

دانشگاه علوم پزشکی اصفهان
دانشکده بهداشت - گروه بهداشت محیط

آزمایش های شیمیایی آب و فاضلاب

ترجمه و تنظیم :
دکتر محمدرضا شاه منصور
مهندس مرضیه وحید دستجردی

بازنگری

تابستان ۱۳۹۲

فهرست مطالب

۷	پیشگفتار
۸	ایمنی و بهداشت در آزمایشگاه
۱۲	بهداشت فردی برای پرسنل واحد تصفیه‌خانه فاضلاب
۱۴	علائم هشداردهنده در رابطه با کاربرد مواد شیمیایی
۱۵	اندازه گیری قلیائیت آب
۱۵	مقدمه
۱۵	اساس روش اندازه گیری
۱۷	معرفیهای لازم
۱۷	روش کار
۱۸	محاسبه
۱۹	اندازه گیری دی اکسید کربن آزاد (CO ₂)
۱۹	مقدمه
۱۹	معرفیهای لازم
۱۹	روش کار
۲۰	دقت و حساسیت روش
۲۱	اندازه گیری کلر باقیمانده (Cl ₂)
۲۱	مقدمه
۲۲	اساس روش اندازه‌گیری
۲۲	معرفیهای لازم
۲۳	روش کار
۲۳	اندازه گیری درصد کلر فعال در هیپوکلریت ها
۲۴	اندازه گیری یون کلرور آب (Cl ⁻)
۲۴	مقدمه
۲۴	اساس روش اندازه گیری
۲۵	معرفیهای لازم
۲۵	روش کار
۲۶	دقت و خطا
۲۷	اندازه گیری (pH)
۲۷	مقدمه
۲۸	اساس روش اندازه گیری
۲۹	اندازه گیری یون سولفات در آب به روش کدورت سنجی
۲۹	مقدمه

۲۹	اساس روش اندازه گیری
۲۹	معرفهای لازم
۳۰	روش کار
۳۰	تذکرات
۳۱	اندازه گیری سختی آب
۳۱	مقدمه
۳۱	انواع سختی
۳۲	اساس روش اندازه گیری
۳۳	معرفهای لازم
۳۳	روش کار
۳۵	اندازه گیری غلظت یون آهن در آب
۳۵	مقدمه
۳۵	اساس روش اندازه گیری
۳۶	دستگاهها
۳۶	معرفهای لازم
۳۶	روش کار
۳۸	اندازه گیری غلظت یون فسفات در آب
۳۸	مقدمه
۳۸	اساس روش اندازه گیری
۳۹	دستگاهها
۳۹	معرفهای لازم
۳۹	روش کار
۴۱	اندازه گیری ید به روش کاهش کاتالیستی
۴۱	مقدمه
۴۱	اساس روش اندازه گیری
۴۱	دستگاهها
۴۲	معرفهای لازم
۴۲	روش کار
۴۳	محاسبه
۴۴	اندازه گیری فلوراید روش چشمی آلیزارین
۴۴	مقدمه
۴۴	اساس روش اندازه گیری
۴۴	دستگاهها
۴۴	معرفهای لازم

۴۵	روش کار
۴۶	محاسبه
۴۷	اندازه گیری فلوراید به روش SPADNS
۴۷	اساس روش اندازه گیری
۴۷	دستگاهها
۴۷	معرفهای لازم
۴۸	روش کار
۴۸	محاسبه
۴۹	اندازه گیری فلوراید به روش الکتروود انتخابگر (یون متری)
۴۹	مقدمه
۴۹	اساس روش اندازه گیری
۴۹	دستگاهها
۵۰	معرفهای لازم
۵۰	روش کار
۵۲	اندازه گیری سورفاکتانتهای آنیونی
۵۲	مقدمه
۵۳	دستگاهها
۵۳	معرفهای لازم
۵۴	روش کار
۵۵	محاسبه
۵۶	اندازه گیری نیتروژن کج‌دال
۵۶	مقدمه
۵۶	اساس روش اندازه‌گیری
۵۶	دستگاهها
۵۶	معرفهای لازم
۵۷	روش کار
۵۷	محاسبه
۵۸	اندازه‌گیری نیتريت
۵۸	مقدمه
۵۸	اساس روش اندازه‌گیری
۵۸	دستگاهها
۵۸	معرفهای لازم
۵۹	روش کار
۶۰	اندازه‌گیری نیتروژن به روش آلیاژ دواردا

۶۰	مقدمه
۶۰	دستگاهها
۶۰	معرفهای لازم
۶۱	روش کار
۶۲	محاسبه
۶۳	اندازه گیری نیترات به روش اسپکتروفتومتری (U.V)
۶۳	مقدمه
۶۳	دستگاهها
۶۳	معرفهای لازم
۶۴	روش کار
۶۴	محاسبه
۶۵	اندازه گیری جامدات در فاضلاب
۶۵	تعاریف
۶۵	دستگاهها
۶۵	روش کار
۶۶	محاسبه
۶۷	کواگولاسیون و جار تست
۶۷	مقدمه
۶۸	دستگاهها
۶۸	معرفهای لازم
۶۸	روش کار
۶۹	تعیین مقدار اکسیژن محلول
۶۹	مقدمه
۶۹	اساس روش اندازه گیری
۷۰	معرفهای لازم
۷۱	روش کار
۷۲	تعیین مقدار BOD
۷۲	مقدمه
۷۲	معرفهای لازم
۷۳	روش کار
۷۴	تعیین مقدار COD به روش تیتراسیون
۷۴	مقدمه
۷۴	اساس روش اندازه گیری
۷۵	معرفهای لازم

۷۵	روش کار
۷۵	محاسبه
۷۶	اندازه گیری COD به روش رنگ سنجی
۷۶	مقدمه
۷۶	دستگاهها
۷۶	معرفهای لازم
۷۶	روش کار
۷۷	منابع

بسمه تعالی

پیشگفتار:

شناخت و سنجش پارامترها و ناخالصیهای آب برای کسانی که به نوعی با فعالیتهای علمی و تکنولوژی آب و فاضلاب سروکار دارند اعم از کشاورزی، صنعت، آشامیدنی و مصارف تفریحی نقش مهم و تعیین کنندهای را دارد و مسلما با تکیه بر انجام صحیح فعالیتهای آزمایشگاهی است که به چنین مهمی نائل می‌آییم. دیدگاه اصلی مجموعه حاضر بر آنالیزهای ضروری آب برای مصارف گوناگون می‌باشد و در تنظیم آن سعی بر این گردیده تا با تکیه بر امکانات موجودی که در غالب آزمایشگاههای کشور وجود دارند روشهای مورد قبولی را با اتکاء به رفرانسها و منابع علمی معتبر ارائه نماید.

در ابتدای هر مبحث حضور و اهمیت ناخالصی در آب بطور خلاصه آورده شده است و در پایان مجموعه نیز آخرین استانداردهای مربوط به آب آشامیدنی ارائه گردیده‌اند. امید است جزوه حاضر مورد استفاده علاقمندان قرار گیرد. لازم است از همکاری آقای جابر یگانه که در تایپ و تنظیم جزوه تلاش فراوان نموده‌اند تشکر و قدردانی گردد.

تابستان ۱۳۸۷

دکتر محمدرضا شاهمنصوری

مهندس مرضیه وحید دستجردی

دانشکده بهداشت - دانشگاه علوم پزشکی اصفهان

بنام خدا

ایمنی و بهداشت در آزمایشگاه

اهمیت ایمنی در آزمایشگاه به اندازه اهمیت آن در سایر واحدهای تصفیه می‌باشد، بنابراین هر کسی که در آزمایشگاه کار میکند باید با این بخش کاملاً آشنا باشد در برخورد با سئوالات ایمنی از قسمتهای ایمنی در صنایع یا واحدهای مشابه نظیر سازمانهایی که مقرراتی برای مواد شیمیایی خطرناک دارند کمک گرفته و با آنها مشاوره نمائید . پرسنلی که در آزمایشگاه واحدهای تصفیه کار میکنند باید بدانند که در محیط کار آنها تعدادی مواد خطرناک و زیان‌آور وجود دارد.

جلوگیری از حوادث:

برای این منظور هوشیاری و مراقبت و نیز آگاهی از پتانسیل خطرات در همه مواقع لازم میباشد . در زیر فهرستی از خطرات موجود در آزمایشگاه آورده می‌شود .

۱- مواد میکروبی

فاضلاب و لجن شامل میلیونها باکتری می‌باشند که بعضی از آنها میکروبی و خطرناکند و میتوانند سبب بیماریهایی مانند کزاز، تیفوئید، اسهال خونی، پولیومیلیت و سایر بیماریهای عفونی شوند . پرسنلی که با این مواد سروکار دارند باید بخصوص قبل از صرف غذا دستهایشان را با آب و صابون بشویند و نمونه‌های فاضلاب و آب آلوده را با دهان پی‌پت نکنند و از مکندهای لاستیکی برای این منظور استفاده کنند . واکسیناسیون برای بیماریهای واگیر که به توسط مراکز بهداشتی توصیه شداند بایستی بطور کامل صورت گیرد .

۲- مواد شیمیایی خورنده

الف - اسیدها:

برای مثال اسیدهای سولفوریک، هیدروکلریک، نیتریک، استیک گلاسیال محلولهای Pomeror Solution ۱ و ۲ و محلولهای پاک کننده همراه با کرومیک اسید .

اسیدها برای نسوج انسانی، فلزات، پارچه ها، چوب، سیمان، سنگ و بتون خیلی خورنده می‌باشند و در هنگام مصرف باید از ظروف شیشه‌ای یا پلی‌اتیلنی استفاده شود .

در هنگامی که اسید بر روی بدن میریزد، فوراً با مقدار زیادی آب آنرا رقیق کرده و اسید را بوسیله سدیم کربنات یا بیکربنات خنثی کنید تا زمانی که تشکیل حباب یا کف متوقف شود و سپس مواد خنثی کننده را پاک کنید . اگر این موادروی نیمکت یا وسایل چوبی بریزد ابتدا آنها را رقیق کرده و سپس با برس تمیز کنید . همچنین اگر این مواد روی بدن یا صورت شخص بریزد فوراً آنرا با جریان شدیدی از آب سرد بشوئید .

