

VEŽBA 10

ORGANSKE MATERIJE U VODI

Miloš Milašinić 84/10
Građevinski fakultet u Beogradu

SADRŽAJ

- Uvod
 - Analize organskih materija
 - Metode za određivanje organskih materija u vodi
 - Specifične organske materije
 - Laboratorijska vežba 10 (KMnO_4 , BPK_5 , HPK)
-

UVOD

- Pojava organskih materija u vodi je posledica antropogenih i/ili prirodnih procesa
 - Vode se zagađuju ispuštanjem komunalnih i industrijskih otpadnih voda, voda iz domaćinstava i objekata za uzgoj stoke, površinskih voda koje otiču sa zemljišta gradskih površina, saobraćajnica, neuređenih deponija itd.
-

UVOD

- Najprostije organske supstance se sastoje iz ugljenika i vodonika
 - Sadrže još i: O, N, S, P i ređe druge elemente
 - Sa aspekta uticaja na vodene ekosisteme postoje dve klase organskih supstanci:
 - Supstance koje imaju jedinstvene (konstantne) osobine
 - Supstance kod kojih se osobine menjaju i nisu strogo definisane (nejedinstvene supstance)
-

Supstance sa molekulima jedinstvenih osobina

- Imaju definisanu strukturnu formulu
 - Nižemolekularne supstance imaju određene osobine: boju, tačku ključanja, tačku topljenja, rastvorljivost
 - Mnoge su hranljive ili toksične
 - Toksične: halogeni ugljovodonici, sredstva za zaštitu bilja, ...
 - Ni hranljive nisu poželjne
-

Supstance sa molekulima jedinstvenih osobina

- Hranljive nisu poželjne jer pospešuju rast mikroorganizama i troše rastvoreni kiseonik u površinskim vodama
 - Limitiranje sadržaja u vodi- bakteriološki i ekološki zahtevi
 - Za vodosnabdevanje važi pravilo da org.materije, nezavisno od osobina ne pripadaju vodi
-

Refraktujuće supstance

- Strukturnu formulu nije moguće dati
 - Boja: od svetlo žute do tamno braon
 - Hranljive ili toksične
 - Koncentracija nije jednoznačno definisana, već zavisi od metode analize
-

ANALIZA VODE

- Analiza organskih materija u vodi klasifikuje se na
 - Ukupnu (sumarnu) količinu organske materije
 - Pojedinačna organska jedinjenja ili grupe jedinjenja
 - Jedinjenja koja se mogu ekstrahovati
-

Ukupna količina organske materije

- Ukupna količina organskih materija detektovana preko potrošnje oksidacionog sredstva (kiseonik, kalijum dihromat)
 - Biološka potrošnja kiseonika (BPK)
 - Hemijska potrošnja kiseonika (HPK)
 - Ukupni organski ugljenik (TOC)
 - Ukupna ulja i masti
 - Ugljovodonici poreklom iz nafte
 - Površinski aktivne materije-surfaktanti
 - Tanin i lignin
 - Ukupna organohalogeni jedinjenja
-

Pojedinačna organska jedinjenja ili grupe jedinjenja

- Isparljiva jedinjenja
 - Isparljivi halogeni ugljovodonici
 - Isparljiva aromatična jedinjenja
 - Akrolein i akrilonitril
-

Jedinjenja koja se mogu ekstrahovati

- Fenoli, benzidini, ftaladni estri
 - Nitrozoamini, pesticidi, herbicidi
 - Polihlorovani bifenili
 - Nitroaromati, izoforon
 - Policiklični aromatični ugljovodonici
 - Dioksin, etilendibromid
-

Metode za određivanje ukupnih organskih materija

Određivanje utroška KMnO_4

- U kiselj sredini
- U baznoj sredini
- U baznoj i kiselj sredini

Određivanje Biohemijske potrošnje kiseonika (BPK)

Odredjivanje hemijske potrošnje kiseonika (HPK)

Ukupni organski ugljenik (TOC)

Spektroskopske analize

Određivanje utroška KMnO_4

- Najstarija metoda ocene opterećenja vode organskim materijama
- Za izračunavanje potrošnje KMnO_4 služi sledeća korelacija:

$$\text{Oksidabilnost}(\text{mgO}_2/\text{l}) = \text{potrošnja KMnO}_4(\text{mg/l}) * 0.2531$$



