

## **Celkový organický uhlík a chemická spotřeba kyslíku**

### **Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) a chemické spotřeby kyslíku (COD, CHSK)**

Pro sumární stanovení organických látek ve vodách se používají tři metody: stanovení organického uhlíku (TOC), stanovení chemické spotřeby kyslíku (COD, CHSK) a stanovení biochemické spotřeby kyslíku (BSK).

Nejlépe vystihuje sumární koncentraci organických látek stanovení *celkového organického uhlíku (TOC)*. Pokud se stanovení provádí po filtraci vzorku vody hovoří se *rozpuštěným organickým uhlíkem (DOC)*. Metody jsou založeny na termické a katalytické oxidaci organicky vázaného uhlíku až na CO<sub>2</sub>, který se analyticky stanovuje, nejčastěji analýzou v infračervené oblasti. Při termickém způsobu se oxidují všechny organické látky, což je jednou z výhod stanovení TOC proti stanovení COD (CHSK). Tímto způsobem se stanoví organické látky bez ohledu na to, zda se biologicky rozkládají či nikoli. Jestliže je zapotřebí odlišit podíl biologicky rozložitelných látek stanovuje se tzv. *biochemická spotřeba kyslíku (BSK)*.

Ve většině případů jsou ve vodách přítomny kromě organického uhlíku také anorganické formy uhlíku (převážně formy oxidu uhličitého), které je nutno předem odstranit z okyseleného roztoku. Pokud se tento separační krok neprovede zahrnuje stanovení *celkový uhlík (TC)*. Odečtením TOC od TC získá se další hodnota, *celkový anorganicky vázaný uhlík (TIC)*. Kromě TC, TOC, DOC a TIC se používají ještě zkratky pro *nerozpuštěný organický uhlík (POC)* a *těkavý organický uhlík (VOC)*.

Při stanovení *chemické spotřeby kyslíku (COD, CHSK)* se na koncentraci organických látek usuzuje podle množství oxidačního činidla, které se za určitých podmínek spotřebuje na jejich oxidaci. Z toho vyplývá, že COD vystihuje organické látky v jejich kyslíkových ekvivalentech, což má svůj význam při biologickém čištění odpadních vod a při samočištění v tocích, tedy u biologických procesů spotřebovávajících kyslík. Pro oxidaci se používá buď dichroman draselný nebo manganistan draselný. Podle toho se výsledky označují jako COD<sub>Cr</sub> (CHSK<sub>Cr</sub>) nebo COD<sub>Mn</sub> (CHSK<sub>Mn</sub>). Manganistanová metoda je na ústupu, protože řada organických látek není oxidována za daných podmínek. Přetrvává však dosud při analýze pitných vod. Při analýze odpadních vod se používá výhradně metoda dichromanová. Pracuje se za katalýzy stříbrných solí a při teplotě 150 °C. Doba varu je 2 h. Dichromanová metoda oxiduje sice většinu organických látek, až na některé výjimky, jako např. deriváty pyridinu, nižší alifatické aminy, dusíkaté kvarterní sloučeniny s krátkými alkyly a *N*-methylderiváty ethylendiaminu.

Významným údajem je poměr mezi COD a TOC, který je mírou stupně, do kterého je organická látka oxidována. Z tohoto poměru lze vypočítat tzv. průměrné oxidační číslo (OXČ) atomu uhlíku, což má svůj význam při vyhodnocování účinku čištění odpadních vod, případně míry stabilizace biologických kalů.

### **Stanovení TOC a DOC popisuje následující norma:**

- ČSN EN 1484 (75 7515) Jakost vod – Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) a rozpuštěného organického uhlíku (DOC). Datum vydání: Červenec 1998.

Tato norma popisuje stanovení organického uhlíku v analyzátoru. Tato norma se nezabývá přístrojovým vybavením pro toto stanovení. Organický uhlík ve vodě se oxiduje na oxid

uhlíčitý při teplotě asi 1 000 °C. Anorganický uhlík se předem odstraní vyubláním z okyseleného roztoku, nebo se stanoví zvlášť (TOC = TC – TIC). Konečné stanovení CO<sub>2</sub> se provádí obvykle spektrofotometricky v infračervené oblasti spektra. Existují však analyzátoři, které používají jiný způsob stanovení vzniklého CO<sub>2</sub>. Pracuje se obvykle v rozmezí koncentrací od 0,3 mg/l do 1 000 mg/l. Mez stanovitelnosti závisí na typu analyzátoru. Výsledky se vyjadřují v mg/l (jako C) a uvádějí na dvě nebo tři platné číslice. Obsahuje-li vzorek kyanidy nebo kyanatany stanoví se společně s organickým uhlíkem.

### **Stanovení COD (CHSK) popisuje následující norma:**

- TNV 75 7520 Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanem (CHSK<sub>Cr</sub>). Datum vydání: Prosinec 2001.

