

Chemiczne zapotrzebowanie na tlen, 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 na tlen, 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 na tlen, BZT

= biochemiczne oznaczanie utlenialności

1. BZT, biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (**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. 200 °C,
 2. **NZT**, natychmiastowe zapotrzebowanie na tlen określa ilość tlenu potrzebną do utlenienia się związków organicznych w próbce wody w czasie **15 min.**
-

Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen, BZT – metody oznaczania

1. metoda rozcieńczeń,
2. metoda manometryczną.

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 na tlen, 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 gładką po powierzchni płytek z agarem wzbogaconym (do każdego posiewu użyć osobnej płytki),
- 6) płytki inkubować 24 godziny w temperaturze 37°C.

Ścieki - rodzaje - przykłady:

- Komunalne,
 - przemysłowe
 - z garbarni,
 - z elektrolizerni,
 - z koksowni,
 - z cukrowni,
 - z zakładów produkujących żywność,
 - Rolnicze.
-

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.

Stan wód 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) odmiareczkowane 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 $\text{Hg(NO}_3)_2$ 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/L, 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), oraz w $36 \pm 2^\circ \text{C}$ przez 24 godz. (mezofile).

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 $20 \text{ mg SiO}_2/\text{dm}^3$, przy równocześnie niskiej liczbie bakterii grupy coli, tj. poniżej 10 kolonii w 100 cm^3 wody, a wysokiej liczbie (powyżej $100 \text{ komórek}/\text{cm}^3$) 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 bliczenie 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 cm³.
 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 μm) wysterylizować w przez dwukrotne wygotowanie w wodzie destylowanej, każdorazowo zmienianej – w ciągu 20 min.
-

Oznaczenie 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.

Oznaczenie 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.

W zależności od celu analizy:

1. stosujemy odpowiednią strategię próbkowania w zależności od obiektu:

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

2. próbki pobieramy:

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

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. dioksyny,
11. fenole,
12. wielopierścieniowe związki aromatyczne (*WWA*),
13. rozpuszczone związki nieorganiczne,
14. metale ciężkie ...

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,
 - próbki są zabezpieczane przed dostępem światła.
-

*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*
