ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1979

Seria: INŻYNIERIA SANITARNA z. 21 Nr kol. 575

Maria ZDYBIEWSKA, Kalina KWIATKOWSKA
Elżbieta GRABIŃSKA

BADANIA PORÓWNAWCZE NAD OZNACZANIEM CHEMICZNEGO ZAPOTRZEBOWANIA TLENU WYBRANYCH SUBSTANCJI ORGANICZNYCH

Streszczenie. Omówiono ważniejsze metody stosowane do oznaczania ChZT, zwracając przede wszystkim uwagę na uzyskiwany stopień utlenienia, w odniesieniu do teoretycznego zapotrzebowania tlenu (TZT), różnych substancji organicznych. Dla kilkunastu wybranych substancji organicznych przeprowadzono oznaczenia porównawcze, przy zastosowaniu siedmiu metod, tj. utlenialności z $KMnO_4$, 5 wariantów metody dwuchromianowej oraz metody jodanowej. Uzyskane wyniki wyrażono w procentach od TZT.

Rosnące zanieczyszczenie środowiska, a szczególnie wodnego, wywołało konieczność znalezienia metod możliwie prostych, a jednocześnie szybkich dla określenia jego stopnia.

W przypadku ścieków bytowo-gospodarczych problem ten jest stosunkowo prosty, a komplikuje się dopiero w przypadku ścieków przemysłowych, zawierających wielokrotnie również substancje nie występujące w przyrodzie i trudno się biologicznie rozkładające lub nawet oddziałujące toksycznie na normalną biocenozę.

Stąd oznaczenie biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT_5) ma coraz bardziej zawężony zakres stosowania. Natomiast utlenialność - oznaczenie stosowane od ponad stu lat - posiada wiele mankamentów, a przede wszystkim dla większości substancji organicznych daje wyniki dalekie od teoretycznego zapotrzebowania tlenu (TZT), a ponadto stosowany utleniacz, tj. nadmanganian potasu wykazuje w postaci rozcieńczonych roztworów małą trwałość.

Wobec tego, od kilku już dziesięcioleci [21] trwają poszukiwania metod, które by pozwoliły na możliwie ścisłe przewidywania zużywania tlenu w odbiorniku wodnym lub konieczne ilości tlenu dostarczane do procesów oczyszczania ścieków.

Zarówno woda jak i ścieki stanowią mieszaninę substancji chemicznych i dlatego dla właściwej oceny dokładności metod wielu autorów ucieka się do oznaczania chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) czystych substancji chemicznych i porównania do TZT.

Przykładem może być praca Holuty i Hochmüllera [1], którzy przeprowadzali tego rodzaju oznaczenia w oparciu o metodę nadmanganianową wg Kubela, kombinowaną (w Ośrodku alkalicznym a następnie kwaśnym) oraz z dwuchromianem potasu, w obecności katalizatora srebrowego.

Wybrane wyniki dla 40 z 70 oznaczanych substancji organicznych zacytowano w tabeli 1.

Jak wynika z tej tabeli najwyższe wyniki uzyskiwano dla metody dwuchromianowej, chociaż nie zawsze i w tym przypadku uzyskiwano 100% utlenienie, jak np. dla benzenu, toluenu lub nawet zerowego dla pirydyny (dla wszystkich cytowanych metod).

Bazjakina [2] zwraca jednak uwagę, że niektórzy autorzy, jak np. Meinck [3], podają TZT, licząc utlenienie organicznych związków azotowych nie do NH_3, ale z uwzględnieniem nitryfikacji, a więc do NO_3, co utrudnia interpretację wyników.

W poszukiwaniu metod dających przy oznaczaniu ChZT możliwie pełne utlenienie, Dzjadio [4] zaproponował zastosowanie jodanu potasu, jednocześnie przeprowadzając oznaczenia porównawcze dla szeregu substancji organicznych, w oparciu o metodę z $KMnO_4$ w ośrodku kwaśnym i alkalicznym (wg Kubela i wg Schulze'a) z $K_2Cr_2O_7$ (wg Tiurina).