کارشناسان و مسئولین آزمایشگاه بایستی توجه داشته باشند که جهت رقیق‌سازی باید اسید را به آب اضافه نمود نه برعکس . همچنین در ریختن اسیدها در ظروف و کشیدن آن با پی‌پت باید نهایت دقت بعمل آید واز تماس آنها با فلزات و نظایر آنها جلوگیری شود.

ب- بازها:

برای مثال سدیم هیدروکسید، پتاسیم هیدروکسید، آمونیوم هیدروکسید، یدورهای قلیایی،، آزاید سدیم

در استفاده از این ترکیبات باید نهایت دقت بعمل آید زیرا این مواد نسبت به پوست، لباس و چرم خیلی خورنده میباشند و در موقع استفاده از آنها باید از ظروف شیشه‌ای یا پلی اتیلنی استفاده کرد.

آمونیوم هیدروکسید در چشمها و در دستگاه تنفسی شدیداً ایجاد سوزش کرده بهمین جهت در آزمایشگاه باید از هود دارای هواکش استفاده کرد.

درموقع بروز حادثه باید محل تماس را با مقدار زیادی آب و محلول اشباع اسیدبوریک شست تا خنثی شود.
ج- مواد متفرقه:

از استنشاق محلول گاز کلر پرهیز کرده و برای کار کردن با آن از هود استفاده کنید و برای جلوگیری از فرار بخارات از سرپوش استفاده کنید .

نمکهای فریک مثل کلریدفریک و نسبت به فلزات بسیار خورنده میباشد و از تماس بدن با آنها خودداری کرده و درصورت تماس فوراً آنرا با آب بشویید.
د- اکسیدانهای قوی:

از تماس آنها با بدن پرهیز کرده و در صورت تماس فوراً آنرا با آب بشویید. از کاربرد پرکلریک اسید توسط پرسنل نا وارد جلوگیری کنید.

۳- مواد سمی

از بلعیدن و استنشاق این مواد جلوگیری کنید.
الف - جامدات :

سیانورها، کروم و دیگر ترکیبات فلزات سنگین
ب - مایعات:

در هنگام استفاده از تتراکلرید کربن، آمونیم هیدروکسید، اسید نیتریک، برم، آب کلر، رنگهای آنیلین، فرمالدئید، کلروفرم و دی‌سولفیدکربن از هود دارای هواکش استفاده کنید . تتراکلریدکربن از طریق تماس با پوست جذب می‌شود و بخارات آن به ریه‌ها آسیب رسانده و تجمع آن آسیب زیادی به بدن وارد می‌کند.
ج - گازها:

گازهای H_2S , Cl_2 ، آمونیاک، هیدروکلریک، نیتریک‌اسید را در زیر هود استفاده کنید.

د - بیشتر آزمایشگاههای شیمیایی دارای مواد ضد مسمومیت و بروشورهای آگاهی دهنده میباشند، طرز استفاده موادی را که با آنها سروکار دارید یاد بگیرید. مواد را نخورید، تنفس نکنید، نیاشامید، و اگر با بدن تماس پیدا کنند سرعت آنها را با مقادیر زیادی آب بشوئید.

۴- مواد قابل انفجار و اشتعال

الف - گازها: ئیدروژن، استیلن

ب - مایعات : دی‌سولفیدکربن، بنزن، اتیل اتر، پترولئوم‌اتر، استون، گازولین برای جلوگیری از خطر آتش سوزی، این مواد را براساس مقررات نگهداری مواد آتش‌زا نگهداری کنید. اگر باید مقادیر زیادی از آنها انبارشود آنها را در

ته سیگار ممکن است سبب آتش سوزی شود. سیلندرهای گاز را باز نگذارید.

۵- وسایل شکسته شده

الف - وسایل ارزان قیمت: ارلن و بشرهای شکسته را دور بریزید. بجز تکه‌های کوچکی که قابل استفاده‌اند.
ب - وسایل گرانبه: این وسایل را در صورت امکان بازیابی نموده ولی اگر ضرر آنها زیاده‌تر است آنها را دور بریزید.

۶- وسایل متفرقه

در هر آزمایشی که برای چشم احتمال خطر داشته باشد از عینک یا ماسک مخصوص استفاده کنید و هرگز در هنگام واکنش در عمل حرارت دادن به داخل ظروف آزمایش خیره نشوید.

موقع اتصال لاستیک به شیشه دقت کافی بعمل آورید. اندازه‌ای از شیشه که در داخل شیلنگ قرار گرفته باید تحمل کافی در ایجاد اتصال را داشته باشد. انتهای شیشه اتصال دهنده را باید توسط شعله صیقلی و نرم کرد، جهت سهولت اتصال از ژل مخصوص روان کننده استفاده کرده و تا حد امکان گریس یا روغن بکار نبرید. وقتی که چنین اتصالاتی را درست می‌کنید از دستکش استفاده کنید. در موقع اتصال لبه انتهایی شیلنگ را بگیرید تا از شکستن یا ترک خوردن لوله شیشه‌ای جلوگیری شود. برای جدا کردن شیلنگ از لوله شیشه‌ای هرگز آنرا با زور نکشید بلکه شیلنگ لاستیکی را از انتهای محل اتصال به شیشه ببرید.

همیشه برچسب روی بطریها را برای اطمینان از اینکه مواد انتخاب شده صحیح هستند، کنترل کنید. همه مواد شیمیایی و بطریها باید به دقت طبقه‌بندی شوند. هرگز مواد شیمیایی را با دستهای بدون پوشش بکار نبرید و از قاشق یا نبر استفاده کنید.

هرگز در محیطی که تهویه ضعیف دارد کار نکنید، بخارات سمی حتی در غلظتهای کم نیز میتوانند شما را آزار دهند. قبل از اینکه در آزمایشگاه شروع بکار کنید از وجود تهویه مناسب مطمئن شوید.

در هنگام کار با مواد میکروبی مانند فاضلاب و لجن، از کشیدن سیگار و خوردن غذا خودداری کنید و هرگز از وسایل شیشه‌ای آزمایشگاه بعنوان ظرف غذا استفاده نکنید.

همواره نوع مناسبی از وسایل را برای بکار بردن ظروف داغ استفاده کنید مانند دستکشهای پوشاننده، انبر، پارچه، شیشه و غیره

اگر از سیلندرهای فشرده یا دیگر گازهای فشرده در آزمایشگاه استفاده میشود. باید آنها در قسمتهای مجزا و تهویه‌دار نگهداری کرد. زمانیکه از این سیلندرها استفاده میشود باید همواره آنها را بصورت افقی نگاهداشت سرپوش سیلندر رازمانی برمی‌داریم که سیلندر بصورت عمود قرار گرفته و والو و اتصالات کنترل شده باشد. همیشه نسبت به کیپ بودن اتصالات با وسایل مورد استفاده اطمینان حاصل کنید.

هنگام کار در واحدهای ذیل بنکات مورد اشاره توجه داشته باشید:

۱- در واحد هضم کننده سیگار نکشید.

۲- در واحد کلرزنی اطمینان حاصل کنید که گاز نشت نمی‌کند. کلر ممکن است

بوسیله بوی مخصوص آن و یا دود سفیدرنگ حاصل از مجاورت آن با آمونیاک شناخته شود.

- ۳- نیروگاه و بویلر اگر بیش از یک ساعت در موتورخانه توقف دارید گوشهها را با پلاگ مخصوص بپوشانید .
- ۴- مخازن روباز فاضلاب مواظب باشید در آنها سقوط نکنید .
- ۵- مخازن بسته فاضلاب از راه رفتن یا عبور وسایل نقلیه روی این تانکها خودداری کنید .
- ۶- در قسمت درونی تانک و نزدیکی کارگاههای ساختمانی از کلاه ایمنی استفاده نمایید.

بهداشت فردی برای پرسنل واحد تصفیه خانه فاضلاب

اگر چه بعید است که پرسنل در اثر کار کردن در واحدهای تصفیه فاضلاب با توجه به رعایت اصول ایمنی دچار بیماریهای ناشی از محیط تصفیه خانه شوند اما احتمال این وجود دارد که به برخی از بیماریها مبتلا گردند .

الف - بعضی از بیماریها از طریق شکافهای دست، بریدگیها یا زخمهای روباز شخص را مبتلا می کنند. در چنین مواقعی باکتریهای مسبب این بیماریها ممکن است بوسیله پوست جذب شوند. ایجاد یک محیط مناسب بیهوازی* ممکن است باعث رشد این باکتریها در داخل بدن و بطور گسترده شود.

برای حفاظت در مقابل بیماریهایی که از طریق ترک، بریدگی یا زخم ایجاد می شوند باید کسانی که در داخل و یا در اطراف واحدهای تصفیه فاضلاب کار میکنند در برابر بیماری کزاز واکسینه شوند.

مصونسازی باید قبل از ایجاد آلودگی صورت گیرد. برای جلوگیری از بیماریهایی که از طریق زخمهای باز ایجاد می شوند باید دقت شود که زخمها بوسیله دستکشهای لاستیکی یا پارچه های ضد آب محافظت شوند.

ب - بیماریهاییکه ممکن است از طریق عفونتهای ناشی از دستگاه گوارش یا از طریق دهان شخص را مبتلا کنند عبارتند از حصبه، وبا، اسهال خونی، بیماریهای آمیبی، انگلی، سالمونلا، هیپاتیت های عفونی، ویروس پولیومیلیت، این بیماریها بوسیله تماس با فاضلاب میکروبی یا بلعیدن توسط اشخاص بی احتیاط ایجاد میشوند.

بهترین راه جلوگیری از این بیماریها توجه به نظافت و بهداشت است . دستها صورت و بدن باید کاملاً بوسیله آب و صابون شسته شوند . برای جلوگیری از انتقال هر نوع مواد آلوده یا میکروبیها در حین غذا خوردن باید دستها حتماً شسته شوند. تعویض لباس کار به لباس معمولی قبل از ترک کار برای جلوگیری از انتقال مواد غیر بهداشتی به منزل یا سایر محیطهایی که شخص با آن در تماس است دقیقاً سفارش شده است. بهداشت فردی، تمیزی و شستن دستها عوامل مؤثر در حفاظت در مقابل بیماریها هستند.

مصون سازی برای تیفوئید پولیومیلیت ضروری است. درباره هیپاتیت عفونی شناخت کمتری وجود دارد بجز اینکه میتواند بوسیله فاضلاب منتقل شود و معمولاً به میزان وسیعی همراه با فاضلاب آلوده حمل می شود.

