie analitów (strącanie, kompleksowanie, odparowanie do sucha, wymrażanie, liofilizacja, ekstrakcja, destylacja),
 4. uwalnianie zatrzymanych analitów (elucja),
 5. zmniejszanie objętości ekstraktu, osuszanie ekstraktu, oczyszczanie ekstraktu,
 6. kalibracja.
-

Zanieczyszczenia wody:

- mechaniczne,
 - biologiczne,
 - chemiczne
 - związki nieorganiczne,
 - związki organiczne.
-

Zanieczyszczenia wody:

skład chemiczny zanieczyszczeń jest związany z czynnikami naturalnymi, takich jak: rozkład substancji z gleb i skał, rozwój i obumieranie organizmów wodnych oraz z czynnikami antropogenicznymi.

Do zanieczyszczeń antropogenicznych wód powierzchniowych należą:

- pestycydy,
- substancje powierzchniowoczynne,
- węglowodory ropopochodne,
- fenole,
- chlorowe pochodne bifenyli,
- metale ciężkie: Pb, Cu, Cr, Cd, Hg i Zn,
- a także: wody podgrzane (zanieczyszczenie termiczne).

Klasyfikacja zanieczyszczeń wód:

1. ze względu na pochodzenie
 - ✓ naturalne – pochodzą od składników zawartych w wodach powierzchniowych i podziemnych (zasolenie, zanieczyszczenie związkami żelaza);
 - ✓ sztuczne – inaczej antropogeniczne, czyli związane z działalnością człowieka (pochodzące ze ścieków, spływy z terenów rolniczych, składowisk odpadów komunalnych).

Zanieczyszczenia sztuczne także możemy podzielić na:

- biologiczne (bakterie, wirusy, grzyby, glony),
 - chemiczne (oleje, benzyna, smary, ropa, nawozy sztuczne, pestycydy, kwasy, zasady).
-

Klasyfikacja zanieczyszczeń wód:

2. ze względu na stopień szkodliwości

- ✓ bezpośrednio szkodliwe –
fenole (gazownie, koksownie) kwasy cyjanowodorowy (gazownie), kwas siarkowy i siarczany, kwaśny deszcz (fabryki nawozów sztucznych, celulozownie, fabryki włókien sztucznych),
 - ✓ pośrednio szkodliwe –
prowadzą do zmniejszenia ilości tlenu w wodzie poniżej poziomu niezbędnego do utrzymania przy życiu organizmów wodnych.
-

Klasyfikacja zanieczyszczeń wód:

3. ze względu na kryterium trwałości zanieczyszczeń
 - ✓ rozkładalne – zawierające substancje organiczne, potencjalnie trujące, lecz podlegające przemianom chemicznym do prostych związków nieorganicznych przy udziale bakterii (ścieki domowe),
 - ✓ nierozkładalne – zawierające substancje nie ulegające większym przemianom chemicznym i nie atakowane przez drobnoustroje (sole metali ciężkich),
 - ✓ trwałe – zawierające substancje ulegające rozkładowi biologicznemu w niewielkim stopniu i pozostające w środowisku w niezmiennej formie przez długi okres (pestycydy, fenole, produkty destylacji ropy naftowej).

Klasyfikacja zanieczyszczeń wód:

4. ze względu na rodzaj źródła zanieczyszczeń
 - ✓ ze źródeł punktowych –
ścieki odprowadzane w zorganizowany sposób systemami kanalizacyjnymi, pochodzące głównie z zakładów przemysłowych i z aglomeracji miejskich,
 - ✓ zanieczyszczenia ze źródeł powierzchniowych lub obszarowych –
zanieczyszczenia spłukiwane opadami atmosferycznymi z terenów zurbanizowanych nie posiadających systemów kanalizacyjnych oraz z obszarów rolnych i leśnych,
 - ✓ zanieczyszczenia ze źródeł liniowych lub pasmowych –
zanieczyszczenia pochodzenia komunikacyjnego, wytwarzane przez środki transportu i spłukiwane z powierzchni dróg lub torfowisk oraz pochodzące z rurociągów, gazociągów, kanałów ściekowych, osadowych.
-

Najczęściej występujące zanieczyszczenia ścieków:

- składniki organiczne:
 - białka, węglowodany, tłuszcze oleje, żywice, barwniki, fenole, produkty naftowe, detergenty, pestycydy;
 - składniki nieorganiczne:
 - metale ciężkie (ołów, miedź, kadm, rtęć, cynk, chrom), pierwiastki toksyczne (arsen, chlor),
 - zasady, kwasy,
 - jony: chlorkowe, siarczanowe, azotanowe, fosforanowe, węglanowe, amonowe;
 - mikroorganizmy: bakterie.
-