Jak wynika z tabeli 2 obrazującej te oznaczenia większość badanych substancji, nawet nie ulegających utlenieniu przy użyciu $KMnO_4$, jak: glikol, alanina, leucyna, kwas benzoesowy i bursztynowy, ulegały utlenieniu jodanem potasu w bardzo wysokim stopniu, bo w granicach 95,3-103,0%.

Metoda ta przez wiele lat była wykorzystywana w ZSRR, ale wobec szerokiego stosowania w skali światowej, różnych wariantów metody dwuchromianowej, ta ostatnia stała się obowiązująca w większości rozwiniętych krajów świata.

Początkowo wzorowano się na amerykańskiej metodzie standardowej [5] i na tej zasadzie oparto metody stosowane na zachodzie Europy, jak i w Związku Radzieckim oraz krajach RWPG [6, 7, 8, 9, 10].

Również w Polsce obowiązująca norma oznaczania ChZT oparta jest o metodę dwuchromianową [11].

Ponieważ jednak uzyskiwane wyniki zależne były przede wszystkim od takich parametrów, jak: ilość zużywanego utleniacza, dodanego katalizatora, stężenia kwasu, czasu reakcji, warunków ogrzewania, a większość metod oznaczania z K_2CrO_7 bazowała na standardowej metodzie amerykańskiej, gdzie zarówno czas reakcji (2 h) jak i ilość stosowanych odczynników (przede wszystkim kwasu) utrudniała stosowanie w skali masowej, zaczęto poszukiwać metod krótszych, nadających się do badań rutynowych, choćby kosztem ich mniejszej dokładności.

Z licznych opracowanych wariantów, do takich zaliczyć należy niewątpliwie metodę opracowaną przez Eckenfeldera [12] i czeską -Bogatyrieva [13].

Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie oznaczeń porównawczych ChZT dla kilkunastu wybranych substancji organicznych, przy zastosowaniu różnych metod analitycznych.

Tabela 1

Porównanie efektów utlenienia wybranych substancji organicznych, w zależności od zastosowanej metody [1] w % TZT

Substancja	Metoda oznaczenia		
	wg Kubela	kombinowana	z $K_2Cr_2O_7$ w obecności Ag
Alkohol etylowy	0,0	20,0	94,0
Kwas mrówkowy	10,0	90,0	97,0
Kwas octowy	0,0	2,0	99,0
Kwas oleinowy	8,0	33,0	88,0
Kwas szczawiowy	100,0	100,0	98,0
Kwas bursztynowy	0,0	8,0	97,0
Kwas fumarowy	82,0	88,0	93,0
Kwas pirogronowy	25,0	84,0	88,0
Kwas winowy	73,0	84,0	98,0
Kwas cytrynowy	66,0	74,0	98,0
Mocznik	0,0	0,0	48,0
Gliceryna	21,0	88,0	97,0
Glukoza	32,0	95,0	99,0
Sacharoza	39,0	89,0	97,0
Rafinoza	12,0	73,0	83,0
Skrobia	3,0	71,0	85,0
Alanina	0,0	42,0	77,0
Lizyna	0,0	28,0	88,0
Treonina	0,0	22,0	94,0
Cystyna	36,0	51,0	95,0
Kwas glutaminowy	0,0	37,0	97,0
Fenyloalanina	0,0	18,0	93,0
Tyrozyna	83,0	84,0	93,0
Tryptofan	74,0	88,0	76,0
Histydyna	14,0	82,0	102,0
Benzen	0,0	0,0	24,0
Toluen	1,0	8,0	27,0
Styren	14,0	14,0	69,0
Naftalen	14,0	13,0	99,0
Fenol	84,0	99,0	97,0
O-krezol	64,0	83,0	95,0
Pirokatechina	77,0	80,0	97,0
Pirogallol	78,0	78,0	95,0
Kwas benzoesowy	2,0	8,0	93,0
Kwas ftalowy	4,0	16,0	97,0
Indol	80,0	90,0	100,0
Skatol	61,0	86,0	95,0
Pirydyna	0,0	0,0	0,0
Chinolina	31,0	37,0	65,0
Anilina	80,0	83,0	96,0