ج - بیماریهاییکه ممکن است بوسیله تنفس هوای آلوده شخص را مبتلا کنند عبارتند از:

۱- سل

۲- هیپاتیت عفونی

۳- تب Sanjoaquin

شواهد آشکاری که دال برانتقال توپرکلوز توسط هوای آلوده واحدهای تصفیه خانه فاضلاب باشد ، وجود ندارد ، اما موردی از یک کارگر گزارش شده که به درون واحد تصفیه فاضلاب سقوط کرده و بواسطه آن مقداری از فاضلاب به درون ریه اش وارد شده است.

Sanjoaquin بعلت قارچی که ممکن است در فاضلاب وجود داشته باشد ایجاد میشود با وجود این موارد ثبت شده ای از اینکه عملگرهای تصفیه خانه به جهت شرایط شغلی دچار این بیماری میشوند وجود ندارد. مطمئن ترین راه مقابله با این بیماریها رعایت بهداشت فردی و ایمن سازی می باشد.

واحدهای تصفیه فاضلاب باید دارای یک برنامه مصونسازی برای بیماریهای کزاز، حصبه، پولیومیلیت و آبله باشند (اگرچه آبله بستگی به فاضلاب ندارد) برای محافظت فردی باید مصون سازی انجام گیرد و جهت ایمن سازی باید با واحدهای بهداشتی هماهنگی لازم بعمل آید.


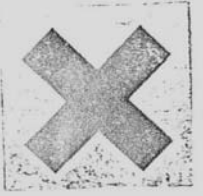
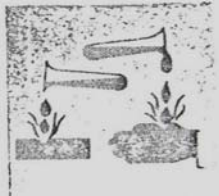
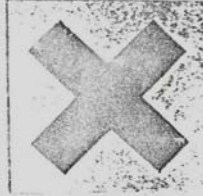
برای شستن دستها نوع صابون مهم نیست بلکه استفاده از آن مهم میباشد، استفاده از صابونهای ضدعفونی کننده ضرورتی ندارد (استفاده از پوششهای حفاظت کننده مخصوصا دستکشها و چکمه ها توصیه می شود. پوشاندن زخمها و بریدگیها نیز خیلی مهم میباشد.

هر آسیبی را باید گزارش کرده و از آسیب دیده مراقبت کافی بعمل آید . برای مقابله با بیماریهای منتقله از واحدهای تصفیه فاضلاب اطمینان کامل وجود ندارد لکن بنظر میرسد که مسامحه کاری نقش مؤثری در انتقال بیماری دارد . خطرات بخصوصی برای کارکنان واحدهای تصفیه خانه وجود ندارد و به نظر میرسد که که عملگرها بعلت کار کردن دراین محیط ها بطور طبیعی مصونیت پیدا میکنند.

* محیط بیهوازی محیطی است که در آن اکسیژن آزاد یا محلول وجود ندارد.

علائم هشداردهنده در رابطه با کاربرد مواد شیمیایی

مواد شدیداً قابل اشتعال	مواد اکسید کننده	مواد قابل انفجار
<p>مواد شدیداً قابل اشتعال</p> 	<p>مواد اکسید کننده</p> 	<p>مواد قابل انفجار</p> 
مثال ها :	مثال ها :	مثال ها :
الکلیهای آلومینیوم فسفر	پرمنگنات پتاسیم پراکسید سدیم	دی کرومات آمونیوم
<p>موارد احتیاط :</p> <p>۱- موادی که خودبخود مشتعل می شوند موارد احتیاط : از تماس با هوا اجتناب شود .</p> <p>۲- گازهای شدیداً قابل اشتعال مثالها : بوتان ، پروپان موارد احتیاط : از تشکیل مخلوط های قابل انفجار گاز و هوا جلوگیری کرده و دور از هر گونه منبع ایجاد جرقه نگهداری شود .</p>	<p>موارد احتیاط :</p> <p>از هر گونه تماس با مواد قابل اشتعال اجتناب شود .</p> <p>۳- مواد شیمیایی که در اثر تماس با آب گازهای شدیداً قابل اشتعال تشکیل میدهند . مثالها : لیتیوم ، سدیم بورهیدرید موارد احتیاط : از تماس با آب یا رطوبت دورنگهداشته شود .</p>	<p>موارد احتیاط :</p> <p>از وارد آوردن ضربه، اصطکاک و ایجاد جرقه و حرارت دادن اجتناب شود .</p> <p>۴- مایعات قابل اشتعال : نقطه اشتعال آنها کمتر از ۲۱ درجه سانتیگراد میباشد . مثالها : استون ، بنزن موارد احتیاط : دور از شعله ، منبع حرارت و جرقه نگهداری شود .</p>

مواد سمی	مواد زیان آور	مواد خورنده	مواد تحریک کننده
<p>مواد سمی</p> 	<p>مواد زیان آور</p> 	<p>مواد خورنده</p> 	<p>مواد تحریک کننده</p> 
<p>مثالها : اکسیدارسنیک (III) کلرور جیوه (II)</p>	<p>مثالها : پیریدین ، تری کلرواتیلن</p>	<p>مثالها : برم (آب برم) ، اسید سولفوریک</p>	<p>مثالها : محلول آمونیاک بنزیل کلراید</p>
<p>موارد احتیاط مطلقاً از تماس ، استنشاق و خوردن آنها خودداری شود .</p>	<p>موارد احتیاط : از تماس ، استنشاق و خوردن آنها خودداری شود .</p>	<p>موارد احتیاط : بخارات آنها را استنشاق نکنید و از ایجاد تماس با پوست ، چشمها و لباسها خودداری کنید .</p>	<p>موارد احتیاط : بخارات آنها را استنشاق نکنید و از ایجاد تماس با پوست ، چشمها و لباسها خودداری کنید این مواد پوست ، چشمها و اندام تنفسی را مورد تهاجم قرار می دهند .</p>

اندازه گیری قلیائیت آب

مقدمه :

قلیائیت آب عبارتست از ظرفیت کمی آن برای خنثی کردن یک اسید قوی تا یک pH معین . قلیائیت آب های طبیعی بستگی به مقدار نمک اسید های ضعیف ، باز های قوی و یا ضعیف موجود در آن دارد . بی کربنات ها عامل اصلی قلیائیت آب می باشند ، سایر نمک های اسید های ضعیف مانند برات ها ، سلیکات ها ، فسفات ها ، ممکن است به مقدار بسیار کم در آب وجود داشته باشند که به بالا بردن قلیائیت آب کمک می نمایند . اسید های آلی که در برابر اکسیداسیون بیولوژیکی مقاوم می باشند مانند اسید هومیک ، تشکیل نمک هائی را میدهند که باعث افزایش قلیائیت آب می گردند .

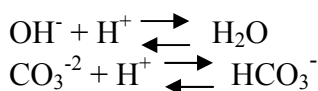
تحت شرایط خاصی آب های طبیعی ممکن است حاوی مقدار زیادی قلیائیت کربنات و هیدروکسید باشند و این معمولا در مورد آبهای سطحی که آلگ ها در آن رشد و تکثیر کرده باشند صادق است چون آلگ ها باعث مصرف CO₂ آب (بصورت آزاد و ترکیب) شده و بدین جهت است که pH آب را ممکن است به ۹ و ۱۰ برسانند . آب دیگ های بخار همیشه دارای قلیائیت کربنات ، هیدروکسید می باشد . آب هائی که مورد تصفیه شیمیائی قرار می گیرند بویژه آنهائی که به روش آهک و کربنات سدیم سبک می شوند دارای کربنات و هیدروکسید اضافی می باشند . بطور کلی قلیائیت آبهای طبیعی بعلت وجود هیدروکسید ، کربنات و بی کربنات است و سایر عوامل ایجاد کننده قلیائیت در آب قابل اغماض می باشند . لذا میتوان قلیائیت آب را چنین تعریف کرد .

مقدار اسید لازم جهت خنثی کردن OH⁻ , CO₃⁻² , HCO₃⁻ محلول در آب را قلیائیت آب گویند . آب هائی که دارای قلیائیت زیاد باشند برای آشامیدن مناسب نمی باشند . تعیین نوع و مقدار قلیائیت آب برای تصفیه شیمیائی آب ، کنترل خوردگی آب در لوله ها و بویلرها و جلوگیری از ایجاد جرم در آنها مورد توجه است .

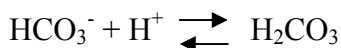
اساس روش اندازه گیری :

تعیین قلیائیت آب توسط اسید سولفوریک ۰.۲٪ نرمال انجام گرفته و بر حسب میلیگرم در لیتر (CaCO₃) (کربنات کلسیم) بیان می شود . برای نمونه ای که pH آن از ۸/۳ بیشتر باشد تیتراسیون در دو مرحله انجام میگیرد بشرح زیر است :

در مرحله اول تیتراسیون تا زمانی ادامه مییابد که اندیکاتور فنل فتالتین از صورتی به بی رنگ تبدیل گردد . در این مرحله با اضافه کردن اسید ، هیدروکسید خنثی شده و کربنات ها به بی کربنات تبدیل می گردند :



در مرحله دوم تیتراسیون به کمک اندیکاتور متیل اورانژ تا pH حدود ۵/۴ انجام گرفته که رنگ متیل اورانژ از زرد نارنجی به قرمز نارنجی تبدیل می گردد . در این مرحله با اضافه کردن اسید ، بی کربنات ها به اسید کربنیک تبدیل می گردند:



چنانچه pH نمونه کمتر از ۳/۸ باشد ، تنها یک تیتراسیون در مجاورت اندیکاتور متیل اورانژ انجام می گیرد .
درشکل زیر منحنی تیتراسیون آب با تغییرات pH نشان داده شده است .
مقدار کل اسید مصرفی برای خنثی کردن هیدروکسیدها ، کربنات ها و بیکربنات ها را قلیائیت تام گویند . قلیائیت آب را بر حسب کربنات کلسیم بیان می کنند .