Oznaczenia chemiczne w ściekach przemysłowych

każdy rodzaj ścieków wymaga innego typu analiz

- chrom +6, chrom ogólny
- siarczki, siarczany
- chlorki
- fosforany, fosfor ogólny
- azot ogólny, azot Kjeldahla, amoniak, azotany (*azotany V*), azotyny (*azotany III*)



- węglowodany
 - białka
 - tłuszcze
 - lignina i kwasy ligninowe
-

Pomiar właściwości fizycznych wód i ścieków

Parametry fizyczne wód i ścieków – mierzone:

- temperatura,
- mętność, przezroczystość,
- barwa,
- gęstość,
- zapach,
- napięcie powierzchniowe,
- konduktancja (przewodnictwo elektrolityczne),
- konduktywność,



- inne: np. smak (dotyczy tylko wody).
-

Pomiary mętności

przenośne i laboratoryjne mętnościomierze do badania mętności wody zgodne z normą ISO 7027;



Mętność wody - metody oznaczania:

- wizualna
- turbidymetryczna (turbidymetry):
w zakresie 0 - 5 mg/dm³ oraz 5 - 50 mg/dm³
- nefelometryczna (nefelometry)

Za jednostkę mętności przyjmuje się mętność jaką posiada roztwór zawierający 1 mg zawiesiny SiO₂ w 1 dm³ wody destylowanej.

Jednostka mętności NTU (*nephelometric turbidity unit*),
 $1NTU = 1 \text{ mg SiO}_2/\text{dm}^3$

Turbidymetria i nefelometria:

mętność można oznaczać na podstawie natężenia światła przepuszczonego (turbidymetria, np. mętnościomierz Jacksona) lub światła rozproszonego (nefelometria, np. mętnościomierz Baylisa)

turbidymetria

= metoda pomiaru natężenia światła, po przejściu przez komórkę (kuwetę) z badaną próbką,

nefelometria

= metoda pomiaru natężenia światła rozproszonego przez zawiesinę, wykorzystująca efekt Tyndalla.

Wiązka światła przechodząc przez roztwór koloidalny pod określonym kątem względem wiązki padającej, staje się widoczna w postaci tzw. stożka Tyndalla.

Barwa

Barwa wody ma szczególne znaczenie przy zaopatrywaniu ludzi w wodę do picia, na potrzeby niektórych gałęzi przemysłu, jak i przy wykorzystaniu jej do celów rekreacyjnych.

Woda chemicznie czysta w małej objętości jest bezbarwna, w grubej warstwie ma odcień niebieskawą.

Naturalna barwa wody, jej odcień i intensywność pochodzi zazwyczaj od substancji humusowych.

Skala barw wody jest bardzo szeroka: od zabarwienia lekko żółtego do barwy brązowej.

Rodzaje barwy (wody, ścieków)

Podział ze względu na pochodzenie:

- barwa pozorna – spowodowana obecnością drobnej zawiesiny (cząstki żelaza, gliny), zanika po odsączeniu zawiesiny,
- barwa rzeczywista – spowodowana przez rozpuszczone w wodzie substancje.

Podział ze względu na rodzaj zanieczyszczenia:

- naturalna – pochodząca od naturalnych zanieczyszczeń i domieszek,
 - specyficzna – spowodowana obecnością i rodzajem ścieków.
-

Metody oznaczania barwy

- metoda spektrofotometryczna:
 - w skali platynowo-kobaltowej,
 - w skali dwuchromianowo-kobaltowej,
 - metoda oznaczania liczby progowej,
 - metoda opisowa (w przypadku barwy specyficznej).
-
- ✓ wody naturalne: barwa w zakresie 5 – 25 mg Pt/dm³.
 - ✓ dopuszczalna barwa wody wodociągowej zgodnie z obowiązującymi przepisami: 15 mg Pt/dm³.
-

Metody oznaczania barwy

kolorymetry:



Zapach

Zapach należy do czynników organoleptycznych, jego ocena zależy od indywidualnych odczuć człowieka - powonienia.

Aby wyeliminować błędy zapach wody powinien oceniać zespół trzyosobowy.

Woda chemicznie czysta jest bezwonna.

Zapach wód naturalnych może być spowodowany przez występujące w nich różne wonne substancje, przeważnie pochodzenia organicznego, ale także nieorganicznego np. siarkowodór i fosforowodór, związki lotne, produkty rozkładu substancji organicznych, wyższe drobnoustroje.

Olfaktometr



Olfaktometr Mannebeck To8



Nasal Ranger - przenośne urządzenie do pomiarów odorów

Zapach

Rozróżnia się trzy zasadnicze grupy zapachów:

1. zapach roślinny (R)
spowodowany obecnością substancji organicznych, nie będących w stanie rozkładu i nie nadających wodzie cech przykrych;
do takich zapachów należy zapach ziemi, siana, trawy, torfu, mchu i kwiatów,
 2. zapach gnilny (G)
jest wywoływany obecnością ciał organicznych w stanie rozkładu gnilnego i nadający wodzie nieprzyjemną woń, np. zapach siarkowodoru, stęchlizny, pleśni, fekaliiów,
 3. zapach specyficzny (S)
jest to zapach nienaturalny, powodowany obecnością substancji nie występujących w wodach naturalnych np. chlor, fenol, benzen, denaturat, smoła, nafta.
-

Zapach

Zapach roślinny i gnilny są zapachami pochodzenia naturalnego.