Tabela 2

Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu niektórych substancji chemicznych [4]

Substancja	Teoretycz. ilość O_2 g/g subst. (TZT)	Wg Kubela		Wg Schulzego		Wg Tiurina		Z KJO_3	
		O_2 g/g subst.	% TZT	O_2 g/g subst.	% TZT	O_2 g/g subst.	% TZT	O_2 g/g subst.	% TZT
Kreatynina	0,8490	0,2115	24,91	0,1099	12,94	0,4856	57,20	0,8380	98,72
Kwas hipurowy	1,6082	0,0238	1,48	0,0238	1,42	0,3842	23,89	1,6012	99,56
Kwas moczowy	0,2856	0,1388	48,60	0,2476	86,69	0,2285	80,01	0,2846	99,65
Glikokol	0,6396	nie utl.	0	0,1957	30,59	nie utl.	0	0,6228	97,37
Alanina	1,0779	nie utl.	0	0,4016	37,26	0,2245	20,83	1,0293	95.49
Leucyna	1,8305	nie utl.	0	0,2892	15,38	0,2228	12,17	1,7449	95,32
Glukoza	1,0661	0,5581	52,34	0,7735	72,55	0,9895	92,81	1,0711	100,47
Maltoza	1,1222	0,4772	42,52	0,6760	60,24	0,9629	85,80	1,1122	99,11
Sacharoza	1,1222	0,7480	66,65	0,7184	64.02	1,0315	91,92	1,1305	100,74
Fenol	2,3818	2,0264	85,08	2,1360	89,68	2,0853	87,47	2,3785	99,86
Kwas benzoesowy	1,9664	nie utl.	0	nie utl.	0	1,4540	73,94	2,0251	102,99
Kwas bursztynowy	0,9488	nie utl.	0	nie utl.	0	0,6941	73,15	0,9467	99,78
Dekstryna	1,1846	0,1465	12,37	0,3148	26,57	1,0812	91,27	1,1775	99,40
Pepton	1,0973	0,3160	28,80	0,2970	27,07	0,7294	66,47	1,0973	100,00

Tabela 3

Wyniki badań porównawczych nad oznaczaniem ChZT wybranych substancji organicznych
(n = 3-8 serii oznaczeń)

Lp.	Substancja	TZT mgO_2/g	Utlenialność (z $KMnO_4$)		Standardowa amerykańska		Szybka czeska [13]		Amerykańska skrócona [12]		Chromian. radziecka [15]		Polska w PN		Jodanowa	
			mgO_2/g	% TZT	mgO_2/g	% TZT	mgO_2/g	% TZT	mgO_2/g	% TZT	mgO_2/g	% TZT	mgO_2/g	% TZT	mgO_2/g	% TZT
1	Fenol	2383,0	2047,5	85,90	2280,0	95,3	2150,0	90,0	2160,0	90,6	2318,0	97,2	2819,0	118,0	2412,8	101,2
2	Mocznik	0,0+ 2133,0++	0,46	0,02	212,7	10,0	9,43	0,4	192,0	9,0	440,0	20,6	607,5	28,5	366,6	17,2
3	Glukoza	1066,7	555,5	52,1	979,2	91,8	1017,5	95,0	982,8	92,1	976,0	91,1	584,65	54,8	1066,7	100,0
4	Sacharoza	1122,0	643,8	57,40	1048,6	93,5	1056,2	93,1	1048,3	93,4	1080,0	95,8	745,9	66,3	1133,0	100,9
5	Pepton	1097,0x		14,70		102,6		51,7		74,4		120,9		79,0		97,1
			160,7		1124,1		566,4		822,6		1328,0		866,8		1065,6	
		1407,0xx		11,40		79,8		40,2		58,4		94,3		61,6		75,7
6	Benzen	3076,0	2,72	0,10	1022,6	33,2	506,5	16,4	185,1	6,8	330,8	10,7	193,1	6,2	3113,0	101,3
7	Etylobenzen (do 130 mg/l)	3165,0	37,1	1,20	1519,0	50,1	783,4	24,8	198,1	6,9	1071,4	32,1	257,6	8,1	3143,0	99,8
8	Kwas benzoesowy	1967,0	2,57	0,13	1872,0	95,2	1766,4	90,1	1537,9	78,8	1880,0	95,1	1270,0	64,7	1833,4	93,2
9	Kwas mrówkowy	250,0	15,9	6,30	284,4	113,7	296,5	118,5	258,3	103,3	336,5	134,6	220,4	88,1	247,7	99,1
10	Kwas octowy	1067,0	0,57	0,05	934,8	87,9	77,3	7,2	713,1	66,0	904,5	84,8	833,0	77,9	1079,4	101,1
11	AAS	2313,0	111,5	4,82	1507,8	65,2	288,1	12,4	2298,1	99,3	1086,8	46,9	1880	81,0	2261,0	97,7
12	KBS	1875,0	131,5	7,01	1716,0	91,5	251,0	13,4	2146,8	114,4	1552,7	83,0	1540	82,1	1857,6	99,0