محاسبه :

$$\text{قلیائیت فنل فتالئین بر حسب میلی گرم در لیتر کربنات کلسیم} = \frac{A \times N \times 5000}{\text{Volume of sample (mL)}}$$

$$\text{قلیائیت تام بر حسب میلی گرم در لیتر کربنات کلسیم} = \frac{B \times N \times 5000}{\text{Volume of sample (mL)}}$$

A = مقدار اسید مصرفی تا pH برابر ۸/۳

B = مقدار اسید مصرفی تا pH برابر ۴/۵

N = نرمالیت اسید

قلیائیت پنج گانه آب و نحوه محاسبه آنها :

۱- فقط هیدروکسید : نمونه آب حاوی فقط قلیائیت هیدروکسید دارای یک pH بالا می باشد (معمولاً بالاتر از ۱۰)
تیتراسیون تا نقطه پایانی فنل فتالئین انجام می گیرد . در این صورت قلیائیت هیدروکسید برابر قلیائیت فنل فتالئین می باشد.

۲- فقط کربنات : نمونه ای که فقط حاوی قلیائیت کربنات باشد دارای pH حدود ۸/۵ یا بالاتر است .
تیتراسیون تا نقطه پایانی فنل فتالئین دقیقاً برابر با نصف تیتراسیون تام است . در این صورت قلیائیت کربنات با قلیائیت تام برابر است (دو برابر قلیائیت فنل فتالئین)

۳- هیدروکسید و کربنات : نمونه ای که حاوی هیدروکسید کربنات باشد . دارای pH بالا (معمولاً بالاتر از ۱۰)
میباشد . تیتراسیون از مرحله پایانی فنل فتالئین نقطه پایانی متیل اورانژ نمایانگر نصف قلیائیت کربنات است . بنابراین قلیائیت کربنات بصورت زیر محاسبه میشود :

دو برابر قلیائیت فنل فتالئین تا متیل اورانژ = قلیائیت کربنات

قلیائیت کربنات - قلیائیت تام = قلیائیت هیدر وکسید

۴- کربنات و بیکربنات : نمونه حاوی قلیائیت کربنات و بیکربنات دارای pH بالاتر از ۸/۳ بوده و تیتراسیون تا پایان عمل فنل فتالئین نمایانگر نصف قلیائیت کربنات است و قلیائیت کربنات بدین صورت محاسبه می شود :

دو برابر فنل فتالئین = قلیائیت کربنات

قلیائیت کربنات - قلیائیت تام = قلیائیت بیکربنات

۵- بیکربنات : نمونه حاوی فقط بی کربنات دارای pH ۸/۳ یا کمتر است. در این صورت قلیائیت بی کربنات برابر با قلیائیت تام است .
در جدول صفحه بعد روابط قلیائیت آب با یکدیگر نشان داده شده است.

نتایج تیتراسیون	قلیائیت هیدروکسید	قلیائیت کربنات	قلیائیت بیکربنات
$P=0$.	.	T
$P < 1/2 T$.	$2p$	$T - 2p$
$P = 1/2 T$.	$2p$.
$P > 1/2 T$	$2p - T$	$2(T-P)$.
$P = T$	T	.	.

معرفیهای لازم :

محلول معرف فنل فتالین : برای تهیه آن ۰/۵ گرم فنل فتالین را در ۵۰ سی سی الکل اتیلیک ۹۵٪ حل کرده و به آن ۵۰ سی سی آب مقطر اضافه کنید . قطره قطره سود N ۰/۰۱ به آن اضافه کنید تا رنگ صورتی کم رنگی ظاهر گردد.

- محلول معرف متیل اورانژ : ۰/۰۵ gr متیل اورانژ خالص را در ۱۰۰ سی سی آب مقطر حل کنید.

- محلول استاندارد N ۰/۰۲ اسید سولفوریک یا اسید کلریدریک

روش کار :

- قلیائیت فنل فتالین

۵۰ سی سی از نمونه را در یک ارلن مایر ۲۵۰ سی سی بریزید . دو قطره معرف فنل فتالین به آن اضافه کنید در صورت وجود کربناتها و هیدروکسیدها رنگ محلول صورتی میشود . توسط بورت محلول اسید سولفوریک یا اسید کلریدریک N ۰/۰۲ را تا از بین رفتن رنگ صورتی اضافه کنید و میلی لیتر مصرفی اسید تیتراکننده را یادداشت کنید .

محاسبه :

$$\text{قلیائیت فنل فتالین بر حسب میلی گرم در لیتر کربنات کلسیم} = \frac{A \times N \times 5000}{\text{Volume of sample (mL)}}$$

A = میلی لیتر مصرفی اسید

N = نرمالیتته اسید

- قلیائیت تام

به همان نمونه قبلی که در آن قلیائیت فنل فتالئین اندازه گرفته شد ، دو قطره معرف متیل اورانژ اضافه کنید .
توسط بورت محلول اسید سولفوریک یا اسید کلریدریک ۰/۰۲ N را تا ایجاد رنگ نارنجی متمایل به قرمز ضمن
تکان دادن ظرف اضافه کرده و حجم اسید مصرف شده را در این مورد یادداشت کنید .

محاسبه :

$$\text{قلیائیت تام بر حسب میلی گرم در لیتر کربنات کلسیم} = \frac{B \times N \times 5000}{\text{Volume of sample (mL)}}$$

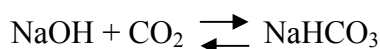
$$\begin{aligned} B &= \text{حجم کل اسید مصرف شده در مورد فنل فتالئین و متیل اورانژ} \\ &= N \\ &= \text{نرمالیت اسید} \end{aligned}$$

* تذکر: در صورتی که با اضافه کردن فنل فتالئین به آب مورد آزمایش تغییری حاصل نشد مستقیماً
اندازه گیری قلیائیت را روی ۵۰ سی سی آب مورد آزمایش در مجاورت متیل اورانژ انجام دهید

اندازه گیری دی اکسید کربن آزاد (CO₂)

مقدمه :

آب های سطحی معمولاً حاوی کمتر از ۱۰ میلیگرم در لیتر دی اکسید کربن آزاد می باشد . در صورتی که بعضی از آب های زیر زمینی ممکن است حاوی مقدار بیشتری دی اکسید کربن باشند . دی اکسید کربن موجود در آب ممکن است بطور قابل ملاحظه ای باعث ایجاد خاصیت خوردگی در آب شود .
دی اکسید کربن آزاد با کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم واکنش داده و بیکربنات سدیم تولید می کند.



پایان واکنش توسط ایجاد رنگ صورتی معرف فنل فتالین در pH حدود ۸/۳ مشخص میگردد . محلول ۰/۰۱ نرمال بیکربنات سدیم که حاوی مقدار معینی معرف فنل فتالین است رنگ مناسبی برای تشخیص نقطه پایانی ایجاد می کند. کاتیون ها و آنیونهای که تعادل دی اکسید کربن - کربنات را بهم میزنند در اندازه گیری دی اکسید کربن ایجاد خطا کرده بطوریکه یونهای فلزی که در محلول قلیائی رسوب میکنند مانند Cu , Cr , Fe , Al نتایج را بالا برده و ایجاد خطای مثبت نیز می کنند. خطای مثبت نیز توسط باز های ضعیف مانند آمونیاک یا آمین ها و نمک اسید های ضعیف و باز های قوی ایجاد می شود. خطای منفی ممکن است بعلت زیاد بودن مواد جامد حل شده (مانند آب دریا) و یا افزایش مقدار اضافی معرف ایجاد شود.

معرفهای لازم :

- محلول پتاسیم هیدروژن فتالات ۰/۰۵ N : ۲۰-۱۵ گرم از استاندارد اولیه KHC₈H₄O₄ را در ۱۲۰ درجه سانتیگراد بمدت ۲ ساعت خشک کرده و پس از سرد کردن در دسیکاتور مقدار ۱۰±۰/۵ گرم آنرا در یک بالن ژوژه یک لیتری به حجم برسانید .

- محلول استاندارد سدیم هیدروکسید ۰/۰۲ N : ۰/۸ گرم سدیم هیدروکسید را در یک بالن ژوژه یک لیتری به حجم رسانده و سپس آنرا با محلول استاندارد پتاسیم هیدروژن فتالات استاندارد کنید .

- فنل فتالین : ۰/۵ گرم از پودر فنل فتالین را در ۵۰ سی سی الکل اتیلیک ۹۵٪ حل کرده و حجم آنرا با آب مقطر به ۱۰۰ میلی لیتر برسانید . قطره قطره محلول سود ۰/۰۲ N به آن اضافه کرده تا رنگ صورتی پوست پیازی ظاهر گردد .

روش کار :

به ۱۰۰ میلی لیتر از آبی که تازه نمونه برداری شده حدود ۵ قطره معرف فنل فتالین اضافه کنید . چنانچه رنگ نمونه صورتی شد دی اکسید کربن آزاد وجود ندارد و اگر محلول بی رنگ باقی ماند آنرا فوراً با محلول سود N ۰/۰۲ تیترا کرده تا رنگ صورتی پوست پیازی ظاهر گردد .

محاسبه: با توجه به فرمول واکنش مقدار CO₂ نمونه را برحسب میلی گرم در لیتر از فرمول زیر محاسبه نمائید:

$$\text{mg CO}_2 / \text{L} = \frac{A \times N \times 44000}{\text{نمونه ml}}$$

A = میلی لیتر تیترا کننده

N = نرمالیت سود

دقت و حساسیت روش :

میزان حساسیت کربن دی اکسید اندازه گیری شده بوسیله روش تیتراسیون برابر $\pm 10\%$ غلظت CO₂ نمونه معلوم می باشد . روش های دیگری که برای اندازه گیری CO₂ آزاد بکار می روند عبارتند از:

۱- تعیین دی اکسید کربن آزاد و سه فرم از قلیائیت به وسیله نمودار . میزان دقت و حساسیت در این روش برابر ۱٪ مقدار CO₂ اندازه گیری شده می باشد .

۲- اندازه گیری کربن دی اکسید و اشکال قلیائیت از روی محاسبه وقتیکه قلیائیت آب مربوط به هیدروکسید ، کربنات و بیکربنات باشد و مواد جامد حل شده بیش از ۵۰۰ میلی گرم در لیتر نباشد ، اشکال قلیائیت و CO₂ آزاد را می توان از روی pH نمونه و قلیائیت کل محاسبه نمود ، میزان دقت این روش بستگی به دقت و حساسیت هریک از پارامتر های ذکر شده دارد .

