

Danuta JUSZCZYK, Krzysztof MITKO, Małgorzata BEBEK, Leszek DROBEK

Główny Instytut Górnictwa, Zakład Monitoringu Środowiska

Laboratorium Analiz Wód i Ścieków

pl. Gwarków 1, 40-166 Katowice

e-mail: djuszczczyk@gig.eu, kmifko@gig.eu, mbebek@gig.eu, ldrobek@gig.eu

Oznaczanie zawartości rozpuszczonego węgla organicznego w próbkach odcieków pochodzących z procesu podziemnego zgazowania węgla

Prezentowane wyniki oznaczania węgla organicznego w ciekłych próbkach pochodzących z procesu podziemnego zgazowania węgla (PZW). Proces PZW polega na doprowadzeniu czynnika zgazowującego (np. tlenu, powietrza) do zapalonego złoża, a następnie na odbiorze wytworzonego gazu na powierzchni, co pozwala pozyskiwać energię w wyniku zgazowania pokładów węgla w miejscu ich występowania. Powstające w trakcie tego procesu ścieki zawierają liczne zanieczyszczenia (np. cyjanki, fenole lotne), przez co charakteryzują się skomplikowaną i niestabilną matrycą, mogącą utrudniać prawidłowe wykonanie pomiarów w procesie analitycznym. Badania prowadzono na próbkach zawierających znaczne ilości cyjanków ogólnych (od 0,10 do 26 mg/l), fenoli lotnych (od 17 do 2000 mg/l), azotu ogólnego (od 340 do 2100 mg/l) oraz ChZT(Cr) (od 975 do 11 300 mg/l). W badaniach wykorzystano analizator TOC-L_{CPH} (Shimadzu, Japonia), wyposażony w rurę do spalań wypełnioną katalizatorem platynowym, oraz detektor NDIR. Uzyskane wartości współczynnika zmienności CV (< 5%) oraz poprawności (odzysk wzorca 94÷105%) potwierdziły możliwość wykorzystania rutynowo stosowanej w Laboratorium metody oznaczania węgla organicznego zgodnej z PN-EN 1484 do analizy próbek pochodzących z procesu PZW. Również sposób utrwalania próbek poprzez zakwaszenie i zamrożenie jest właściwy dla próbek z PZW. Oznaczone zawartości węgla organicznego w próbkach przechowywanych przez 4 tygodnie nie różniły się o więcej niż 10% od wartości początkowej.

Słowa kluczowe: woda, ścieki, rozpuszczony węgiel organiczny, chemia analityczna, podziemne zgazowanie węgla

Wstęp

Od wielu lat prowadzone są badania nad alternatywnymi metodami eksploatacji, wykorzystania oraz chemicznej przeróbki węgla, do których należy, ciągle doskonalona, metoda podziemnego zgazowania węgla (PZW). Początki badań nad technologią podziemnego zgazowania węgla sięgają lat 30. XX wieku, a ich wyniki zostały przedstawione w wielu publikacjach przeglądowych [1-3].

Metoda pozwala w założeniu pozyskiwać energię w wyniku zgazowania pokładów węgla bezpośrednio w miejscu ich występowania i polega na doprowadzeniu czynnika zgazowującego (tlenu, powietrza, pary wodnej lub ich mieszaniny) do zapalonego złoża, a następnie odbiorze wytworzonego gazu na powierzchni. Wygenerowany gaz w zależności od składu chemicznego może być zastosowany

w wielu gałęziach przemysłu, np. do produkcji metanolu, bądź też wykorzystany do produkcji energii elektrycznej lub ciepła. Przed zastosowaniem przemysłowym gaz poddawany jest oczyszczaniu z zanieczyszczeń mechanicznych, takich jak unoszony z gazem pył węglowy i popiół, a następnie usuwane są z niego składniki ciekłe - oleje, woda i smoła [4, 5].