Određivanje utroška KMnO_4

- Količina utrošenog KMnO_4 zavisi od količine organskih materija i njihove strukture
 - Potrošnja KMnO_4 smatra se samo uslovnim merilom sadržaja organskih materija (zašto?)
 - Zato što neke organske materije slabo ili uopšte ne reaguju sa KMnO_4 (parafini, ketoni, zasićene mono i dikarboksilne kiseline)
 - Neke neorganske supstance reaguju sa KMnO_4 (Fe^{2+} , H_2S)
-

Određivanje utroška KMnO_4

- Određivanje ukupnih organskih materija ovom metodom – na tri načina:
 - Oksidacija organskih materija kalijum-permanganatom u kiselj sredini (H_2SO_4)
 - Oksidacija organskih materija kalijum-permanganatom u baznoj sredini (NaOH)
 - Kombinovanom oksidacijom KMnO_4 u baznoj i kiselj sredini
-

Određivanje utroška KMnO_4 u kiseloj sredini

- Permanganatni broj (utrošak KMnO_4) izračunava se iz sledeće formule:

$$\text{Permanganatni broj} = ((a+c) \cdot M1 - 2 \cdot b \cdot M2 / 5) / v \text{ (mgKMnO}_4\text{)}$$

Gde je:

C – zapremina M1 molarnog KMnO_4 utrošena za titraciju u ml

v – zapremina uzorka u ml

a – ml M1 molarnog KMnO_4 dodati uzorku

b – ml M2 molarne oksalne kiseline dodate uzorku

Određivanje utroška KMnO_4 u baznoj sredini

- Bazna metoda
- Primenjuje se kada je koncentracija hloridnog jona veća od 300 mg/L



Ocena kvaliteta vode na osnovu utroška KMnO_4

- ❑ Voda za piće, prema Pravilniku (Službeni list SRJ 42/98) sme da ima utrosak KMnO_4 do 8mg/L
 - ❑ 20 % merenja koja nisu uzastopna tokom godine sme da ima utrošak do 12 mg/L
 - ❑ Po preporuci EU maksimalni utrošak u vodi za piće je 5 mgO_2/L
 - ❑ Maksimalni utrošak u Srbiji izmeren je u vodovodu Zrenjanin i iznosi 40-70 mg/L
-