Oprócz rozpoznania zapachu wody należy zwrócić uwagę na jego intensywność.

Rozróżniamy 5 stopni natężenia zapachu:

Natężenie	Wyczuwalność zapachu	Określenie zapachu
0	brak	---
1	bardzo słaby	trudno wyczuwalny
2	słaby	łatwo wyczuwalny
3	wyraźny	dyskwalifikuje wodę do picia
4	silny	dyskwalifikuje wodę do picia i na potrzeby gospodarcze
5	bardzo silny	dyskwalifikuje zupełnie użytkowanie wody

Napięcie powierzchniowe

To zjawisko fizyczne występujące na styku powierzchni cieczy z ciałem stałym, gazowym lub inną cieczą, dzięki któremu powierzchnia ta zachowuje się jak sprężysta błona;

zmienia się wraz z zawartością materii organicznej, zwłaszcza środków powierzchniowo-czynnych.

Metody pomiaru:

- kapilarne,
- stalagmometryczne (określanie wielkości i ciężaru narastającej kropli potrzebnych, by oderwać ją od końca rurki),
- metody leżącej lub wiszącej kropli (pomiar kształtu kropli).

Konduktancja

przewodnictwo elektrolityczne (odwrotność rezystancji) jest miarą podatności elementu na przepływ prądu elektrycznego,

w wodzie lub ściekach: miara zawartości elektrolitów (zasolenia);

często przeliczana na zawartość NaCl;

uogólniając: jest to miara czystości wody destylowanej lub dejonizowanej (zdemineralizowanej).

Przewodnictwo właściwe (konduktywność)

charakteryzuje przewodnictwo elektryczne materiału, jest miarą zdolności materiału do przewodzenia prądu elektrycznego; odwrotność oporu właściwego słupa cieczy zawartego pomiędzy elektrodami o powierzchni 1 cm^2 i odległości 1 cm .

Jednostka: simens/cm (S/cm)

Przewodnictwo właściwe

- destylowana woda: $0,5 - 2,0 \mu\text{S/cm}$
- wody naturalne: $50 - 500 \mu\text{S/cm}$
- wody naturalne zanieczyszczone ściekami: $10\ 000 \mu\text{S/cm}$.

Na podstawie pomiaru przewodnictwa właściwego można oszacować zawartość kationów i anionów.

Przewodnictwo elektrolityczne – pomiar:



Wymagania fizykochemiczne, jakim powinna odpowiadać woda przeznaczona do spożycia przez ludzi

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 19 listopada 2002 r.
(Dz. U. Nr 203, poz. 1718)

odczyn pH	6.5 – 9.5
barwa	15 mg Pt/dm ³
mętność	1mg/dm ³
chlorki	250 mg/dm ³
siarczany	250 mg/dm ³
wolny chlor (po dezynfekcji)	0,1 – 0,3 mg/dm ³
żelazo Fe	0,2 mg/dm ³
mangan Mn	0.05 mg/dm ³
magnez Mg	30 – 125 mg/dm ³
chrom Cr	0,05 mg/dm ³
rtęć Hg	0,001 mg/dm ³
twardość	60-500 mg CaCO ₃ /dm ³

Pomiar parametrów chemicznych wód i ścieków

Pomiary chemiczne

- odczyn
 - twardość (wody)
 - zasolenie
 - korozyjność
 - zapotrzebowanie na tlen
 - skład chemiczny
 - substancje rozpuszczone i zawieszone
 - oznaczenie wybranych pierwiastków, jonów i związków -
oznaczenie grupy związków, np.:
 - a. substancje organiczne,
 - b. substancje nieorganiczne,
 - c. zawartość gazów.
-