+Przy rozkładzie do CO_2, H_2O i NH_3

++Przy utlenianiu do CO_2, H_2O, HNO_3

xWg Dzgadio [4]

xxWg Meincka, Stoofa i Kohlschüttera [16]

Część doświadczalna

Oznaczenia utlenialności lub ChZT przeprowadzano następującymi metodami:

a) utlenialność z $KMnO_4$, w środowisku kwaśnym [14],
b) standardową amerykańską [5],
c) szybką metodą, dwuchromianową, czeską [13],
d) amerykańską, skróconą [12],
e) chromianową, radziecką [15],
f) polską wg PN [11],
g) jodanową [4],

w odniesieniu do roztworów badanych substancji, sporządzonych na wodzie destylowanej.

Wyniki podawano w mg/l zużywanego tlenu oraz przeliczano w procentach od TZT, zestawiając je w tabeli 3.

Omówienie wyników

W odniesieniu do badanych substancji zastosowane metody dały wyniki, w różnym stopniu odbiegające od TZT.

I tak dla fenolu uzyskano stosunkowo wysokie zużycie tlenu, wahające się od 85,9% TZT dla utlenialności, a nawet 118% TZT w metodzie wg PN i 101,2% w metodzie jodanowej, co jest zjawiskiem od dawna znanym.

Natomiast mocznik, który wg większości badaczy powinien wykazywać zapotrzebowania tlenu równe zeru w przypadku utleniania do CO_2, H_2O i NH_3, w przypadku utleniania zawartego w nim azotu do NO_3^- powinien wykazywać TZT wg Meincke [3] równe 2133 mg O_2/g, wykazywał je w zależności od metody, odpowiednio od 0,02% tego TZT przy zastosowaniu $KMnO_4$ i od 9,0 do 28,5% przy zastosowaniu $K_2Cr_2O_7$, w zależności od stężenia kwasu i czasu reakcji, stosowanych w poszczególnych metodach.

W przypadku glukozy jedynie utlenialność i ChZT wg PN były w granicach 50% TZT, gdyż inne metody wykazywały utlenienie w ponad 90%. Podobne efekty utlenienia zaobserwowano również w odniesieniu do sacharozy (tabela 3, poz. 3 i 4).

Jeżeli chodzi o pepton, to dla tej substancji TZT podawane jest nieco odmiennie, w zależności od autora, i z tego względu uzyskane wyniki odnoszono do dwóch cytowanych w literaturze wartości.

Również i w tym przypadku wyniki oznaczenia były bardzo zróżnicowane, gdyż utlenialność wynosiła zaledwie od 11,4-14,7% TZT, a metody z $K_2Cr_2O_7$ dawały wyniki wyższe, ale tylko w standardowej metodzie amerykańskiej, radzieckiej [15] oraz jodanowej wyniki były bliskie 100% TZT, a nawet w pewnych przypadkach zawyżone.