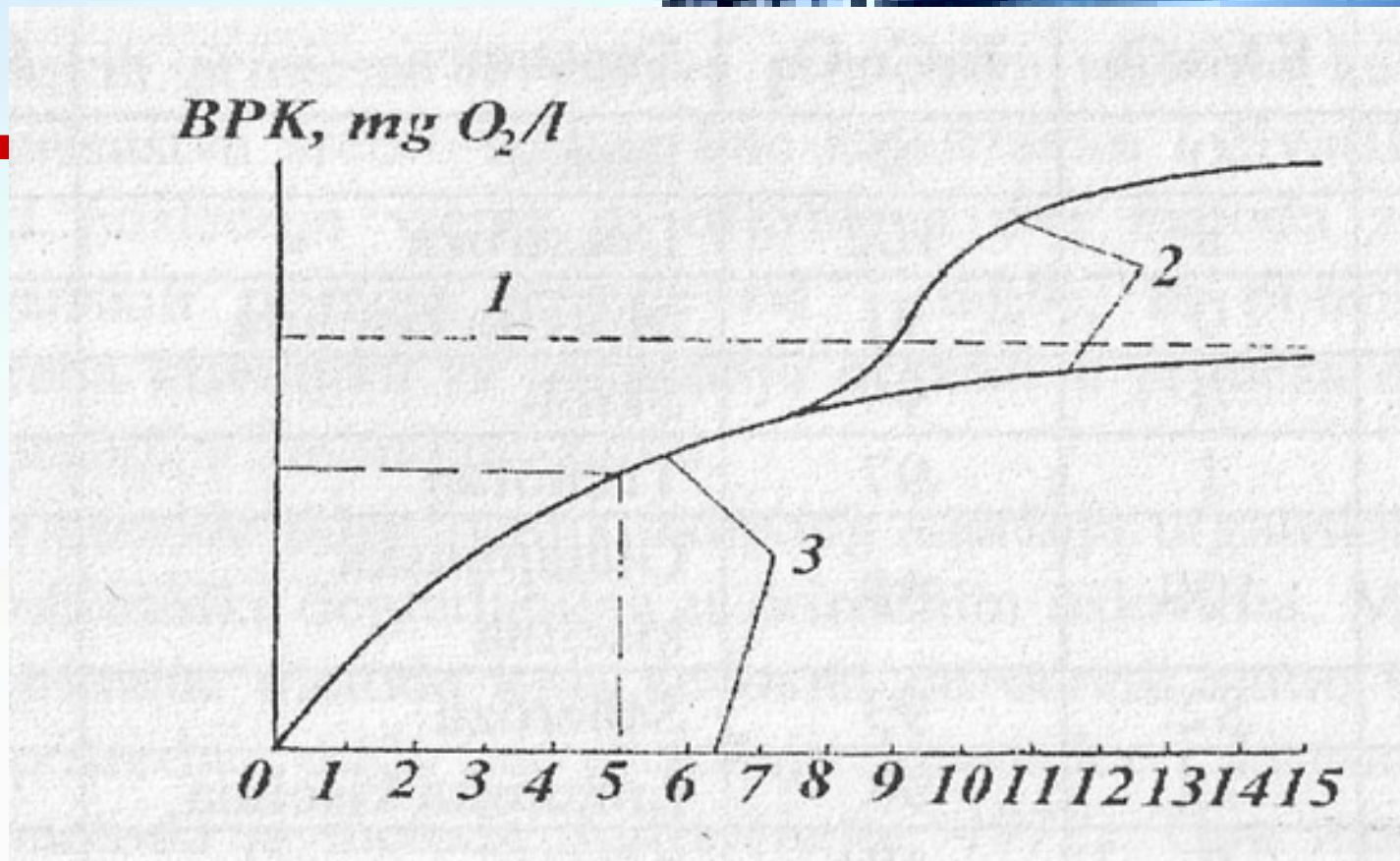
Ocena kvaliteta vode na osnovu utroška KMnO_4

- Kvalitet površinskih voda kod nas se vrednuje na osnovu vrednosti HPK izračunat iz utroška KMnO_4
 - Vode su podeljene na sledece klase:
 - Klasa I, do $10 \text{ mgO}_2/\text{l}$
 - Klasa II, do $12 \text{ mgO}_2/\text{l}$
 - Klasa III, do $20 \text{ mgO}_2/\text{l}$
 - Klasa IV, do $40 \text{ mgO}_2/\text{l}$
-

Određivanje BPK

- Najpopularnija metoda za ocenjivanje zagađenosti otpadnih voda
 - Za BPK postoji nekoliko definicija:
 - Mera količine kiseonika koja je potrebna mikroorganizmima da oksiduje organski ugljenik, čime se istovremeno određuje količina organskih materija u vodi
 - Količina kiseonika potrebna mešanim kulturama mikroorganizama da u aerobnim uslovima na $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ oksiduje organske materije u vodi
 - Masena koncentracija rastvorenog kiseonika koja je, pod određenim uslovima, utrošena za biološku oksidaciju organskih i/ili neorganskih materija u vodi
-