Podstatou zkoušky je oxidace vzorku vody dichromanem draselným v prostředí kyseliny sírové za přítomnosti síranu stříbrného jako katalyzátoru a síranu rtuťnatého pro eliminaci rušivého vlivu chloridů. Podle této normy se stanoví CHSK<sub>Cr</sub> fotometrickou metodou ve dvou modifikacích a titrační metodou. Metody jsou vhodné pro všechny druhy vod. Volba metody závisí na předpokládaném rozmezí hodnot CHSK<sub>Cr</sub>. Fotometrické metody lze použít pro rozmezí od 2 mg/l do 30 mg/l. Titrační metoda je vhodná pro vody s hodnotami CHSK<sub>Cr</sub> od 30 mg/l do 700 mg/l. Při vyšších hodnotách se vzorek ředí. Rušivý vliv chloridů a částečně i bromidů se eliminuje přidávkem síranu rtuťnatého. Jodidy se kvantitativně oxidují až na jodičnany. Anorganické redukující látky (dusitany, sulfidy, železo, mangan aj.) zvyšují výsledky CHSK<sub>Cr</sub>. Některé velmi těkavé látky mohou uniknout oxidaci.

Při fotometrické metodě se stanovuje zbytková koncentrace nespotřebovaného dichromanu nebo vzniklá koncentrace chromitých iontů fotometricky při různých vlnových délkách. Při titrační metodě se zbytek dichromanu po oxidaci titruje roztokem síranu diamonno-železnatého.

- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Vydání 21. APHA, AWWA a WEF, Washington 2005.

Pro *stanovení organického uhlíku* je uvedena jednak spalovací metoda, v zásadě totožná s výše uvedenou metodou ČSN EN 1484. Meze detekce do značné míry závisí na typu automatického analyzátoru. U nových verzí analyzátorů jsou meze detekce asi 10 µg/l proti starším verzím, kde se mez detekce pohybovala jen v jednotkách mg/l. Novinkou je oxidace peroxodisíranem za vyšší teploty (95 °C až 100 °C), nebo v přítomnosti UV záření. I v těchto případech se organické látky oxidují až na CO<sub>2</sub>, který lze stanovit fotometricky v IR oblasti spektra, coulometrickou titrací nebo konduktometricky. Tato metoda je citlivější než metoda spalovací a lze stanovit hodnoty TOC v desítkách µg/l. Avšak některé organické látky se peroxodisíranovou metodou neoxidují úplně (např. močovina, pyridin, nikotinová kyselina, octová kyselina aj.). Toto by byl zřejmý nedostatek tohoto postupu v porovnání s termickým rozkladem.

Pro *stanovení CHSK<sub>Cr</sub>* se v amerických standardech používají principiálně stejné postupy jako v ČR. Jde jednak o metodu založenou na oxidaci dichromanem v prostředí kyseliny sírové za přítomnosti síranu stříbrného za varu pod zpětným chladičem. Další metody se provádějí v uzavřeném systému (ampulích). Podle volby metody lze stanovit hodnoty COD (CHSK) asi od 5 mg/l výše. Koncovky jsou buď titrační nebo fotometrické. Eliminace vlivu chloridů se provádí rovněž přidávkem síranu rtuťnatého.

**Pro toto stanovení jsou k dispozici také normy U.S. EPA:**

- U.S. EPA 410.1 Chemical Oxygen Demand, Titrimetric, Mid-Level
- U.S. EPA 410.2 Chemical Oxygen Demand, Titrimetric, Low-Level
- U.S. EPA 410.3 Chemical Oxygen Demand, Titrimetric, High-Level for Saline Waters
- U.S. EPA 410.4 Chemical Oxygen Demand, Colorimetric, Automated; Manual
- U.S. EPA 415.1 Organic Carbon, Total, UV Promoted, Persulfate Oxidation
- U.S. EPA 415.2 Organic Carbon, Total, Combustion or Oxidation

### **Zdroje informací:**

ČSN EN 1484 (75 7515) Jakost vod – Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) a rozpuštěného organického uhlíku (DOC). ČNI Praha 1998.

TNV 75 7520 Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanem (CHSK<sub>Cr</sub>). Hydroprojekt Praha 2001.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Vydání 21. APHA, AWWA a WEF, Washington 2005.

U.S. EPA 410.1 Chemical Oxygen Demand, Titrimetric, Mid-Level

U.S. EPA 410.2 Chemical Oxygen Demand, Titrimetric, Low-Level

U.S. EPA 410.3 Chemical Oxygen Demand, Titrimetric, High-Level for Saline Waters

U.S. EPA 410.4 Chemical Oxygen Demand, Colorimetric, Automated; Manual

U.S. EPA 415.1 Organic Carbon, Total, UV Promoted, Persulfate Oxidation

U.S. EPA 415.2 Organic Carbon, Total, Combustion or Oxidation

Metody EPA jsou dostupné na CD:

EPA Methods and Guidance For Analysis of Water

CD-ROM Version 2.0

United States Environmental Protection Agency

Office of Water

Washington, D.C. 20460