Podziemne zgazowanie węgla jest procesem, który może negatywnie oddziaływać na środowisko poprzez np. zanieczyszczenie wód podziemnych czy też powodowanie osiadania powierzchni terenu [6-9]. Powstające w trakcie prowadzenia procesu PZW ścieki zawierają liczne zanieczyszczenia (fenole, cyjanki, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i inne), przez co charakteryzują się bardzo złożoną i niestabilną matrycą, która może komplikować wykonanie pomiarów i utrudniać postępowanie w procesie analitycznym.

Sumaryczną zawartość wszystkich związków organicznych zawartych w próbce można określić za pomocą parametru grupowego - węgla organicznego, który w próbce przesączonej przez filtr membranowy o wielkości porów $0,45\ \mu\text{m}$ określa się jako rozpuszczony węgiel organiczny (RWO).

W literaturze wiele uwagi poświęca się oznaczaniu zawartości węgla organicznego w próbkach wód morskich [10-12], wód powierzchniowych [13, 14] oraz ścieków miejskich i przemysłowych [15], zwracając szczególną uwagę na sposób pobierania próbek do analizy, ich utrwalanie, sączenie i przechowywanie [16].

W Laboratorium Analiz Wód i Ścieków GIG dla potrzeb oznaczania zawartości węgla organicznego w typowych próbkach wód i ścieków stosowana jest metoda (zgodna z normą PN-EN 1484:1999) oparta na wysokotemperaturowym rozkładzie związków organicznych do dwutlenku węgla, a następnie jego detekcji za pomocą detektora NDIR. Metoda ta jest zalecana jako referencyjna do oznaczania węgla organicznego w ściekach wprowadzanych do wód lub do ziemi (DzU 2014, poz. 1800) oraz w wodach powierzchniowych i podziemnych (DzU 2011, Nr 258 poz. 1550 wraz ze zmianami w DzU 2013, poz. 1558).

Celem badań, których wyniki zaprezentowano w niniejszej pracy było sprawdzenie, czy stosowana rutynowo w laboratorium metoda oznaczania węgla organicznego zapewnia uzyskanie miarodajnych wyników pomiarów w przypadku próbek o skomplikowanej matrycy, jakie stanowią próbki powstające w procesie PZW.

1. Materiały i metody

W badaniach wykorzystano analizator TOC- L_{CPH} firmy Shimadzu, wyposażony w rurę do spalań w temperaturze 680°C , wypełnioną katalizatorem platynowym, oraz bezdyspersyjny detektor w podczerwieni (NDIR).

Do sporządzania roztworów do kalibracji wykorzystano dostępny w handlu roztwór wzorcowy kwaśnego ftalanu potasu o stężeniu $1000\ \text{mg/l C}$ (AccuStandard), a w procesie wewnętrznego sterowania jakością roztwór sporządzony w laboratorium z odważki kwaśnego ftalanu potasu (Merck). Do przygotowania roztworów wzorcowych i do rozcieńczania próbek zastosowano wodę dejonizowaną ($18,2\ \text{M}\Omega \times \text{cm}$)

o bardzo małej zawartości RWO ($< 0,05$ mg/l), uzyskaną w systemie Simplicity 185 (Millipore, USA) wyposażonym w lampę UV.

Przedmiot badań stanowiły próbki pochodzące z procesu podziemnego zgazowania węgla kamiennego (oznaczone symbolami od A do H), uzyskane w trakcie badań procesowych w 2013 roku. Próbki po pobraniu (pojemniki z tworzywa sztucznego napełnione „pod korek”) i dostarczeniu do Laboratorium sączono przez sączek membranowy o wielkości porów $0,45 \mu\text{m}$ i utrwalano poprzez dodanie stężonego kwasu siarkowego(VI) do uzyskania odczynu $\text{pH} \leq 2$. Do czasu wykonania pomiarów próbki przechowywano w naczyniach z tworzywa sztucznego w temperaturze od 2 do 6°C . Dodatkowo porcje próbek (oznaczonych symbolami od A do D) po zakwaszeniu przechowywano zamrożone (w temperaturze od -18 do -20°C). Skuteczność sposobów utrwalenia próbek badano przez okres czterech tygodni.