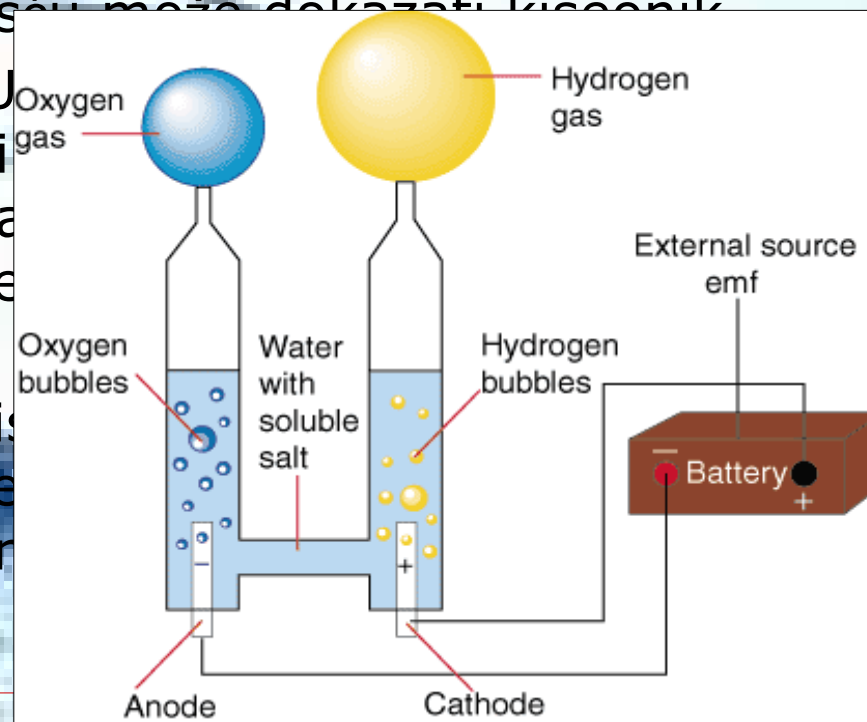
BPK u zavisnosti od vremena



- Konstanta k za otpadne vode (0,15-0,25), srednja vrednost 0,18

Određivanje BPK

- BPK se može odrediti na sledeći način:
 - Metoda razblaženja – Uzorcima vode se dodaje tolika količina čiste vode zasićene kiseonikom da se i posle 5 dana u njima sa sigurnošću može dokazati kiseonik
 - Manometarske metode – U zatvorenom sudu se nalazi zapreminom vazduha. Sma povezano sa utroškom kise processu
 - Kulometrijske metode – Kis biohemijskim procesima se Proizvedena količina kiseor količini utrošene struje



Ocena kvaliteta vode na osnovu vrednosti BPK

- BPK je potpuna biohemijska potrošnja kiseonika
 - Najčešće se koristi veličina BPK_5
 - Na osnovu odnosa BPK_5/BPK može se dobiti informacija o biološkoj razgradljivosti organskog zagađenja u vodama
 - Što je BPK_5/BPK bliže 1, lakša je razgradljivost
-

Kvalitet površinskih voda prema vrednosti BPK_5

- Klasa I, do $2 \text{ mgO}_2/\text{L}$
- Klasa II, do $4 \text{ mgO}_2/\text{L}$
- Klasa III, do $7 \text{ mgO}_2/\text{L}$
- Klasa IV, do $20 \text{ mgO}_2/\text{L}$

Za $k=0.1$ BPK_5 je 68 % od BPK_{ukupno}

Određivanje HPK

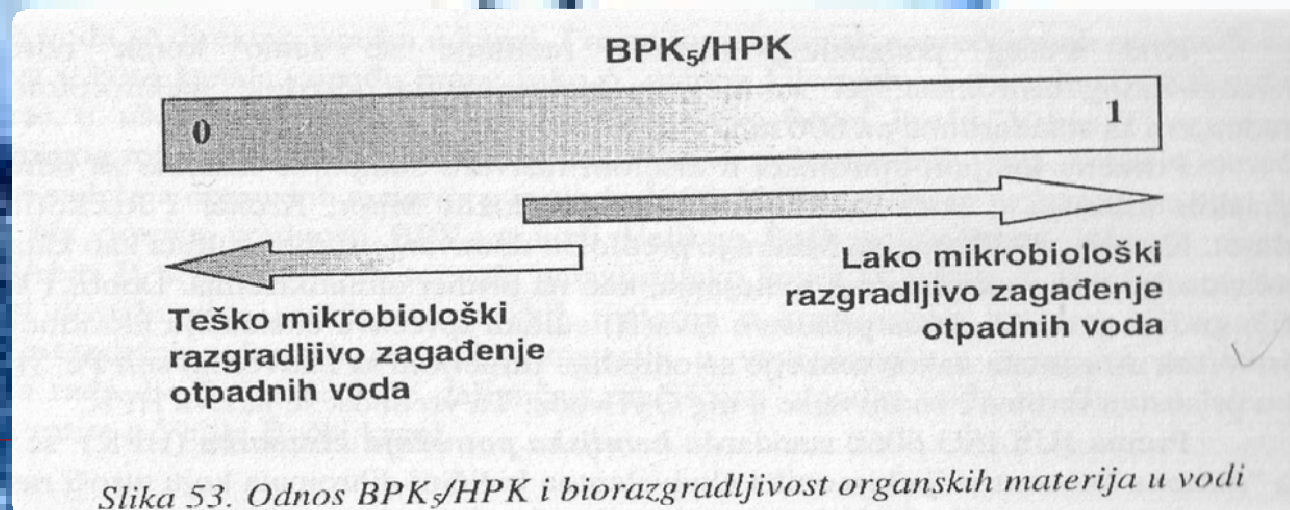
- HPK je količina kisika koja je potrebna da se izvrši oksidacija svih oksidabilnih materija hemijskim putem
 - HPK se može meriti po:
 - otvorenoj titrimetrijskoj refluks metodi
 - zatvorenoj titrimetrijskoj refluks metodi
 - zatvorenoj kolorimetrijskoj refluks metodi
-