اندازه گیری کلر باقیمانده (Cl₂)

مقدمه:

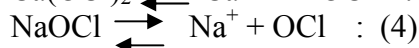
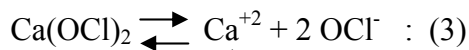
هدف اصلی کلرزنی منابع آب آشامیدنی جلوگیری از انتشار بیماری‌های عفونی و انگلی است که از طریق آب‌انتقال می‌یابد. کلر به صورت آزاد یا هیپوکلریت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. کلر بعنوان یک اکسیدکننده قوی عمل می‌نماید. کلر با آب ترکیب شده و اسید هیپوکلرو و اسید کلریدریک ایجاد می‌کند.



در محلول‌های رقیق و در pH های بالاتر از ۴ واکنش فوق بیشتر بطرف راست متمایل گردیده و مقدار بسیار کمی Cl₂ در چنین محلولی باقی می‌ماند. اسید هیپوکلرو اسیدی ضعیف بوده و به مقدار بسیار کمی در pH کمتر از ۶ تجزیه می‌گردد.



مقدار نسبی HOCl و OCl⁻ در محلول تابعی از pH می‌باشد. هیپوکلریت‌های مورد استفاده در عمل کلرزنی آب بطور وسیع بصورت هیپوکلریت کلسیم بکار می‌روند. هنگامی که چنین ترکیباتی در آب حل شوند، یونیزه شده و یون هیپوکلریت تولید می‌کنند.



طبق رابطه (۲) یون OCl⁻ با یون‌های هیدروژن در تعادل خواهد بود. بنابراین میتوان نتیجه گرفت که بدون توجه به اینکه کلر یا هیپوکلریت به آب اضافه شده باشد یک چنین حالت تعادلی بوجود می‌آید. اختلاف مهم در اثر pH و تأثیر آن بر روی OCl⁻ و HOCl که در تعادل است خواهد بود. کلر pH آب را پائین می‌آورد در حالیکه هیپوکلریت pH آب را بالا می‌برد.

کلر، اسید هیپوکلرو و یون هیپوکلریت همگی بعنوان کلر باقیمانده آزاد در نظر گرفته میشوند. و کلرآمین‌ها را کلر باقیمانده بصورت ترکیب می‌نامند. تحقیقات نشان داده است که کلر باقیمانده آزاد در pH پائین‌تر که شرط مناسب برای تشکیل HOCl نسبت به OCl⁻ است برای ضد عفونی بیشتر مؤثر خواهد بود. همچنین تحقیقات نشان داده است که برای ضد عفونی مؤثر در یک مدت معین مقدار بیشتری کلر باقیمانده بصورت ترکیب نسبت به کلر باقیمانده آزاد لازم است. لذا دانستن غلظت نوع کلر باقیمانده عمل کننده مهم می‌باشد.

جدول ارتباط کلر آزاد و کلر ترکیبی

کلر آزاد

کلر ترکیبی

یون هیپو کلریت
یون هیپو کلریت و اسید هیپوکلرو
یون هیپو کلریت و اسید هیپو کلرو
اسید کلرئیدریک و اسید هیپو کلرو
اسید هیپوکلرو

منو کلرآمین
منو کلر آمین و دی کلر آمین
دی کلر آمین
تری کلر و رازت (تری کلر آمین)



اثر pH بر کلر باقیمانده ترکیبی و آزاد

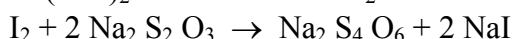
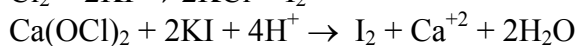
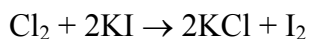
انتخاب روش اندازه گیری :

روش اورتوتولیدین بعلت حساسیت و دقت کم از سال ۱۹۷۸ به بعد به دو دلیل کمتر مورد استفاده قرار گرفته است یکی به علت سمیت ماده و یکی هم به علت عوامل مداخله گر هر چند سهولت کار برد این روش هنوز هم مورد نظر می باشد . روش کریستال ویولت L . C . V نیز به علت مشکلات عملی از سال ۱۹۸۵ کمتر مورد نظر قرار گرفته است. بطور کلی روش یدومتری - روش تیتراسیون یدومتری با استفاده از الکتروآمیرومتری و روش D. P. D از جمله روشهای آنالیزی هستند که امروزه از نظر آزمایشگاهی بدانها عمل می شوند. در زیر روش یدومتری شرح داده می شود .

اساس روش اندازه گیری :

کلیه روشهای اندازه گیری کلر باقیمانده مربوط به قدرت اکسید کنندگی آن می باشد. بنابراین هر عامل اکسید کننده ای که در نمونه موجود باشد ممکن است ایجاد مزاحمت نماید . منگنز با ظرفیت بیش از ۲ و نیتريت ها معمولی ترین تداخل کننده ها می باشند . تیتراسیون در pH خنثی باعث کاهش تداخل آهن فریک و نیتريت ها می شود . تیتراسیون در محیط اسیدی مناسب تر است زیرا بعضی از فرمهای کلر باقیمانده بصورت ترکیب در pH خنثی عمل نمی کنند . برای اسیدی کردن از اسید استیک استفاده می کنند . معمولی ترین روش اندازه گیری کلر باقیمانده (بصورت آزاد و ترکیب) روش یدومتری است . در این روش کلر بعنوان یک اکسیدکننده یون یدید را اکسید کرده و تولید ید می کنند .

سپس ید حاصل توسط تیوسولفات سدیم تیترو می گردد . چسب نشاسته معرف مناسب برای تشخیص نقطه پایانی می باشد . این معرف باید تولید رنگ آبی کرده و خاتمه عمل تیتراسیون با از بین رفتن رنگ آبی مشخص می گردد .



معرفهای لازم :

- اسید استیک غلیظ
- کریستال پتاسیم یدید
- محلول استاندارد سدیم تیوسولفات N ۰/۰۱ : مقدار ۲/۵ گرم از $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ را در یک لیتر آب مقطر جوشیده و سرد شده حل کنید. و برای به حداقل رساندن تجزیه میکروبی چند میلی لیتر کلروفورم به آن بیافزایید . این محلول را بعد از دو هفته در مقابل بیکرمات پتاسیم یا بی یدات پتاسیم N ۰/۰۱ استاندارد کنید (نگهداری این محلول بمدت دو هفته به منظور اکسید شدن بی سولفیت احتمالی است که همراه با نمونه اولیه بوده است) این محلول بایستی روزانه در مقابل استاندارد اولیه N ۰/۰۱ استاندارد گردد.
- معرف چسب نشاسته

روش کار:

حجمی از نمونه بایستی مورد آزمایش قرار گیرد که بیشتر از ۲۰ میلی لیتر تیوسولفات N ۰/۰۱ مصرف نکند . برای تعیین کلر باقیمانده در حد ۱ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر ۵۰۰ سی سی از نمونه مورد نیاز بوده و برای بیشتر از ۱۰ میلی گرم در لیتر حجم کمتری از نمونه مورد نیاز می باشد .

۲۵۰ میلی لیتر از نمونه را در یک ارلن مایر ۵۰۰ میلی لیتر ریخته به آن ۵ میلی لیتر اسید استیک اضافه کنید تا pH آن به ۳-۴ برسد . سپس مقدار یک گرم پتاسیم یدید به آن افزوده و پس از بهم زدن تیوسولفات N ۰/۰۱ تا تشکیل رنگ زرد کم رنگ تیترا کرده آنگاه ۱ میلی لیتر معرف چسب نشاسته به آن افزوده و تیتراسیون را تا بیرنگ شدن محلول ادامه دهید . این آزمایش را نیز برای ۲۵۰ میلی لیتر از آب مقطر بعنوان شاهد انجام دهید . مقدر کلر باقیمانده را با توجه به فرمول واکنش بر حسب $mg\ Cl_2/L$ محاسبه کنید .

اندازه گیری درصد کلر فعال در هیپوکلریت ها :

مقدار معینی از ترکیب کلر دار را انتخاب کرده و در یک هاون بریزید . به آن مقداری آب مقطر افزوده و به آرامی ضمن سائیدن کم کم آب مقطر به آن اضافه کنید . حاصل را بیک بالن ژوژه یک لیتری وارد کرده و با آب مقطر هاون راشستشو داده و به بالن ژوژه اضافه کنید . محلول را به حجم رسانده و پس از آنکه خوب مخلوط کردید مدتی ساکن بگذارید . مقدار معینی از مایع زلال روئی را برداشته و با روش فوق مقدار کلر فعال آن را بر حسب در صد Cl_2 در ترکیب کلر دار محاسبه کنید.

دقت و خطا :

۱- حداقل غلظت قابل اندازه گیری در این روش $mg\ Cl_2/L$ ۰/۰۴ می باشد به شرطی که آزمایش با محلول N ۰/۰۱ هیپوسولفیت سدیم و بر روی CC ۱۰۰۰ نمونه انجام گیرد غلظت های کمتر از ۱ میلی گرم در لیتر با معرف چسب نشاسته دقت قابل قبولی را ارائه نمی دهد برای غلظت های کمتر بهتر است از روش های آمپرومتریک استفاده گردد .

۲- برای اندازه گیری سریع کلر در محل های نمونه برداری آب ترجیح اده میشود که از روش $D. P. D$ استفاده نمایند. در این روش از کیت های آزمایشگاهی با استفاده از قرص یا محلول یا پودر معرف واکنش بصورت رنگ سنجی انجام می گیرد . روش مزبور بر روش ارتوتالیدین ترجیح داده می شود .

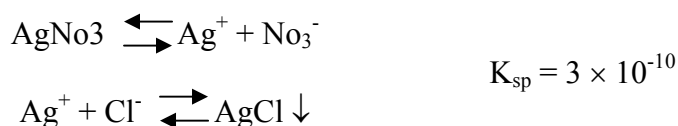
اندازه گیری یون کلرور آب (Cl⁻)

مقدمه :

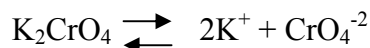
کلرور ها در کلیه آب های طبیعی با غلظت های مختلف یافت میشوند . مقدار کلرور های آب معمولا با افزایش مواد معدنی آب افزایش می یابند . آب هائی که از مناطق کوهستانی سرچشمه می گیرند معمولا پ دارای کلرور نسبتا کمی میباشند . در حالیکه آب رودخانه ها و آب های زیر زمینی حاوی مقدار قابل ملاحظه ای از کلرور میباشند . مواد دفعی انسان بخصوص ادرار حاوی مقدار زیادی کلرور است که از طریق آب و مواد غذایی وارد بدن میشود . این مقدار بطور متوسط حدود ۶ گرم در روز برای هر شخص میباشد . غلظت زیاد کلرور ها در آب اثر خوردگی داشته بخصوص اگر آب قلیائیت پائین داشته باشد . مقدار کلرور در آبهای طبیعی فاکتور مهمی در تعیین منبع آب مناسب برای مصارف انسانی میباشد . در مناطقی که از آب های شور برای مصارف شهری استفاده میگردد مقدار کلرور در انتخاب نوع دستگاه های نمک زدائی بکار میرود . کلرور ها به مقدار کم در آب آشامیدنی ضرری ندارند و در غلظت بالاتر از ۲۵۰ میلیگرم در لیتر مزه شوری به آب می دهند که مطلوب نمی باشد . سازمان بهداشت جهانی حداکثر غلظت کلرور در آب آشامیدنی را ۲۰۰ میلی گرم در لیتر و حداکثر مجاز آنرا ۶۰۰ میلیگرم در لیتر بر حسب Cl⁻ تعیین نموده است .