Pomiar odczynu wody i ścieków

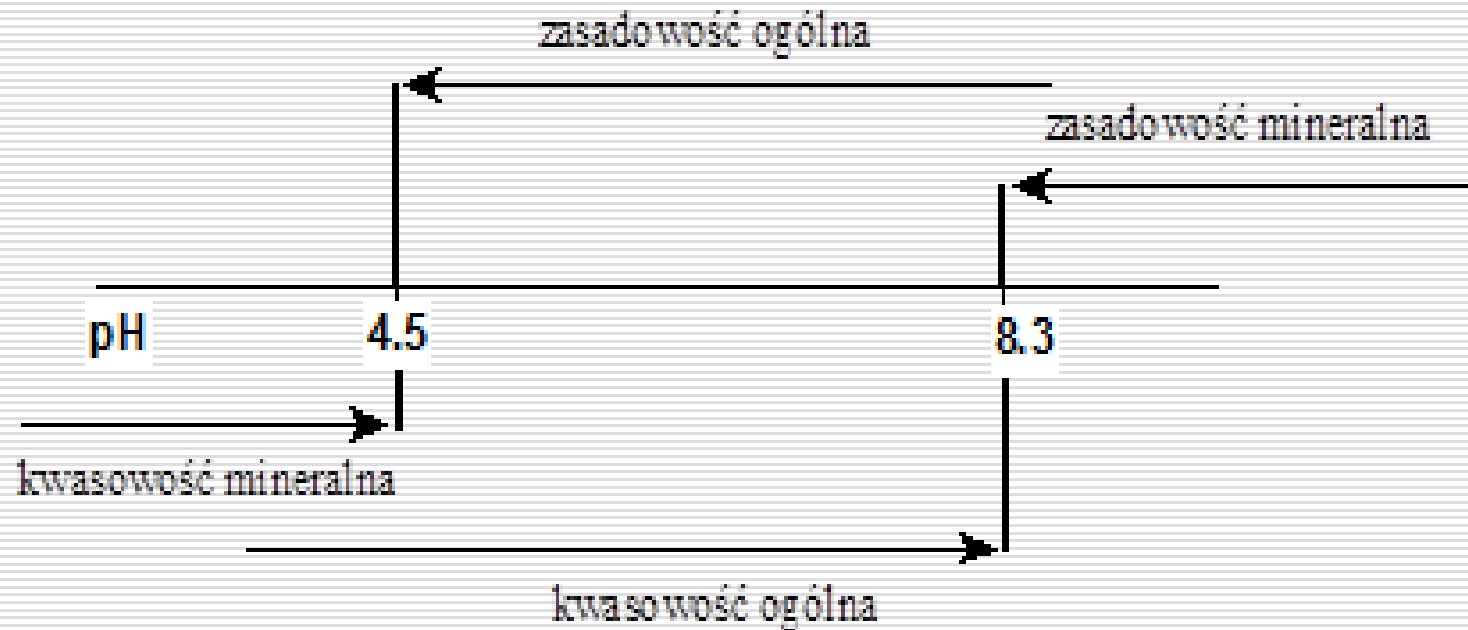
kwasowość, zasadowość

metody: pehametria, miareczkowanie

Pomiar odczynu wody i ścieków



Zakres występowania kwasowości i zasadowości w wodach naturalnych w zależności od pH



Kwasowość wody

to zdolność wody do zobojętniania dodawanych do niej silnych zasad nieorganicznych lub węglanów wobec umownych wskaźników.

Kwasowość wód naturalnych może wynikać z obecności w nich wolnego, rozpuszczonego dwutlenku węgla, słabych kwasów organicznych (humusów) oraz produktów hydrolizy soli żelaza lub glinu, wprowadzonych do wody podczas procesu koagulacji.

Rodzaje kwasowości

kwasowość wody spowodowaną obecnością mocnych kwasów nieorganicznych określa się kwasowością mineralną,

natomiast kwasowość spowodowaną obecnością CO_2 i słabych kwasów organicznych, określana jest jako kwasowość ogólna.

Kwasowość mineralna i kwasowość ogólna

- oznaczanie kwasowości ogólnej:

występuje przy odczynie wody niższym od $\text{pH} = 8,3$ i oznacza się ją wobec fenoloftaleiny
miareczkowanie badanej wody mianowanym roztworem NaOH

- oznaczanie kwasowości mineralnej:

występuje, gdy $\text{pH} < 4,5$ i oznacza się ją wobec oranżu metylowego
miareczkowanie badanej wody mianowanym roztworem NaOH

Zasadowość wody

to zdolność wody naturalnej do zobojętniania mocnych kwasów nieorganicznych (tj. przyjmowania protonów) do określonego pH wobec umownych wskaźników.

Jest ona spowodowana obecnością wodorowęglanów, węglanów (głównie metali alkalicznych), rzadziej wodorotlenków, boranów, krzemianów i fosforanów.

Rodzaje zasadowości

Kryterium - związek, który nadaje wodzie charakter zasadowy:

- zasadowość ogólną („z oranżem”),
- zasadowość mineralna („z fenoloftaleiną”),
- zasadowość węglanową (CO_3^{2-}),
- zasadowość wodorowęglanową (HCO_3^-),
- zasadowość wodorotlenową (OH^-).