2. Omówienie wyników

Uzyskanie rzetelnych i wiarygodnych wyników oznaczeń wymaga opracowania właściwych dla danej procedury warunków pomiarowo-analitycznych (tab. 1).

Tabela 1. Parametry pracy analizatora TOC-L_{CPH}

Table 1. Analytical parameters of TOC-L_{CPH} analyzer

Przepływ gazu w analizatorze Gas flow	150 ml/min
Temperatura spalania Combustion temperature	680°C
Przepływ gazu usuwającego węgiel nieorganiczny Sparge gas flow	100 ml/min
Czas przedmuchiwania Sparge time	6 min
Dodatek kwasu HCl w trakcie usuwania węgla nieorganicznego Acid (HCl) addition during inorganic carbon removing	1,5%

Badania próbek pochodzących z procesu PZW wykonano, wykorzystując wcześniej wyznaczoną i sprawdzoną krzywą kalibracyjną w zakresie od 20 do 100 mg/l (tab. 2).

Poprawność oraz precyzję metody określono na podstawie analizy roztworów wzorcowych węgla na czterech poziomach stężeń (2,0, 20, 80 i 100 mg/l). Dla każdego stężenia wykonano po 10 powtórzeń (tab. 3).

Do badań wytypowano osiem próbek (oznaczonych od A do H) spośród kilkunastu dostarczonych do Laboratorium, kierując się możliwie dużą różnorodnością ich składu chemicznego. Próbki pochodziły z procesu podziemnego zgazowania węgla prowadzonego w Kopalni Doświadczalnej Barbara w 2013 roku. Wybrane parametry fizykochemiczne charakteryzujące analizowane próbki przedstawiono w tabeli 4. Wszystkie parametry oznaczono w próbkach przesączonych przez sączek membranowy o wielkości porów $0,45 \mu\text{m}$.

Tabela 2. Dane kalibracyjne

Table 2. Calibration data

Zakres roboczy Working range	2÷100 mg/l C
Równanie krzywej kalibracyjnej Equation of calibration function	$c = 0,2575 \cdot A + 0,1429$
Współczynnik korelacji R Correlation coefficient R	R = 0,9999
Współczynnik zmienności metody V_{x_0} Method coefficient of variation V_{x_0}	1,37%

c - stężenie oznaczanego składnika/concentration of analyzed component

A - pole powierzchni piku/peak area

Tabela 3. Wyniki badania precyzji i poprawności dla roztworów wzorcowych

Table 3. Results of precision and correctness examination for standard solutions

Lp.	Stężenie wzorca Standard concentration mg/l	n	x_{sr} average value mg/l	s mg/l	CV %	Odzysk Recovery %
1	2,0	10	2,09	0,078	3,7	105
3	20,0	10	20,2	0,413	2,1	101
4	80,0	10	80,6	1,870	2,3	101
5	100,0	10	100,6	2,083	2,1	101

x_{sr} - średnia wartość stężenia/average value

s - odchylenie standardowe pojedynczego wyniku w zbiorowości próbnej/standard deviation in the population

CV - współczynnik zmienności/coefficient of variation

Tabela 4. Wybrane parametry fizykochemiczne analizowanych próbek

Table 4. Selected physicochemical parameters of analyzed samples

Parametr analityczny Parameter	Próbka Sample A	Próbka Sample B	Próbka Sample C	Próbka Sample D	Próbka Sample E	Próbka Sample F	Próbka Sample G	Próbka Sample H
PEW Conductivity $\mu\text{S/cm}$	10 200	4990	10 000	59 400	2350	3600	6760	10 800
Chlorki Chloride mg/l	739	726	2300	10 200	65	63	56	28
ChZT(Cr) COD mg/l	8210	2980	975	2220	2050	4760	7450	11 300
Cyjanki ogólne Total cyanide mg/l	26	0,10	2,0	1,9	0,62	4,4	3,7	5,4
Fenole lotne Phenol mg/l	1100	210	24	17	230	730	920	2000
Azot ogólny Total nitrogen mg/l	1400	350	540	1400	340	630	1300	2100