اساس روش اندازه گیری :

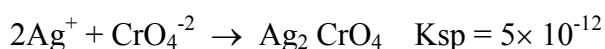
ساده ترین و معمولی ترین روش تعیین کلرور آب روش مور (Mohr) است که در آن از نیترات نقره بعنوان تیتراکننده و از کرومات پتاسیم بعنوان اندیکاتور استفاده میشود . محلول نیترات نقره توسط کلرور سدیم استاندارد کنترل میگردد . در اثر تیتراسیون یون کلرور بصورت کلرور نقره سفید رنگ ته نشین میگردد :



پایان عمل تیتراسیون بدون یک اندیکاتور که مقدار اضافی Ag^+ را در محیط نشان دهد امکان پذیر نیست . اندیکاتوری که برای این منظور بکار میرود . کرومات پتاسیم است که یون کرومات ایجاد میکند .



با انجام تیتراسیون غلظت یون کلرور به سمت نقطه پایانی کاهش می یابد و در نقطه پایانی اضافه یون نقره با کرومات ایجاد رسوب قرمز آجری نموده که خاتمه تیتراسیون را نشان میدهد .



در این صورت واضح است که تمام کلرور ها رسوب نموده اند. از آنجائی که یون اضافی Ag^+ برای تشکیل Ag_2CrO_4 لازم است خطای اندیکاتور با نمونه شاهد بایستی تعیین شده و از مقدار کل تیتراسیون کم شود. برای بدست آوردن نتایج دقیق تر بایستی نکات زیر را مورد توجه قرار داد :

۱- بایستی pH نمونه بین ۷ تا ۱۰ باشد زیرا در pH بالاتر Ag بصورت AgOH رسوب کرده و در pH پائین تر کرومات به بیکرومات تبدیل میگردد.

۲- مقدار معینی از اندیکاتور بایستی به محلول اضافه نمود تا غلظت معینی از CrO_4^{2-} تهیه گردد. در غیر این صورت رسوب Ag_2CrO_4 ممکن است زودتر یا دیرتر تشکیل شود.

۳- اگر در آب نمونه سولفورو، سولفیت، تیو سولفات وجود داشته باشد یک میلی لیتر آب اکسیژنه اضافه کرده و پس از یک دقیقه آزمایش را انجام دهید.

عوامل تداخل کننده در آزمایش :

مقادیر ترکیباتی که بطور معمول در آب آشامیدنی وجود دارند در این آزمایش تداخل چندانی ایجاد نمی نمایند. ترکیباتی نظیر برم، ید، سیانور، باغلظت معادل کلرور به مقدار کلرور اندازه گیری شده افزوده می گردند. سولفید، تیوسولفات و سولفیت بعنوان عوامل تداخل کننده بهتر است که با اکسید اسیون بوسیله آب اکسیژنه از آب خارج شوند. ارتوفسفاتها در غلظت بیش از ۲۵ میلی گرم در لیتر با ایجاد رسوب فسفات نقره مزاحمت ایجاد می نمایند. آهن در غلظت بیش از ۱۰ میلی گرم در لیتر در نقطه پایانی ایجاد می نماید.

معرفهای لازم :

- محلول اندیکاتور کرومات پتاسیم : مقدار ۵ گرم کرومات پتاسیم را در کمی آب مقطر حل کنید. به آن محلول نیترا نقره تا تشکیل کمی از رسوب قرمز رنگ اضافه کنید و آن را برای مدت ۱۲ ساعت در جائی ساکن بگذارید. سپس آن را صاف کرده و محلول صاف شده را با آب مقطر به ۱۰۰ سی سی برسانید.

- محلول استاندارد نیترا نقره $0.0141 N$: مقدار $2/395$ گرم از $AgNO_3$ را در آب مقطر حل کرده و حجم آنرا به ۱۰۰۰ میلی لیتر برسانید. محلول حاصل را با محلول کلرید سدیم $0.0141 N$ استاندارد کرده و در بطری قهوه ای رنگ نگهداری کنید. (۱ میلی لیتر محلول $0.0141 N$ نیترا نقره معادل $0/5$ میلی گرم یون Cl^- است)

- سوسپانسیون هیدروکسید آلومینیم، سود نرمال، اسیدسولفوریک نرمال.

- محلول استاندارد کلرور سدیم $0.0141 N$ نرمال : مقدار $824/1$ میلی گرم از $NaCl$ خالص (که در ۱۴۰ درجه سانتیگراد خشک شده است) را در آب مقطر فاقد کلرور حل کرده و حجم آن را به ۱۰۰۰ CC برسانید.

روش کار :

PH نمونه را کنترل کرده و چنانچه بین ۱۰-۷ نبود با اسید سولفوریک یا محلول سود آنرا اصلاح کنید. دو ارلن مایر ۲۵۰ سی سی برداشته به یکی ۱۰۰ سی سی از آب مورد آزمایش و به دیگری همان مقدار آب مقطر اضافه نمائید. در صورتی که محلول رنگی و یا کدر بود ۳ سی سی محلول سوسپانسیون $Al(OH)_3$ به آن اضافه کرده تا ته نشین شود. سپس آنرا صاف کرده و کاغذ صافی را با آب مقطر بشوئید. به هریک از نمونه های آب مورد

دقت و خطا :

یک نمونه سنتزی حاوی ۲۴ میلی گرم یون کلرور ، ۱۰۸ میلی گرم کلسیم ، ۸۲ میلی گرم منیزیم ، ۳/۱ میلی گرم پتاسیم ، ۱۹/۹ میلی گرم سدیم ، ۱/۱ میلی گرم یون نیترات (برحسب ازت) ، ۰/۲۵ میلی گرم نیتريت (برحسب ازت) ، ۲۵۹ میلی گرم یون سولفات ، ۴۲/۵ میلی گرم قلیائیت کل در یک لیتر آب که در ۴۱ آزمایشگاه با این روش مورد آزمایش قرار گرفته است دارای انحراف استاندارد نسبی % ۴/۲ و خطای نسبی % ۱/۷ بوده است .

سایر روش هایی که برای سنجش مقدار یون کلرور در آب بکار گرفته می شوند عبارتند از:

- روش نیترات جیوه ؛ انحراف استاندارد نسبی % ۳/۳ و خطای نسبی % ۲/۹
- روش پتانسیومتری ؛ دقت این روش در غیاب مواد مزاحم % ۲/۵ و در حضور مواد مزاحم پس از تصفیه اولیه بادقت % ۵ می باشد.
- روش اندازه گیری دستگاهی با استفاده از فری سیانور .

اندازه گیری pH

مقدمه :

عبارت pH برای بیان شدت اسیدی و یا بازی بودن یک محلول مورد استفاده قرار می گیرد. این عبارت نشان دهنده غلظت یون هیدروژن $[H^+]$ در یک محلول میباشد. در آب رسانی pH فاکتور مهمی میباشد که در عملیاتی نظیر انعقادشیمیائی، گندزدائی، سبک کردن آب و کنترل خوردگی بایستی مورد توجه قرار گیرد. در تصفیه بیولوژیکی فاضلاب کنترل pH در ناحیه ای که مناسب فعالیت میکرو ارگانیسم ها میباشد بسیار مهم است.

تعادل دیسوسیاسیون آب طبق معادله زیر بیان میشود :



دیسوسیاسیون آب بسیار ضعیف بوده بطوریکه ثابت تعادل واکنش فوق برابر $3/24 \times 10^{-18}$ میباشد.

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} = 3.24 \times 10^{-18}$$

با توجه به اینکه غلظت آب بی نهایت زیاد بوده و

به مقدار ناچیزی یونیزه میگردد میتوان آنرا ثابت در نظر گرفت بنابراین خواهیم داشت :

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55.5 \text{ mol/L}$$

باتوجه به دانسیته آب که ۱ است :

$$[H_3O^+][OH^-] = (55/52)^2 \times 3/24 \times 10^{-18} = 10^{-14} = Kw$$

این مقدار (10^{-14}) به عنوان ثابت یونیزاسیون آب (Kw) شناخته شده است. بدیهی است در آب خالص غلظت $[H_3O^+]$ برابر با $[OH^-]$ بوده و برابر با 10^{-7} میباشد. بنابراین هنگامیکه یک اسید به آب اضافه میگردد در آب یونیزه شده و غلظت یون هیدروژن زیاد می گردد. در نتیجه با توجه به ثابت بودن Kw بایستی غلظت یون هیدروکسیل کاهش پیدا کند. برای مثال اگر اسید اضافه شده غلظت $[H^+]$ را به 10^{-1} افزایش دهد غلظت $[OH^-]$ بایستی به 10^{-13} کاهش پیدا کند :

$$10^{-1} \times 10^{-13} = 10^{-14}$$

بیان غلظت یون هیدروژن بر حسب مولار به علت اینکه بسیار کوچک است مشکل میباشد، Sorenson در سال ۱۹۰۹ پیشنهاد کرد که بجای این غلظت ها از منهای لگاریتم آنها استفاده شود و آنرا pH نامید.

$$pH = -\log [H^+] \quad pH = \text{Log} \frac{1}{[H^+]}$$

با توجه به رابطه فوق وقتی pH کاهش پیدا کند حالت اسیدی افزایش پیدا کرده و با افزایش pH حالت قلیائی افزایش می یابد .