Jako reprezentanta węglowodorów aromatycznych użyto do badań benzen, uważany przez wielu autorów za trudno lub wcale nie ulegający utlenieniu. Po-

twierdziło się to w odniesieniu do $KMnO_4$, jako utleniacza, a pełne utlenienie uzyskano wyłącznie przy zastosowaniu metody jodanowej (tabela 3 poz. 6).

Bardzo zbliżone wyniki uzyskano również dla drugiego badanego węglowodoru, tj. etylobenzenu.

Dla dwóch badanych kwasów organicznych, tj. kwasu benzoesowego i mrówkowego, mimo ogromnych różnic w ich budowie chemicznej uzyskano również wyniki podobnego rzędu. I tak przy zastosowaniu $KMnO_4$ jako utleniacza stopień utlenienia był bardzo niski i wynosił 0,13% TZT dla kwasu benzoesowego i 6,3% dla mrówkowego.

Natomiast zastosowanie metod z $K_2Cr_2O_7$ w różnych wariantach dało przeważnie bardzo wysoki stopień utlenienia (czasami nawet zawyżony), z małymi tylko wyjątkami (metoda amerykańska skrócona, polska wg PN).

Odmiennie zachowywał się kwas octowy, wykazując utlenialność wynoszącą zaledwie 0,05% TZT i ChZT z jodanem równe 101,1% TZT. Inne wyniki były znacznie niższe, jak np. przy zastosowaniu szybkiej metody czeskiej, gdzie uzyskano stopień utlenienia równy 7,2% TZT (tabela 3, poz. 10).

Na zakończenie badań przeprowadzono oznaczenia dla dwóch substancji powierzchniowo-czynnych (SPC), tj. alkiloarylobenzenosulfonianu sodu (AAS) i kerylobenzenosulfonianu trójetanoloaminowego (KBS).

Uzyskany stopień utlenienia dla tych preparatów wynosił odpowiednio: 4,82% i 7,01% TZT przy zastosowaniu $KMnO_4$ jako utleniacza i był bardzo wysoki przy zastosowaniu skróconej metody amerykańskiej i jodanowej (tabela 3 poz. 11 i 12). Przy zastosowaniu innych metod z $K_2Cr_2O_7$ jako utleniaczem wyniki były znacznie niższe i zróżnicowane dla tych preparatów, gdyż przeważnie lepiej utleniał się KBS.

Przeprowadzone tu badania dotyczyły - jak to już podkreślono - czystych substancji chemicznych (z wyjątkiem preparatów SPC), gdyż to umożliwiało ocenę stopnia ich utlenienia, w porównaniu z TZT.

W przypadku ścieków, szczególnie przemysłowych, sprawa się wyraźnie komplikuje, ale i w tym przypadku właściwy dobór metody oznaczenia może wpłynąć na określenie stopnia zanieczyszczenia.

Jak wykazały przeprowadzone poprzednio badania [17] dla szeregu ścieków najwyższe wyniki dawała metoda jodanowa, a następnie z kolei standardowa z $K_2Cr_2O_7$. Znacznie niższe wyniki dawały skrócone modyfikacje tej ostatniej, ale mimo to mogą one znaleźć zastosowanie przy oznaczeniach rutynowych, co potwierdzają i inni autorzy [18, 19, 20].

Słusznie natomiast eliminuje się metodę oznaczania utlenialności jako dającą w większości przypadków wyniki wyraźnie zaniżone, zastępując ją metodą oznaczania ChZT z $K_2Cr_2O_7$, tym bardziej, że ma ona powszechne zastosowanie w skali światowej, naturalnie w odmianach przystosowanych do potrzeb danego kraju, chociaż w krajach RWPG proponuje się już w chwili obecnej metody ujednolicone, a więc dające możliwość porównania uzyskiwanych wyników.

LITERATURA

[1] Holuta J., Hochmüller K.: Untersuchungen über die Bestimmung der Oxydierbarkeit von Wasser und Abwasser, Vom Wasser, 26, 146, (1959).