Dla każdej z ośmiu badanych próbek przygotowano serię rozcieńczeń (każde rozcieńczenie dwukrotnie) i oznaczono w nich zawartość RWO. Do odrzucenia wyników wątpliwych zastosowano test Dixona. Obliczono odchylenie standardowe s oraz precyzję oznaczenia poprzez wyznaczenie współczynnika zmienności CV. Wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Wyniki badania precyzji oznaczenia RWO w próbkach rzeczywistych
Table 5. Results of DOC determination precision test in analyzed samples

Numer próbki Sample No.	Krotność rozcieńczenia Dilution	x_{sr} mg/l	s mg/l	CV %	
A	500x	2590 2660	2620	49,5	1,9
	200x	2420 2410	2420	5,65	0,23
	100x	2380 2330	2360	29,7	1,2
	50x	2420 2380	2400	31,8	1,3
	20x	2440 2400	2420	28,3	1,2
	Dla n = 10		2440	102	4,2
	B	200x	1020 1040	1030	8,49
100x		928 952	940	16,9	1,8
50x		964 943	953	14,9	1,6
20x		936 927	931	6,5	0,70
10x		951 937	944	9,8	1,0
Dla n = 10			960	39,0	4,1
C		50x	192 192	192	0,07
	20x	183 181	182	1,27	0,70
	10x	179 176	177	2,19	1,2
	5x	180 176	178	2,33	1,3
	Dla n = 8		182	6,39	3,5
	D	50x	135 132	134	2,33
20x		123 120	122	1,98	1,6
10x		118 116	117	1,56	1,3
5x		118 115	116	2,40	2,1
2x		118 115	116	2,55	2,2
Dla n = 10			122	6,38	5,2

cd. tabeli 5

E	200x	630 620	625	7,07	1,1
	100x	580 575	578	3,54	0,61
	50x	574 562	568	8,49	1,5
	20x	573 570	572	2,12	0,37
	10x	588 583	586	3,54	0,60
	Dla n = 10		586	22,1	3,8
	F	200x	1280 1260	1270	14,1
100x		1270 1250	1260	14,1	1,1
50x		1250 1300	1280	35,4	2,8
20x		1290 1280	1280	7,07	0,55
10x		1310 1300	1300	7,07	0,54
Dla n = 10		1280	21,3	1,7	
G		500x	2090 2080	2080	7,07
	200x	2080 2040	2060	28,3	1,4
	100x	2120 2080	2100	28,3	1,4
	50x	2140 2120	2130	14,1	0,66
	20x	2150 2120	2140	21,2	0,99
	Dla n = 10		2100	33,6	1,6
	H	500x	3350 3310	3330	28,3
200x		3310 3280	3300	21,2	0,64
100x		3340 3270	3300	49,5	1,5
50x		3400 3360	3380	28,3	0,84
20x		3480 3450	3460	21,2	0,61
Dla n = 10		3360	69,8	2,1	

Oznaczenia jak w tabeli 3/Notation as in Table 3

W celu sprawdzenia skuteczności zastosowanego sposobu utrwalenia próbek oraz stabilności ich składu chemicznego pod kątem zawartości węgla organicznego

wykonano oznaczenia RWO w próbkach A, B, C i D bezpośrednio po ich dostarczeniu do Laboratorium, a następnie w porcjach próbek przechowywanych w temperaturze od -18 do -20°C oraz w temperaturze od 2 do 6°C przez 1, 2, 3 i 4 tygodnie. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Wyniki badania stabilności próbek ścieków pochodzących z PZW

