Analiza Próbek Środowiskowych i Przemysłowych – laboratorium
Oznaczanie zawartości całkowitego węgla organicznego (TOC)
i azotu (TN) w próbkach ścieków

1. Wiadomości wstępne

Charakterystyka parametrów fizykochemicznych wód tj. chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ang. *chemical oxygen demand,* COD), biologiczne zapotrzebowanie na tlen (ang. *biochemical oxygen demand*, BOD), utlenialność, pH czy mętność, obejmuje jedne z najczęściej oznaczanych parametrów jakości wód. Parametry te decydują w głównej mierze o stopniu zanieczyszczenia wód, a także ewentualnych dalszych metodach ich oczyszczania [1, 2]. Coraz częściej, obok oznaczania wartości w/w parametrów, wykorzystuje się analizę całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC, ang. *Total Organic Carbon) i* azotu (TN*, ang. total nitrogen*) z zastosowaniem analizatora TOC/TN do próbek ciekłych, zgodnie z międzynarodowymi normami np. normą DIN EN 1484 dla TOC. Pomiar zawartości TOC i TN polega na całkowitym utlenieniu związków obecnych w próbce i pomiarze produktów tego utleniania odpowiednimi detektorami. Dzięki temu metoda ta jest szybka, precyzyjna i odporna na zmienność składu roztworów, co wyróżnia ją na tle innych metod, które wymagają długotrwałych analiz lub stosowania silnych utleniaczy. Oznaczanie TOC i TN umożliwia bieżące monitorowanie procesów oczyszczania, ocenę efektywności technologii usuwania związków organicznych oraz wczesne wykrywanie niepożądanych zmian w składzie wód [3,4].

2. Celem ćwiczenia jest oznaczenie zawartości całkowitego węgla organicznego (ang. *total organic carbon,* TOC) oraz azotu całkowitego (ang. *total nitrogen,* TN) w różnych próbkach ścieków syntetycznych

3. Zasada oznaczania całkowitej zawartości węgla organicznego TOC i azotu TN próbkach ścieków

Zasada oznaczania TOC i TN w próbkach ścieków polega na pomiarze całkowitej zawartości węgla organicznego TOC oraz całkowitej zawartości azotu TN w badanych próbkach. W celu wyznaczenia zawartości TOC i TN roztwory są pobierane z autosamplera i podawane za pomocą pompy perystaltycznej do pieca, gdzie ulegają spaleniu w atmosferze tlenu. Podczas utleniania związki organiczne przekształcają się odpowiednio w CO_2 (dla węgla) oraz w tlenki azotu NO_x (dla azotu). Powstałe produkty, tj. CO_2 w przypadku oznaczania TOC oraz NO_x w przypadku oznaczania TN, są następnie mierzone za pomocą detektorów.

4. Sprzęt i odczynniki

- waga analityczna
- analizator TOC/TN
- naczynka szklane
- zlewki
- 2 szklane butelki o pojemności 1000 cm^3
- 2 pipety wielomiarowe o objętości od 100 do 1000 µL oraz od 500 do 5000 uL z dopasowanymi końcówkami
- tryskawki
- cylindry miarowe o objętości 500 cm^3lub 1000 cm^3
- kolby miarowe o pojemności 50,00 cm^3
- sole nieerogeniczne do przygotowanie roztworów modelowych ścieków syntetycznych
- 2 mol/dm^3 roztwór kwasu solnego

5. Wykonanie oznaczenia

a) Przygotowanie roztworów ścieków syntetycznych do oznaczania zawartości TOC i TN

1. Na wadze analitycznej, w naczynku wagowym, odważa się odpowiednie sole, tak aby uzyskać ich stężenie końcowe w objętości 1000 cm^3 zgodnie z Tabelą nr 1.

Tabela 1. Skład syntetycznych ścieków suplementowanych sacharozą [3].