*Rodzaj zasadowości wody z punktu oceny sanitarnej
nie ma większego znaczenia,
w przypadku wód przeznaczonych do celów przemysłowych
ma istotne znaczenie.*

Zasadowość mineralna i zasadowość ogólna

- oznaczanie zasadowości ogólnej:

miareczkowanie badanej wody roztworem HCl do pH=4,5; wskaźnik - oranż metylowy

PK: zmiana zabarwienia z żółtego na żółtoczerwone

- oznaczanie zasadowości mineralnej:

miareczkowanie roztworem HCl do pH=8,3; wskaźnik - fenoloftaleina

PK: zanik różowego zabarwienia próbki

Twardość

Twardość wody powodują rozpuszczone w niej sole wapnia, magnezu i metali wielowartościowych.

Oznaczamy, ze względu na rodzaj anionu:

- twardość węglanową (T_w)
spowodowaną obecnością wodorowęglanów wapnia i magnezu,
 - twardość niewęglanową, zwana stałą (T_s)
związaną z zawartością w wodzie chlorków, azotanów, siarczanów, krzemianów i innych rozpuszczalnych soli wapnia i magnezu,
 - twardość ogólną lub całkowitą (T_o)
która jest sumą twardości węglanowej i niewęglanowej.
-

Twardość

Oznaczamy, ze względu na rodzaj kationu:

- twardość wapniową (T_{Ca})
spowodowaną obecnością soli wapnia
 - twardość magnezową (T_{Mg})
związaną z zawartością w wodzie soli magnezu,
 - twardość ogólną lub całkowitą (T_o)
która jest sumą twardości wapniowej i magnezowej.
-

Twardość

Twardość wody wyraża się w następujących jednostkach:

- w stopniach twardości niemieckich ($^{\circ}\text{n} \rightarrow 10 \text{ mg CaO/dm}^3$),
- w stopniach francuskich ($^{\circ}\text{f} \rightarrow 10 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$),
- w stopniach amerykańskich ($1 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$),
- w stopniach angielskich ($100 \text{ mg CaCO}_3/\text{galon}$).

Jeden niemiecki stopień twardości ($^{\circ}\text{n}$, $^{\circ}\text{N}$, $^{\circ}\text{D}$) oznacza ilość jonów wapnia i magnezu równoważną zawartości **10 mg CaO w 1 dm³** wody.

$$1 \text{ galon angielski} = 4,54609 \text{ dm}^3$$

Oznaczanie twardości przemijającej:

polega na miareczkowaniu określonej ilości badanej wody mianowanym roztworem kwasu solnego w obecności wskaźnika - oranżu metylowego - do momentu zmiany zabarwienia z żółtego na różowe.

Twardość przemijająca wywoływana jest głównie przez wodorowęglan wapnia, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, i wodorowęglan magnezu, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

Oznaczenie twardości ogólnej (T_o):

polega na miareczkowaniu badanej próbki wody z dodatkiem buforu amonowego (o pH 10) roztworem wersenianu dwusodowego (miareczkowanie kompleksometryczne) o znanym stężeniu wobec czerni eriochromowej, która w zakresie pH 9-10,5 tworzy czerwone kompleksy chelatowe z jonami magnezu i wapnia.

Zmiana barwy wskaźnika z czerwonej na niebieską wskazuje punkt końcowy miareczkowania.

Substancje organiczne występujące w wodach naturalnych:

1. naturalne

produkty przemiany materii organizmów żywych i związki pochodzące z rozkładu organizmów obumarłych;

2. antropogeniczne:

insektycydy, herbicydy, inne środki ochrony roślin, nawozy wymywane z gleby do wody, fenole, chlorowane związki organiczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WVA) oraz substancje powierzchniowo czynne pochodzące ze ścieków komunalnych i przemysłowych.

Rodzaje oznaczanego węgla:

1. Ogólny węgiel organiczny, OWO

(*TOC, z ang. total organic carbon*)

węgiel znajdujący się w związkach organicznych,

jednostka stosowana w ekologii dla określenia biomasy oraz jednostka przeliczeniowa stosowana w hydrochemicznej ocenie jakości wód.

OWO oznacza się poprzez całkowite utlenienie związków organicznych do CO_2 i pomiar ilości wytworzonego dwutlenku węgla.

Oznaczenie ogólnego węgla organicznego:

Standard Methods for Examination Water and Wastewater opisują trzy metody wyznaczania ogólnego węgla organicznego:

1. utlenianie wysokotemperaturowe,
tzw. „*Combustion – Infrared Method*”
 2. utlenianie w podwyższonej temperaturze
za pomocą nadsiarczanu sodu
tzw. „*Wet-Oxidation Method*”
 3. utlenianie niskotemperaturowe: nadsiarczan
sodu + promieniowanie UV
tzw. „*Persulfate–Ultrafiolet Oxidation Method*”
-

Rodzaje oznaczanego węgla:

w hydrobiologii substancje zawierające węgiel dzielone są na:

1. rozpuszczony węgiel nieorganiczny
(RWN, *DIC* z *ang. dissolved inorganic carbon*)
występujący pod postacią CO_2 , HCO_3^- i CO_3^{2-} ,
 2. rozpuszczony węgiel organiczny
(RWO, *DOC* z *ang. dissolved organic carbon*),
 3. cząsteczkowy węgiel organiczny
(*POC* z *ang. particulate organic carbon*).
-

Stężenie węgla organicznego w różnych typach wód:

Rodzaj wody:	TOC (całkowity) [mg/dm ³]	DOC (rozpuszczony) [mg/dm ³]	POC (wyflukiwalny) [mg/dm ³]
gruntowa	0,7	0,7	-
morska	1,1	1,0	0,1
pitna	2,0	-	-
powierzchniowa (jeziora)	7,7	7,0	0,7
powierzchniowa (rzeki)	8,0	5,0	3,0
Nieoczyszczone ścieki z gospodarstw domowych	200	80	120

Zawartość związków organicznych - utlenialność

Bardzo ważny element analizy wód naturalnych i ścieków stanowi oznaczenie w nich zawartości związków organicznych.

- ✓ Różnorodność występujących w wodzie związków organicznych nie pozwala ich dokładnie wydzielić i rozróżnić

stąd:

oznaczana jest zwykle ogólna zawartość związków organicznych, bo ich obecność sama w sobie jest szkodliwa bez względu na rodzaj.

Zawartość związków organicznych - utlenialność

Do oznaczania sumarycznej zawartości materii organicznej w wodzie służy parametr zwany utlenialnością wody;

oznaczamy: zapotrzebowanie wody na tlen

- chemiczne, ChZT
 - biochemiczne, BZT.
-

Zawartość związków organicznych - utlenialność

Utlenialność to wielkość określająca ilość tlenu potrzebnego do utlenienia:

- substancji organicznych
- niektórych związków nieorganicznych
np. żelaza(II), siarkowodoru, siarczków, azotanów(III)

Utlenialność wody wynosi od 4 mg O₂/dm³ dla wód czystych do kilkuset mg O₂/dm³ dla wód zanieczyszczonych.

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu, ChZT

umowne pojęcie oznaczające ilość tlenu (mg/dm^3) pobranego z utleniaczy (np. dichromianów ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), jodanów (IO_3^-), nadmanganianów (MnO_4^-)) na utlenienie związków organicznych i niektórych nieorganicznych (np.: siarczynów, siarczków, żelaza(II)) do najwyższego w danych warunkach stopnia utlenienia.

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu, ChZT – metody oznaczania:

1. manganianowa

- wskaźnik określający zużycie manganianu (VII) potasu (nadmanganianu potasu, KMnO_4) przez łatwo utleniające się substancje chemiczne nieorganiczne oraz materię organiczną

substancje organiczne występujące w wodach utleniane są za pomocą manganianu(VII) potasu w około 60%.

2. chromianowa

- zastosowanie jako utleniacza $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,

bardzo wysoki stopień utleniania związków organicznych, dochodzący do 100%.

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu, BZT

= biochemiczne oznaczanie utlenialności

1. BZT, biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT_n) to ilość tlenu potrzebna do utlenienia związków organicznych przez mikroorganizmy w próbce wody w ciągu **n dób, zazwyczaj 5, 7 lub 20 dób**, inkubacji w temp. 20°C,
 2. NZT, natychmiastowe zapotrzebowanie tlenu określa ilość tlenu potrzebną do utlenienia się związków organicznych w próbce wody w czasie **15 min.**
-

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu, BZT - metody oznaczania

1. metoda kolejnych rozcieńczeń,
2. metoda manometryczna.

Metoda kolejnych (seryjnych) rozcieńczeń jest jedyną oficjalnie dopuszczoną w obrocie publiczno-prawnym metodą pomiarową.

Oznaczanie zawartości tlenu przed i po inkubacji można wykonać miareczkując lub przy pomocy tlenomierza.

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu, BZT - metody oznaczania

Metoda kolejnych rozcieńczeń:

trzeba przygotować kolejne rozcieńczenia hodowli bakterii w roztworze soli fizjologicznej (0,85% NaCl).

Procedura - przykład:

- 1) do sześciu ponumerowanych, jałowych probówek przenieść po 4,5 ml jałowego roztworu soli fizjologicznej,
- 2) do pierwszej probówki dodać 0,5 ml hodowli bakteryjnej, zawartość probówki dobrze wymieszać,
- 3) przenieść 0,5 ml rozcieńczonej dziesięciokrotnie zawiesiny bakteryjnej do następnej probówki i ponownie dokładnie wymieszać,
- 4) analogicznie wykonać pozostałe rozcieńczenia; przy każdym kolejnym rozcieńczeniu miano bakterii zmniejsza się dziesięciokrotnie,
- 5) z trzech ostatnich rozcieńczeń pobrać po 0,1 ml zawiesiny bakteryjnej, a następnie dokładnie rozprowadzić jałową gąszczką po powierzchni płytek z agarem wzbogaconym (do każdego posiewu użyć osobnej płytki),
- 6) płytki inkubować 24 godziny w temperaturze 37°C.