Table 6. Results of stability test for waste samples from UCG

Nr próbki Sample No. Sposób przechowywania Type of preservation	Stężenie początkowe c Initial concentration mg/l	c po 1 tygodniu after 1 week mg/l	c po 2 tygodniach after 2 weeks mg/l	c po 3 tygodniach after 3 weeks mg/l	c po 4 tygodniach after 4 weeks mg/l
Próbka/Sample A Zamrożenie/freezing Schłodzenie/cooling	2440	2470 2380	2430 2400	2410 2310	2420 2330
Próbka/Sample B Zamrożenie/freezing Schłodzenie/cooling	960	937 953	925 961	970 934	930 912
Próbka/Sample C Zamrożenie/freezing Schłodzenie/cooling	182	176 196	180 180	172 174	192 170
Próbka/Sample D Zamrożenie/freezing Schłodzenie/cooling	121	119 113	121 122	117 117	119 116

Stężenie węgla organicznego w zamrożonej próbce A (stężenie początkowe 2440 mg/l) po 4 tygodniach zmniejszyło się tylko o 0,82% w stosunku do próbki wyjściowej, a w próbce schłodzonej o 4,5%. Różnica pomiędzy oznaczonymi wartościami węgla w próbce zamrożonej i schłodzonej wynosiła 3,9%. W próbce B (stężenie początkowe 960 mg/l) spadek stężeń węgla organicznego wynosił 3,1 i 6,0%, odpowiednio dla próbki zamrożonej i schłodzonej. W zamrożonej próbce C (początkowe stężenie 182 mg/l) po 4 tygodniach przechowywania zaobserwowano wzrost stężenia RWO o 5,5%, a w próbce schłodzonej spadek o 6,6%. W próbce D (początkowe stężenie 121 mg/l) spadek stężenia węgla w próbce zamrożonej wynosił 1,7%, a w schłodzonej - 4,1%. Na tej podstawie można stwierdzić, że obydwa sposoby przechowywania próbek z PZW są skuteczne, przy czym nieznacznie mniejsze (o około 3÷4%) straty węgla zanotowano dla próbek zamrożonych. Należy jednak zauważyć, że obserwowane zmiany mieszczą się w dużym stopniu w błędach pomiaru.

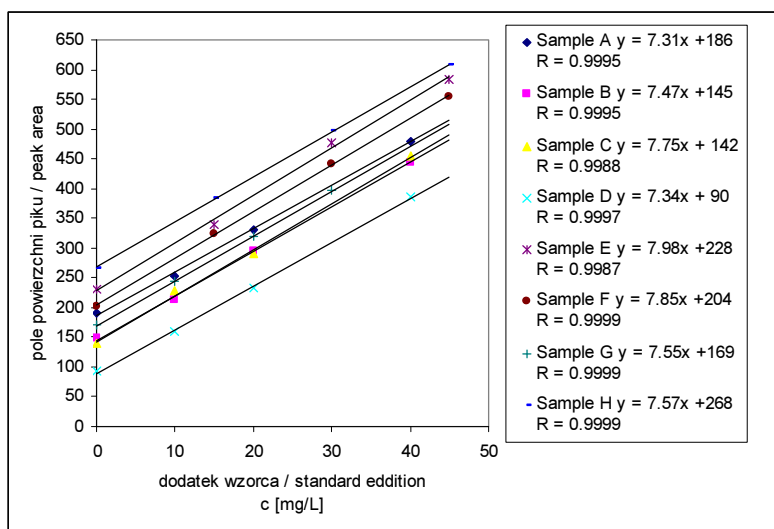
W celu potwierdzenia poprawności uzyskiwanych wyników wykonano badania odzysku metodą wielokrotnego dodatku wzorca. Dla każdej próbki zastosowano

trzy wielkości dodatku wzorca, wykonując po cztery równoległe oznaczenia. Wyniki badania zestawiono w tabeli 7 oraz przedstawiono na rysunku 1. Uzyskano liniową zależność powierzchni piku od stężenia dodanego wzorca, a wartości odzysku mieściły się w zakresie od 94 do 105%. Dla sześciu analizowanych próbek współczynnik korelacji R był większy niż 0,999, a dla dwóch (próbki C i E) wynosił odpowiednio 0,9988 i 0,9987.