اساس روش اندازه گیری :

اندازه گیری pH به دو روش الکتریکی و رنگ سنجی می باشد . در روش الکتریکی از الکتروود هیدروژن استفاده می شود . استفاده از الکتروود هیدروژن مشکل می باشد بخصوص اگر محلول حاوی موادی باشد که بر روی الکتروود پلاتین جذب شوند . امروزه بجای الکتروود هیدروژن از الکتروود شیشه استفاده میشود. این الکتروود پتانسیل ایجاد شده توسط یون های هیدروژن را بدون این که سایر یون ها دخالتی ایجاد کنند اندازه گیری می کند. در روش رنگ سنجی از شناساگر ها استفاده میشود. این شناساگر ها توسط الکتروود هیدروژن برای تعیین رنگ مشخص آنها در pH های مختلف کالیبره میگرددند. بنابراین با استفاده از یک شناساگر انتخابی که تغییر رنگ مشخصی در ناحیه pH بخصوصی دارد میتوان pH یک محلول را بطور نسبتاً دقیق تعیین نمود .

در جدول زیر انواع شناساگرها همراه با خصوصیات هر یک نشان داده شده است .

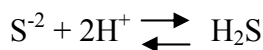
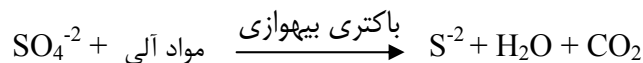
ناحیه pH	تغییر رنگ		شناساگر
	بازی	اسیدی	
۰-۲	بنفش	زرد	متیل ویولت
۰-۱/۸	آبی متمایل به سبز	زرد	مالاشیت گرین (اسیدی)
۱/۲-۲/۸		زرد	تیمول بلو (اسیدی)
۳/۱-۴/۶	زرد مایل به نارنجی	قرمز	متیل اورانژ
۳/۸-۵/۴	آبی	زرد	برموکرزول گرین
۴/۴-۶/۲	زرد	قرمز	متیل رد
۴/۵-۸/۳	آبی	قرمز	لیتموس قرمز
۶-۷/۶	آبی	زرد	برموتیمول بلو
۶/۸-۸/۴	قرمز	زرد	فنل رد زرد
۸-۹/۶	آبی	زرد	تیمول بلو
۸/۲-۹/۸	قرمز	بیرنگ	فنل فتالئین بیرنگ
۹/۳-۱۰/۵	آبی	بیرنگ	تیمول فتالئین بیرنگ
۱۰/۱-۱۱/۱	یاسی	زرد	آلیزارین بلو زرد
۱۱/۴-۱۳	بیرنگ	سبز	مالاشیت گرین (قلیائی)

اندازه گیری یون سولفات در آب به روش کدورت سنجی

مقدمه :

یون سولفات یکی از یون های اصلی موجود در آبهای طبیعی است و چنانچه به مقدار زیاد در آبهای آشامیدنی وجود داشته باشد ایجاد ناراحتیهای گوارشی میکند. سولفات ها هم در مصارف عمومی و هم در مصارف صنعتی مهم بوده و از نظر تشکیل جرم در بویلرها و شوفاژها اهمیت دارند. سولفات کلسیم یکی از نمکهای فراوان کلسیم است، حلالیت این نمک بر خلاف سایر نمک ها در اثر افزایش درجه حرارت کم شده و در اثر جوشاندن آب مقداری از آن ته نشین می گردد.

سولفاتها از نظر ایجاد خوردگی لوله های فاضلاب مورد توجه میباشند. ایجاد بو و خوردگی به علت احیای سولفاتها به سولفید هیدروژن است که در شرایط بیهوایی بصورت زیر انجام می گیرد :



در صورت عدم وجود اکسیژن نیتراستها و سولفاتها بعنوان منبع اصلی اکسیژن برای انجام اکسیداسیون بیولوژیکی توسط باکتریهای بیهوایی، مورد استفاده قرار می گیرد. حداکثر غلظت مطلوب سولفات ۲۵۰ میلیگرم در لیتر و حداکثر مجاز آن ۴۰۰ میلی گرم در لیتر بر حسب یون SO_4^{-2} می باشد.

اساس روش اندازه گیری :

یون سولفات در محیط اسیدی با کلرور باریم ایجاد رسوب نامحلول سولفات باریم کرده که باعث کدر شدن آب میشود. میزان این کدورت را با استفاده از روش کدورت سنجی میتوان اندازه گرفت. کدورت را میتوان با استفاده از خاصیت نوری بیان نمود. زیرا مواد بوجود آورنده کدورت باعث جذب یا متفرق شدن نور میشود. اندازه گیری کدورت ممکن است بطریقه اندازه گیری اثر کدورت روی عبور نور باشد که این روش Turbidimetry نام دارد. در این روش میزان نور اندازه گیری شده بطوری که هر چه کدورت آب بیشتر باشد میزان عبور نور کمتر می باشد. حداقل غلظت قابل سنجش در این روش تقریباً یک میلی گرم در لیتر یون سولفات می باشد.

دستگاهها :

- اسپکترو فتومتر

معرفه های لازم :

- محلول بافر A : مقدار ۳۰ گرم کلرور منیزیم ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ۵ گرم سدیم استات ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) و یک گرم نترات پتاسیم (KNO_3) و ۲۰ میلی لیتر اسید استیک ۹۹٪ رادر ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و حجم آنرا به یک لیتر برسانید.

- محلول بافر B : این محلول موقعی لازم خواهد بود که غلظت یون سولفات کمتر از ۱۰ میلیگرم در لیتر باشد (مقدار ۳۰ گرم کلرور منیزیم ، ۵ گرم استات سدیم ، ۱ گرم نیترات پتاسیم و ۰/۱۱۱ گرم سولفات سدیم و ۲۰ میلی لیتر اسیداستیک ۹۹٪ را در ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل نموده و حجم آنرا به یک لیتر برسانید .
- کلرور باریم خشک
- محلول استاندارد سولفات : مقدار ۱/۴۷۹ گرم سولفات سدیم بدون آب را در آب مقطر حل کرده و حجم آنرا به یک لیتر برسانید . (۱ میلی لیتر از این محلول برابر با ۱ میلیگرم یون سولفات می باشد) .

روش کار :

۱۰۰ میلی لیتر از نمونه مورد آزمایش و یا نسبت مناسبی از آنرا انتخاب کرده و در یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتر بریزید، ۲۰ میلی لیتر محلول بافر به آن افزوده و توسط همزن الکتریکی آنرا مخلوط کنید . در حین بهم زدن یک قاشق کریستال کلرور باریم به آن افزوده و دقیقاً به مدت یک دقیقه با سرعت ثابت بهم بزنید . پس از پایان مدت زمان بهم زدن مقداری از محلول را وارد سل دستگاه اسپکتروفتومتری کرده و در طول موج ۴۲۰ nm مقدار جذب و یا درصد عبور نور T٪ را پس از مدت حداکثر ۰/۵ ± ۵ دقیقه بخوانید .

* تذکرات :

- جذب نمونه شاهد (صفر میلی گرم در لیتر یون سولفات) بایستی از مقادیر بدست آمده کسر گردد .
- نمونه هائی که دارای رنگ و کدورت هستند را با انتخاب شاهدی که فاقد $BaCl_2$ باشد اصلاح مینمائیم .

دقت و حساسیت روش :

انحراف استاندارد ۰/۱۳ mg/L

ضریب تغییرات ۱/۷٪

روش های دیگر اندازه گیری سولفات عبارتند از :

انحراف نسبی ۷/۴٪

۱- روش گراویمتری با در نظر گرفتن باقیمانده :

خطای نسبی ۹/۱٪

۲- روش گراویمتری با خشک کردن باقیمانده

انحراف استاندارد ۰/۶۸ mg/L

۳- روش متیل تیمول بلو :

ضریب تغییرات ۴/۲٪

اندازه گیری سختی آب

مقدمه :

آب سخت عموماً به آبی گفته میشود که مقدار قابل ملاحظه‌ای صابون برای تولید کف لازم داشته و در لوله‌های آب گرم ، شوفاژها ، بویلرها، و سایر واحدهایی که در آنها آب گرم جریان دارد ایجاد جرم نماید . سختی آبها بطور قابل ملاحظه‌ای از مکانی به مکان دیگر متفاوت میباشد . عموماً آبهای سطحی سبکتر از آبهای زیرزمینی میباشدند . میزان سختی آبها بستگی به طبقات زیرزمینی دارد که آب در تماس با آنها میباشد (پس آبهایی که بطریقی وارد منابع سطحی می‌گردند باعث افزایش سختی آب می‌گردند) آبها معمولاً بسته به میزان سختی آنها به چهار گروه زیر طبقه‌بندی میشوند :

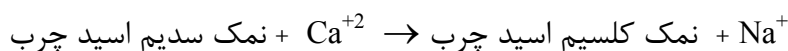
۱- آبهای ملایم یا سبک که میزان سختی آنها بین ۷۵-۰ میلی‌گرم در لیتر CaCO_3 میباشد .

۲- آبهایی با سختی متوسط که میزان سختی آنها بین ۷۵-۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر CaCO_3 میباشد .

۳- آبهای سخت که میزان سختی آنها بین ۱۵۰-۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر CaCO_3 میباشد .

۴- آبهای بسیار سخت که میزان سختی آنها بیش از ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر CaCO_3 میباشد .

کاتیونهای فلزات دو ظرفیتی عامل اصلی سختی آب میباشدند . چنین یونهایی با صابون واکنش داده و ایجاد رسوب می‌نمایند و همچنین با آنیونهای موجود در آب تشکیل جرم میدهند . مهمترین کاتیونهای دو ظرفیتی که باعث ایجاد سختی در آب می‌شوند عبارتند از : کلسیم، منیزیم، استرانسیم، آهن فرو و منگنز، این کاتیونها مانع کف کردن صابون شده و از قدرت پاک‌کنندگی صابون میکاهند.



سختی آب بعلت تماس آب با خاک یا سنگها و انحلال آنها در آب میباشد . بطور کلی آبهای سخت بیشتر در مناطقی وجود دارند که سطح و ضخامت اراضی زیاد و حاوی ترکیبات سنگ آهک باشند و برعکس آبهای سبک در مناطقی که سطح و ضخامت اراضی کم و ترکیبات آهکی بسیار کم دارند یافت می‌شود . حداکثر غلظت مطلوب سختی 500 mg/L کربنات کلسیم می‌باشد . واحد سختی در کشورهای مختلف متفاوت میباشد .