Stan wód

(zakłady uzdatniania wody w okolicy Krakowa)
wartości średnie 01.VIII - 30.IX.2011

WSKAŹNIK JAKOŚCI WODY	JEDNO-STKA	ZAKŁAD UZDATNIANIA WODY				NDS wg normy	
		RABA	RUDAWA	DŁUBNIA	BIELANY	Polskiej ¹	Unii Europ. ²
Barwa	mgPt/l	2	2	2	2	BNZ (15) ⁵	akcept.
Mętność (A)	NTU	0,1	0,1	0,2	0,2	1	akcept.
Odczyn (pH) (A)		7,77	7,67	7,69	7,62	6,5-9,5	6,5-9,5
Utlenialność z KMnO ₄ (A)	mg/l	0,7	0,8	<0,5	1,2	5	5
Chlorki (A)	mg/l	11,9	29,6	26,0	36,5	250	250
Amonowy jon	mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,5	0,5
Azotyny (A)	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,5	0,5
Azotany (A)	mg/l	7,8	15,5	16,7	19,5	50	50
Twardość ogólna (A)	mg/l	130,8	284,3	292,8	281,0	60-500	-
Wapń (A)	mg/l	42,4	96,6	107,2	105,3	-	-
Magnez	mg/l	6,3	11,2	9,1	10,1	125	-

Metody oznaczania chlorków w wodzie i ściekach

- miareczkowanie argentometryczne (metoda Mohra lub Volharda),
 - miareczkowania merkurometryczne,
 - metoda potencjometryczna,
 - metoda turbidymetryczna (metoda nefelometryczna).
-

Oznaczanie chlorków metodą Mohra

bezpośrednie miareczkowanie mianowanym roztworem azotanu(V) srebra w obecności chromianu(VI) potasu jako wskaźnika (pH ~ 6,5-10)

Przeszkadzają:

- aniony tworzące w środowisku obojętnym trudno rozpuszczalne sole srebra,
- kationy, które dają związki trudno rozpuszczalne sole z jonami chromianowymi(VI),
- żelazo, siarczki, siarczany(VI), siarkowodór, fosforany,
- substancje redukujące jony srebra do srebra metalicznego,
- barwa roztworu powyżej 30 mgPt/dm³,
- mętność powyżej 20 mg/dm³.

Oznaczanie chlorków metodą Volharda

roztwór zawierający chlorki do zakwaszamy rozcieńczonym HNO_3 i dodajemy się nadmiar roztworu AgNO_3 , chlor wytrąca się w postaci osadu AgCl , nieprzereagowany AgNO_3 (nadmiar) odmiareczkowuje się tiocyjanianem potasu (KSCN) w obecności jonów Fe(III) (wskaźnik; czerwone zabarwienie w PK).

W oznaczeniach nie przeszkadzają:

aniony fosforanowe(V), szczawianowe i arsenianowe(V) oraz kationy ulegające hydrolizie, np. Al(III) ;

przeszkadzają: jony żelaza Fe(III)

Metodą Volharda można oznaczać jony: Ag^+ , Cl^- , Br^- , I^-

Merkurometria i turbidymetria

- Miareczkowanie merkurometryczne

miareczkujemy roztworem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ wobec difenylokarbazonu jako wskaźnika (w środowisku o $\text{pH}=2,3-2,8$) powstaje słabo zdysocjowany HgCl_2

difenylokarbazon tworzy z nadmiarem jonów Hg^{2+} fioletowy związek kompleksowy (PK).

- Metoda turbidymetryczna

polega na ocenie zmętnienia spowodowanego powstaniem koloidalnego osadu AgCl w wyniku reakcji AgNO_3 z jonami Cl^- .

Oznaczanie tlenu rozpuszczonego w wodzie

Metody oznaczania:

- metoda jodometryczna, miareczkowa (metoda Winklera)
- metoda galwanicznej sondy tlenowej (tlenomierz, z kompensacją temperaturową, zakres pomiarowy zwykle do 50 mg/dm³, dokładność 1-5%)

Określamy:

- zawartość tlenu w wodzie (w mg O₂/dm³)
 - stopień nasycenia wody tlenem w danej temperaturze
-

Analiza drobnoustrojów

Do oceny jakości sanitarnej wody wykorzystywana jest mikroflora saprofityczna zasiedlająca jelito grube człowieka.