Tabela 7. Wyniki badania odzysku wzorca w próbkach z podziemnego zgazowania węgla

Table 7. Results of standard recoveries in samples from underground coal gasification

Nr próbki Sample No.	Krotność rozcieńczenia Dilution	Dodatek wzorca Added mg/l	Oznaczone stężenie Found mg/l	Odzysk Recovery %
Próbka A Sample A	100	0	24,6	–
		10	33,0	95
		20	42,7	96
		40	62,0	96
Próbka B Sample B	50	0	19,2	–
		10	27,7	95
		20	38,2	97
		40	57,2	97
Próbka C Sample C	10	0	18,2	–
		10	29,5	105
		20	37,5	98
		40	58,5	101
Próbka D Sample D	10	0	12,1	–
		10	20,8	94
		20	30,3	94
		40	49,6	95
Próbka E Sample E	20	0	29,3	–
		15	43,0	97
		30	60,2	102
		45	73,3	99
Próbka F Sample F	50	0	25,6	–
		15	41,1	101
		30	55,8	100
		45	71,6	102
Próbka G Sample G	100	0	21,0	–
		10	31,2	101
		20	40,7	99
		30	50,1	98
Próbka H Sample H	100	0	33,6	–
		15	48,5	100
		30	62,5	98
		45	76,4	97



Rys. 1. Wykres zależności pola powierzchni pików od stężenia dodanego wzorca w próbkach A-H

Fig. 1. The graphical relationship between peak area and concentration of added organic carbon standard in samples A-H

Podsumowanie i wnioski

Precyzja oznaczenia węgla organicznego określona na podstawie względnego odchylenia standardowego nie przekracza 2,3% dla roztworów wzorcowych (jedynie dla wzorca 2 mg/l wynosi 3,7%), natomiast dla próbek pochodzących z procesu podziemnego zgazowania węgla nie przekracza 5% (tylko dla próbki D wynosi 5,2%) jest lepsza niż 5%. Uzyskane wartości odzysku wzorca w granicach 94÷105% potwierdzają prawidłowość wykonywania oznaczenia RWO w próbkach pochodzących z podziemnego zgazowania węgla.

Potwierdzono skuteczność (na co najmniej miesiąc od momentu pobrania) sposobów utrwalania próbek pochodzących z procesu PZW poprzez ich przechowywanie po zakwaszeniu zarówno w temperaturze od 2 do 6°C, jak i w temperaturze od -18 do -20°C.

Przeprowadzone badania potwierdziły przydatność analizatora TOC-L_{CPH} (Shimadzu) do oznaczania węgla organicznego w próbkach o trudnej i złożonej matrycy, w szczególności pochodzących z procesu podziemnego zgazowania węgla.

Literatura

- [1] Burton E., Friedmann J., Upadhye R., Best practices in underground coal gasification, Lawrence Livermore National Laboratory, 2006.
- [2] Shafirovich E., Varma A., Underground coal gasification: a brief review of current status, Industrial & Engineering Chemistry Research 2009, 48, 7865-7875.