Prečiščavanje otpadnih voda, redukcija HPK ozonom

- ❑ Otpadna voda bogata organskim, teško razgradljivim supstancama, uspešno se oksiduje ozonom
 - ❑ Ozon je posle fluora najjače oksidaciono sredstvo. Proizvodi se iz kiseonika u ozongeneratorima i ne može se skladištiti
 - ❑ Visok HPK otpadnih voda jedino se uspešno redukuje ozonom, a tako tretirana voda može se dalje biološki prečiščavati. Kapacitet prečiščavanja se sa 45 % podiže na 80 %
-

Odnos BPK_5/HPK i biorazgradljivost organskih materija u vodi

- Na osnovu HPK , BPK_5 i BPK_{ukupno} može se zaključiti sledeće:
 - BPK_{ukupno} iznosi 0-95% HPK , a BPK_5 0-100% BPK_{ukupno}
 - Organske materije sa sličnim vrednostima za HPK , BPK_5 i BPK_{ukupno} su lako biološki degradabilne
 - Org.materije koje imaju izrazito različite vrednosti za HPK , BPK_5 i BPK_{ukupno} su teško biološki degradabilne



Ukupni organski ugljenik(eng. *TOC*)

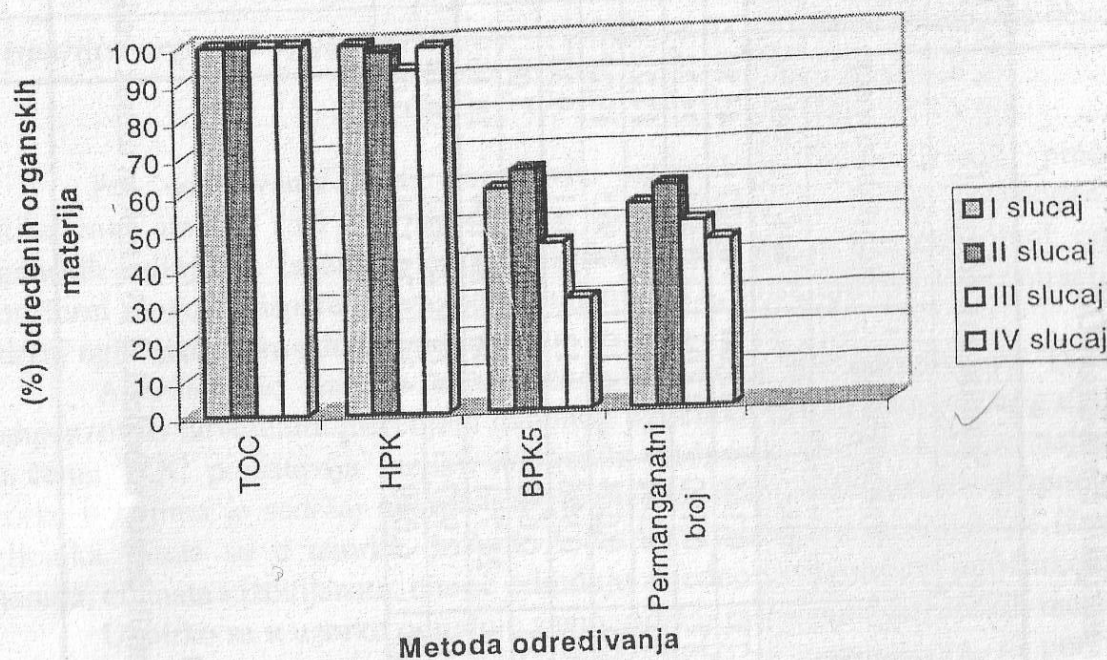
- ❑ TOC (eng. Total organic carbon)
 - ❑ Mera sadržaja organski vezanog ugljenika u otpadnoj vodi.
 - ❑ Određuje se merenjem količine CO_2 nastalog oksidacijom organskog ugljenika.
 - ❑ Određivanje TOC-a značajno:
 - TOC je mera kontaminacije uzorka vode organskim materijama i stepena biodegradacije organskih materija prisutnih na površini i u otpadnim vodama
 - Nivo TOC-a je veoma koristan za određivanje efikasnosti tretmana čistih i otpadnih voda
-