Substancja	Stężenie
Octan sodu(CH_3COONa)	384 mg/dm^3
Diwodorofosforan(V) potasu (KH_2PO_4)	47 mg/dm^3
Chlorek amonu (NH_4Cl)	152.7 mg/dm^3
Wodorowęglan sodu (Na_2HCO_3)	300 mg/dm^3
Siarczan(VI) magnezu siedmiowodny ($MgSO_4 \times 7H_2O$)	75 mg/dm^3
Chlorek wapnia dwuwodny ($CaCl_2 \times 2H_2O$)	36 mg/dm^3
Amonu żelaza(III) cytrynian ($C_6H_8O_7 \cdot xFe^{3+} \cdot yNH_3$)	6 mg/dm^3
Sacharoza	10 g/dm^3

2. Następnie, odważone sole rozpuszcza się w 1000 cm^3 wody wodociągowej.
3. Całość zamyka się dopasowanym korkiem i miesza.

b) Przygotowanie roztworów wzorcowych do oznaczania TOC i TN

W celu oznaczania zawartości TOC i TN w analizowanych próbkach, konieczne jest przygotowanie serii roztworów wzorcowych, zarówno dla TOC jak i dla TN. Do przygotowania roztworów wzorcowych dla TOC stosuje się wodoroflalan potasu (KHP), natomiast dla TN stosuje się azotan(V) potasu (KNO_3.). Z wodnych roztworów podstawowych KHP i KNO_3 o stężeniu 1000 mg/dm^3 poprzez odpowiednie rozcieńczenie za pomocą wody dejonizowanej przygotowuje się roztwory wzorcowe o stężeniu 1.0; 2.5; 5.0, 10 i 20 mg/dm^3, w kolbach miarowych o pojemności 50,00 cm^3. Jako próbkę kontrolną przygotowuje się wodę dejonizowaną. Następnie, przenosi się po 10,00 cm^3 każdego z przygotowanych roztworów wzorcowych i kontroli do szklanej fiolki i zakwasza za pomocą 0,50 cm^3 2 mol/dm^3 HCl, a następnie umieszcza się w autosamplerze, połączonym z analizatorem TOC/TN.

c) Oznaczenie całkowitej zawartości TOC i TN w analizowanych próbkach ścieków syntetycznych

Z próbek ścieków syntetycznych przygotowanych w części **a** pobiera się po 10,00 cm^3 do szklanych fiolek i zakwasza za pomocą 0,50 cm^3 2 mol/dm^3 kwasu solnego, następnie umieszcza w autosamplerze. Po przygotowaniu zarówno próbek jak i roztworów wzorcowych, uruchamia się moduł metody pomiarowej i ustawia dedykowane parametry pracy, tj. np. wybór metody analizy, szybkość przepływu tlenu, temperatura pieca, gotowość detektora azotu i tlenu do pomiarów.

Sprawozdanie:

- *data, tytuł oraz cel wykonywanego ćwiczenia - wprowadzenie teoretyczne - krótki opis wykonywanego oznaczenia*
- *wyniki całkowitej zawartości TOC/TN w analizowanych próbkach ścieków.*
- *porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi*
- *wnioski*

5. Literatura:

[1] Anna Trzeciak: "W*stęp do chemii nieorganicznej środowiska*", Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego

[2] Apolinary L. Kowal, Maria Świderska-Bróż "*Oczyszczanie wody*", Wydawnictwo Naukowe PWN

[3] Yang, J.; Gou, Y.; Fang, F.; Guo, J.; Ma, H.; Wei, X.; Shahmoradi, B. (2018). Impacts of sludge retention time on the performance of an algal-bacterial bioreactor. *Chem. Eng. J.* 343, 37.

[4] Britton H.(2000).Total Organic Carbon Analysis—A Review of Current Technology. *Water Research*. 34, 2679–2686.

<u>Zagadnienia do kartkówki:</u>

- parametry fizykochemiczne wyznaczane w ściekach i sposoby ich wyznaczania
- analiza całkowitej zawartości węgla organicznego i azotu całkowitego (TOC i TN)