- [3] Bhutto A.W., Bazmi A.A., Zahedi B.F., Underground coal gasification; From fundamentals to applications, *Progress in Energy and Combustion Science* 2013, 39, 189-214.
- [4] Kapusta K., Stańczyk K., Uwarunkowania i ograniczenia rozwoju procesu podziemnego zgazowania węgla w Polsce, *Przegląd Chemiczny* 2009, 88/4, 331-338.
- [5] Stańczyk K., *Czyste technologie użytkowania węgla*, Główny Instytut Górnictwa, Katowice 2008.
- [6] Kapusta K., Stańczyk K., Wiatowski M., Chećko J., Environmental aspects of field-scale underground coal gasification trial in a shallow coal seam at the Experimental Mine Barbara in Poland, *Fuel* 2013, 113, 196-208.
- [7] Humenick M.J., Mattox C.F., Groundwater pollutants from underground coal gasification, *Water Research* 1978, 12(7), 463-469.
- [8] Campbell J.H., Wang F.T., Mead S.W., Busby J.F., Groundwater quality near an underground coal gasification experiment, *Journal of Hydrology* 1979, 44(3-4), 241-266.
- [9] Kamińska-Pietrzak N., Smoliński A., Selected environmental aspects of gasification and co-gasification of various types of waste, *Journal of Sustainable Mining* 2013, 12(4), 6-13.
- [10] Spyres G., Nimmo P.J., Worsfold E.P., Achterberg E.P., Miller A.E.J., Determination of dissolved organic carbon in seawater using high temperature catalytic oxidation techniques, *Trends in Analytical Chemistry* 2000, 19, 498-506.
- [11] Tugrul S., Comparison of TOC concentration by persulphate-UV and high-temperature catalytic oxidation techniques in the Marmara and Black Seas, *Marine Chemistry* 1993, 41, 265-270.
- [12] Emara H.I., Total organic carbon content in the waters of the Arabian Gulf, *Environmental International* 1998, 24, 1/2, 97-103.
- [13] Siepak J., Total organic carbon (TOC) as a sum parameter of water pollution in selected Polish rivers (Vistula, Odra and Warta), *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 1999, 27(5), 282-285.
- [14] Ammann A.A., Ruttimann T.B., Burgi F., Simultaneous determination of TOC and TNb in surface and wastewater by optimised high temperature catalytic combustion, *Water Research* 2000, 34, 14, 3573-3579.
- [15] Visco G., Campanella L., Nobili V., Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements, *Microchemical Journal* 2005, 79, 185-191.
- [16] Kaplan L.A., A field and laboratory procedure to collect, process, and preserve freshwater samples for dissolved organic carbon analysis, *Limnology and Oceanography* 1994, 39(6), 1470-1476.

Determination of Dissolved Organic Carbon Content in the Samples of Effluents from the Process of Underground Coal Gasification

The results of the determination of organic carbon in liquid samples from the process of underground coal gasification (UCG) are presented in this paper. The process consists of bringing the gasifying agent (e.g. oxygen, air) to the ignited bed and then collecting the gas produced at the surface, which enables to obtain energy by on-site gasification of coal. The wastewater formed during the process contains many impurities (e.g. cyanides, phenols) and is characterized by complex and unstable matrix, which makes proper measurements difficult. The tests were performed on samples containing significant amounts of cyanide (from 0.10 to 26 mg/L), volatile phenols (from 17 to 2000 mg/L), total nitrogen (from 340 to 2100 mg/L) and COD (from 975 to 11 300 mg/L). The samples after filtration through a membrane filter with a pore size of 0.45 μm were preserved by the addition of concentrated sulfuric(VI) acid to obtain pH value ≤ 2 . Up to the time of the measurement samples were stored in plastic containers at 2 to 6°C. Additionally, portions of the samples after acidification were stored frozen (at a temperature of -18 to -20°C). The effectiveness of both methods of samples preservation were tested for a period of four weeks. TOC-L_{CPH} Shimadzu analyzer, equipped with a combustion tube heated at 680°C, filled with platinum catalyst, and non-dispersive infrared detector (NDIR) was used in this study. The analysis of samples

from the UCG process was performed using a predetermined calibration function prepared in the range from 2 to 100 mg/L. The obtained values of the coefficient of variation CV (< 5%) and accuracy (recovery of 94-105%) confirmed the possibility of using tested method for the determination in accordance with PN-EN 1484 of organic carbon in samples from the process of UCG. This method is recommended as a reference for the determination of organic carbon in the sewage discharged into water or soil (Journal of Laws 2014 item 1800) and in surface and underground waters (Journal of Laws 2011, No. 258, item 1550, as amended in the Journal of Laws 2013, item 1558). Preservation of the samples by cooling and freezing is suitable for samples of UCG. The organic carbon content in the samples stored for four weeks (cooling and freezing) does not differ by more than 10% of the initial concentration.

Keywords: water, wastewater, dissolved organic carbon, analytical chemistry, underground coal gasification