Ukupni organski ugljenik(eng. TOC)

- ❑ Određivanje TOC-a u vodi se zasniva na oksidaciji organskog molekula do jednougleničnog molekularnog oblika, koji se može kvantitativno odrediti odnosno, do ugljenik IV- oksida (CO₂)
- ❑ Uopštena hemijska jednačina oksidacije organskih molekula je:



Odnosi TOC-a, HPK, BPK₅ i permanganatnog broja



Slika 56. Procenat određenih organskih materija u vodi u zavisnosti od primenjene metode

Aparati za određivanje TOC-a



Određivanje sadržaja ukupnih organskih materija spektroskopskim analizama

- Spektroskopske metode zasnivaju se na apsorpciji zračenja u:
 - Vidljivom (380-780nm)
 - Ultraljubičastom (100-380nm) i
 - Infracrvenom (0.75-400 μ m) delu spektra
 - Primenom odgovarajuće spektroskopske metode moguće je odrediti ukupni sadržaj UV apsorbujućih činilaca vode, ukupnih masti, ugljovodonika poreklom iz nafte kao i drugih komponenti koje apsorbuju zračenje u datom delu spektra
-

A background image showing a glass pitcher pouring water into a glass. The water is clear and the glass is partially filled. The scene is brightly lit, creating a clean and fresh atmosphere.

Određivanje sadržaja ukupnih organskih materija spektroskopskim analizama

- UV/VIS spektrofotometrija
 - IR spektroskopija
 - Atomska fluorescentna spektroskopija
-

UV/VIS spektroskopija

- Predstavlja jednu od metoda koja se zasniva na osobini molekula da apsorbuju elektromagnetno zračenje
 - Ovom tehnikom moguće je odrediti širok skup organskih jedinjenja, i to:
 - Aromatične i poliaromatične ugljovodonike
 - Huminske i fluvinske kiseline, kao i sve organske komponente koje apsorbuju zračenje u ovom delu spektra
-

UV/VIS spektroskopija

- Kao standardna se primenjuje talasna dužina od 254nm
- Aparatura



Specifične organske materije

- Imaju prirodno i/ili antropogeno poreklo
 - Broj specifičnih organskih materija u vodi je nemoguće odrediti zbog mogućnosti transformacije, tendenciji vezivanja za čvrste supstance i komplikovanoj interakciji sa okolinom
-

Specifične organske materije

□ Primeri:

- Pesticidi (alahlor, atrazin, ...)
 - Policiklični aromatični ugljovodonici (antracen, naftalen)
 - Fenoli (nonilfenoli, oktilfenoli)
 - Aromatični ugljovodonici (benzen, pentahlorbenzen)
 - Metali (kadmijum, olovo, živa)
 - Bromovani difeniletri
 - Hlorovani ugljovodonici (C_{10} - C_{13} hloralkani)
 - Ftalati
 - Organometalna jedinjenja
-

Laboratorijska vežba 10

- Određivanje utroška KMnO_4 u kiselj sredini
 - Određivanje hemijske potrošnje kiseonika (HPK) na spektrofotometru
-