[2] Bazjakina N.A.: Oczistka koncentrirowannych promyszlennych stocznych wod, Gos. Izd. Lit. po Stroit, Moskwa 1958.

[3] Meinck F.: Über den Einwohnergleichwert industrieller Abwasser,Gesundheits Ingenieur, 76, 225, 1955.

[4] Dzjadio A.M.: Istinnaja okislaemost stocznych wod i metod jejo opredielenija, Wodosnabżenije i sanitarnaja tiechniks 13, 117, 1938.

[5] "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", New York, wyd. 10, 1955, 12, 1965 i 14, 1976.

[6] Deutsche Einheitsvefahren zur Wasser - Abwasser - und Schlamm Untersuchung, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

[7] Leithe W.: Die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB-Wert) in Wassern, Vom Wasser, 37, 106, 1970.

[8] Beuthe C.G.: Über die Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs von Abwassern nach der Bichromatmethode, Gesundheits Ingenieur,83,70,1962.

[9] Monewa M., Gicowa Sw.: Sbornik ot metodiki za chimiczesko izsledowanie na otpadczni proizwodstweni wodi, NIChI, Sofija, 1970.

[10] Unificirowannyje mietody analiza wod, Izd. "Chimija", Moskwa 1973.

[11] PN-74/C-04578, Ark. 03: Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą dwuchromianową, wyd. II, 1976.

[12] Malina J.F., Ford D.L., Eckenfelder W.W., Davis E.M.: Analytical Procedures and Methods", The University of Texas and Austin 1967.

[13] Bogatyriew O.: "Opredielenije bichromatnym mietodom chimiczeskowo potreblenija kisłoroda", w zbiorze: "Oczistka promyszlennych stocznych wod", Gos. Izd. Lit. po Stroit, Moskwa 1960.

[14] Hermanowicz W. i in.: "Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków",Arkady, Warszawa 1976.

[15] Bar W.P.: Sposob opredielenija połnoj okislaemosti stocznoj wody, Wiestnik techniczeskoj i ekonomiczeskoj informacji, nr 6 (11), 46, 1958.

[16] Meinck F., Stoof H., Kohlschutter H.: Ścieki przemysłowe, Arkady,Warszawa 1975.

[17] Zdybiewska M.: Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu w ściekach, GWiTS, 34, 255, 1960.

[18] Kołaczkowski S., Meybaum Z.: Badania porównawcze nad oznaczaniem utlenialności substancji ściekowych", GWiTS, 36, 310, 1962.

[19] Jakubowska L.: Oznaczanie utlenialności dwuchromianowej wód naturalnych", GWiTS, 38, 52, 1964.

[20] Zawadzka H., Elbanowska H.: Modyfikacja metody dwuchromianowej oznaczania chemicznego zapotrzebowania tlenu w wodzie i ściekach, GWiTS, 48, 224, 1974.

[21] Hermanowicz W., Jasińska W.: Utlenialność niektórych związków spotykanych w ściekach, Przem. Chem. 31, 522, 1952.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Р е з ю м е

Описываются более важные методы используемые для определения ХПК, при обращении внимания прежде всего на получаемую степень окисления в соотношении к теоретическому потреблению кислорода (ТПК) для различных органических веществ.

Для нескольких выбранных органических веществ были проведены сравнительные определения при использовании семи методов т.е. окислаемости с $KMnO_4$, 5-ти вариантов биохроматного метода и йодатного метода.

Полученные результаты были определены в процентах от величины ТПК.

THE COMPARATIVE TESTS ON THE DETERMINATION OF THE CHEMICAL OXYGEN DEMAND OF THE CHOSEN ORGANIC SUBSTANCES

S u m m a r y

Important methods used for the determination of COD have been used, by paying first of all attention to the being achieved oxidation state, in relation to the theoretical oxygen demand, (TOD), of various organic substances.

For several chosen organic substances the comparative determination has been used, applying seven methods, that is, chemical oxygen demand with $KMnO_4$, 5 variants of the dichromate method and iodate method.

The obtained results have been expressed in precentage from TOD.