Przyjęto następujące wskaźniki fekalnego zanieczyszczenia wody:

- *Escherichia coli*
- bakterie grupy coli,
- paciorkowce kałowe (*Enterokoki*),
- laseczki z rodzaju *Clostridium* (*Clostridium perfringens*), redukujące siarczyny

oraz w niektórych przypadkach:

- gronkowce koagulazo-dodatnie
- *Pseudomonas aeruginosa*
- *Legionella sp.*

Analiza drobnoustrojów

Ogólna liczebność bakterii:

w badaniach rutynowych określa się również ogólną liczbę bakterii, jako liczbę **jednostek tworzących kolonie**, w skrócie **j.t.k.** (odpowiednik angielski: cfu - colony forming units) obecnych w 1 ml wody, po wykonaniu posiewu próbki na agar odżywczy i inkubacji w temperaturach $22 \pm 2^\circ\text{C}$ przez 72 godz. (psychrofile - zimnolubne), oraz w $36 \pm 2^\circ\text{C}$ przez 24 godz. (mezofile - zdolne do wzrostu w temperaturach umiarkowanych).

Oznaczanie bakterii grupy coli metodą filtrów membranowych (FM)

Metodę tę stosuje się do wykrywania bakterii grupy coli w wodzie wodociągowej uzdatnionej i nieuzdatnionej.

Metody nie należy stosować do oznaczania liczby bakterii coli w wodach powierzchniowych o mętności wyższej niż 20 mg SiO₂/dm³, przy równocześnie niskiej liczbie bakterii grupy coli, tj. poniżej 10 kolonii w 100 cm³ wody, a wysokiej liczbie (powyżej 100 komórek/cm³) bakterii wodnych mogących rozwinąć się również na zastosowanym podłożu.

Metoda ta nie nadaje się do oznaczania liczby bakterii coli w ściekach.

W tych przypadkach należy wykonać oznaczenia metodą fermentacyjno-probówkową (FP).

Oznaczanie bakterii grupy coli metodą filtrów membranowych (FM)

Metoda polega na przesączeniu przez filtr membranowy odpowiednio dobranej objętości próbki wody.

Bakterie zatrzymane na filtrze umieszczonym następnie na pożywce wybiórczej dyfundującej przez pory filtru, rozwijają się w czasie inkubacji, tworząc kolonie o typowym wyglądzie.

Założono, że z jednej komórki bakteryjnej rozwija się jedna kolonia.

Przez policzenie typowych kolonii bakterii należących do grupy coli określa się następnie wskaźnik coli, jako liczbę komórek bakterii grupy coli w 100 cm³ próbki wody.

Oznaczanie bakterii grupy coli metodą filtrów membranowych (FM)

1. Objętość próbki nie powinna być mniejsza niż 250 cm^3 .
 2. Przed użyciem aparat filtracyjny należy wysterylizować w autoklawie w temp. 120°C przez 15 min.
 3. Filtry membranowe (o średnicy ok. 50 mm i przeciętnej średnicy porów $0,45 \mu\text{m}$) wysterylizować w przez dwukrotne wygotowanie w wodzie destylowanej, każdorazowo zmienianej – w ciągu 20 min.
-

Oznaczanie NPL i miana bakterii z grupy coli metodą fermentacyjno-probówkową (FP)

1. najbardziej prawdopodobna liczba bakterii grupy coli (NPL)
 - liczba bakterii grupy coli w 100 cm³ badanej próbki wody lub ścieków określona (z tablic) na podstawie rachunku prawdopodobieństwa;
2. miano coli
 - najmniejsza objętość badanej wody lub ścieków, wyrażona w cm³, w której stwierdza się jeszcze obecność bakterii grupy coli.

Wykrywanie bakterii grupy coli metodą fermentacyjno – probówkową (FP) oparte jest na zdolności tych bakterii do fermentowania laktozy z wytworzeniem w podłożu kwasu lub/i widocznego gazu.

Oznaczanie NPL i miana bakterii z grupy coli metodą fermentacyjno-probówkową (FP)

Metoda obejmuje:

badanie wstępne,

w którym na podstawie wytworzonego w podłożu kwasu i gazu w ciągu 24 h lub 48 h inkubacji w temperaturze 37°C, wnioskuje się o obecności bakterii z grupy coli (dodatni wynik badania wstępnego) oraz

badania potwierdzające,

mające na celu wykluczenie fałszywych dodatnich wyników badania wstępnego przez stwierdzenie, że bakterie fermentujące laktozę w badaniu wstępnym rzeczywiście należą do grupy coli.

Charakterystyczne grupy analitów:

1. rozpuszczone składniki gazowe,
2. rozpuszczone składniki organiczne,
3. trihalometany (*THM*),
4. lotne związki organiczne (*VOC*),
5. lotne związki chlorowcoorganiczne (*VOX*),
6. związki ropopochodne,
7. pestycydy,
8. substancje powierzchniowoczynne,
9. związki metaloorganiczne,
10. dioksyne,
11. fenole,
12. wielopierścieniowe związki aromatyczne (*WWA*),
13. rozpuszczone związki nieorganiczne,
14. metale ciężkie ...

Dziękuję za uwagę!