واحد سختی در آمریکا : یک درجه سختی آمریکایی معادل با سختی یک میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم میباشد .

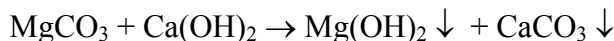
واحد سختی در فرانسه : یک درجه سختی فرانسوی معادل با ده میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم میباشد .

واحد سختی آلمان : یک درجه سختی آلمانی معادل با سختی ده میلی‌گرم در لیتر اکسید کلسیم میباشد .

انواع سختی

علاوه بر سختی کل که معمولاً مربوط به کلیه املاح کلسیم و منیزیم میباشد انواع دیگر سختی نیز وجود دارد . سختی‌ها را به دو طریق دسته‌بندی می‌کنند :

۱- سختی مربوط به یونهای فلزی که شامل سختی منیزیم و کلسیم میباشد . در بعضی از بررسی‌ها دانستن مقدار سختی کلسیم و منیزیم لازم است . برای مثال برای محاسبه میزان آهک مورد نیاز در تصفیه شیمیایی بوسیله



۲- سختی مربوط به آنیونهایی که همراه یونهای فلزی میباشند :

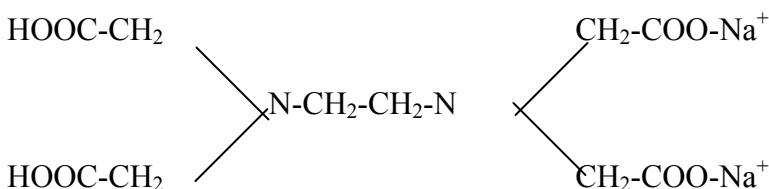
الف) سختی موقت : که مربوط به بیکربناتهای کلسیم و منیزیم میباشد زیرا در اثر حرارت تجزیه شده و بصورت کربنات کلسیم و منیزیم رسوب میکنند .



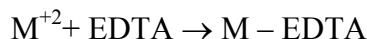
ب) سختی دائم : که مربوط به کلرور، سولفات، نیترات و دیگر املاح کلسیم و منیزیم میباشد که در اثر حرارت تجزیه نمی شوند .

اساس روش اندازه گیری :

یکی از روشهای تعیین سختی آب روش تیتريمتری با EDTA میباشد. در این روش از نمک دی سدیم اتیلن دی آمین تترا استیک اسید مخفف به EDTA بعنوان تیتراکننده استفاده می کنند .



این ترکیب با کاتیونهای فلزی ایجاد کمپلکس پایدار و محلول در آب می نماید .



یک مولکول گرم از EDTA با یک اتم گرم از هر یک از فلزات دو ظرفیتی (بدون در نظر گرفتن ظرفیت آن) ترکیب شده و کمپلکس پایداری تشکیل میدهد . برای تشخیص نقطه پایانی تیتراسیون از معرف اریوکروم بلاک T که دارای رنگ آبی است استفاده می شود . هنگامیکه مقدار جزئی از این معرف به یک نمونه آب سخت اضافه شود در pH= ۱۰ با کاتیونهای فلزی Ca^{+2} و Mg^{+2} ترکیب شده و یک کمپلکس قرمز رنگ ناپایداری تشکیل میدهد . با اضافه کردن EDTA این ترکیب با کاتیونهای فلزی تشکیل کمپلکس پایدارتری داده و در خاتمه عمل باعث شکسته شدن کمپلکس قرمز رنگ شده و معرف اریوکروم بلاک T را آزاد می نماید و در نتیجه رنگ آبی ظاهر شده پایان عمل تیتراسیون را نشان میدهد . در pH= ۱۲-۱۳ منیزیم بصورت Mg(OH)_2 رسوب کرده و با استفاده از معرف اریوکروم بلاک R با کلسیم تشکیل می دهد می توان مقدار سختی کلسیم را تعیین نمود .

بایستی توجه داشت که تغییر رنگ از قرمز به آبی کمی کند است بطوریکه در نزدیکی نقطه پایانی تیتراکننده باید کم کم اضافه شود. برای اجتناب از تیتراسیون کند در نزدیکی نقطه پایانی، میتوان محلولها را تا حدود ۶۰ C گرم نمود.

معرفهای لازم:

- محلول بافر آمونیوم: ۱۶/۹ گرم کلرور آمونیوم را در ۱۴۳ میلی لیتر آمونیاک غلیظ حل کرده و به آن ۱/۲۵ گرم نمک منیزیم EDTA افزوده و حجم مخلوط را با آب مقطر به ۲۵۰ میلی لیتر برسانید.
- سدیم هیدروکسید ۱ N
- معرف اریوکروم بلاک T: ۰/۵ گرم از اریوکروم بلاک T را با ۱۰۰ گرم کلرور سدیم بصورت پودر نرم درآورده و درشیشه‌های قهوه‌ای رنگ نگهداری کنید.
- معرف مورکسید: ۰/۲ گرم از معرف مورکسید را با ۱۰۰ گرم کلرورسدیم بصورت پودر نرم درآورده و درشیشه‌های قهوه‌ای رنگ نگهداری کنید.
- محلول استاندارد EDTA ۰/۰۱: ۳/۷۲۳ گرم از پودر خشک نمک سدیم خالص EDTA را در آب مقطر حل کرده و حجم آنرا به یک لیتر برسانید. این محلول بایستی در مقابل محلول استاندارد کلسیم استاندارد گردد.
- محلول استاندارد کلسیم: ۱/۰۰۰ گرم کربنات کلسیم خالص بدون آب را در یک ارلن مایر ۵۰۰ میلی لیتری ریخته و پس از قرار دادن یک قیف در دهانه ارلن کم کم اسیدکلرید ریک ۱+۱ اضافه کنید تا پودر کربنات کلسیم بطور کامل حل شود. سپس به آن ۲۰۰ سی سی آب مقطر اضافه کرده و چند دقیقه آنرا بجوشانید تا همه گاز کربنیک آن از محیط خارج گردد. آنرا سرد کرده و چند قطره متیلرد (معرف) به آن اضافه کنید و به محلول بر حسب نیاز اسیدکلریدریک ۱+۱ یا آمونیاک ۳ N اضافه کرده تا رنگ نارنجی متوسط ایجاد شود. محلول حاصل را به یک بالن ژوژه یک لیتری منتقل و با آب مقطر به حجم برسانید.

(هر یک میلی لیتر از این محلول معادل یک میلیگرم کربنات کلسیم است.)

روش کار:

- اندازه گیری سختی کل:

میلی لیتر ۲۵ میلی لیتر از نمونه را وارد یک ارلن ۲۵۰ سی سی کرده به آن ۲۵ سی سی آب مقطر، ۱ تا ۲ میلی لیتر محلول بافر آمونیوم (pH = ۱۰) اضافه کنید. مقدار مناسبی از معرف اریوکروم بلاک T به آن افزوده (رنگ محلول قرمز می شود) و آنرا با محلول استاندارد EDTA ضمن بهم زدن یا تکان دادن ارلن تا ایجاد رنگ آبی روشن تیترا کنید.

* تذکرات:

- تیتراسیون بایستی پس از اضافه کردن بافر در مدت کمتر از ۵ دقیقه انجام گیرد.

- نمونه را طوری رقیق کنید که مصرفی EDTA برای آن کمتر از ۱۵ سی سی باشد .
- آخرین قطرات EDTA بایستی به فاصله ۳ تا ۵ ثانیه اضافه گردد .
- برای اجتناب از تیتراسیون کند در نزدیکی نقطه پایانی، محلولها را تا حدود ۶۰ درجه سانتیگراد گرم کنید با توجه به واکنش انجام شده مقدار سختی کل را برحسب $\text{mg CaCO}_3 / \text{L}$ محاسبه کنید .

- اندازه گیری سختی کلسیم و منیزیم

۲۵ میلی لیتر از نمونه را وارد یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتر کرده و به آن ۲۵ آب میلی لیتر مقطر، ۲ میلی لیتر سود نرمال (۱۲-۱۳ pH) اضافه کنید . مقدار مناسبی از معرف مورکسید به آن اضافه کرده و آنرا با محلول استاندارد ضمن بهم زدن یا تکان دادن ارلن تیترا کنید (تغییر رنگ از صورتی به ارغوانی میباشد).

* تذکرات :

- بعلت استفاده از pH بالا تیتراسیون بعد از افزایش محلول بافر و معرف انجام گیرد .
- حجم نمونه را طوری انتخاب کنید که غلظت کلسیم در آن ۵ تا ۱۰ میلیگرم باشد. با توجه به واکنش انجام شده مقدار سختی کلسیم را بر حسب $\text{mg CaCO}_3 / \text{L}$ بدست آورید.

$$\text{سختی کلسیم} - \text{سختی کل} = \text{سختی منیزیم برحسب } \text{mg CaCO}_3 / \text{L}$$

- اندازه گیری سختی دائم و موقت

۲۵ CC میلی لیتر از نمونه را در یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری ریخته و آنرا حرارت داده تا حجم آن تقریباً نصف گردد، محلول را صاف کرده و به آن ۲۵ میلی لیتر آب مقطر، ۲ میلی لیتر بافر آمونیم (۱۰ pH) و مقداری شناساگر اریوکروم بلاک T اضافه کنید، سپس آنرا با محلول استاندارد EDTA تا ایجاد رنگ آبی تیترا کنید .

با توجه به واکنش انجام شده سختی دائم را برحسب $\text{mg CaCO}_3 / \text{L}$ بدست آورید .

$$\text{سختی دائم} - \text{سختی کل} = \text{سختی موقت بر حسب } \text{mg CaCO}_3 / \text{L}$$

* تذکر: هنگام حرارت دادن از جوشاندن و تبخیر سریع جلوگیری شود.

اندازه‌گیری غلظت یون آهن در آب

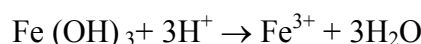
مقدمه :

نوع آهن و پایداری آن در آبهای طبیعی قویا به pH و پتانسیل اکسید و احیا آب بستگی دارد. آهن به دو فرم اکسیداسیون دو ظرفیتی و سه ظرفیتی وجود دارد. در یک محیط کاهنده آهن فرو دو ظرفیتی وجود داشته که نسبتاً محلول میباشد. افزایش پتانسیل اکسیداسیون و احیاء آن سریعاً یونهای فرو را به فریک تبدیل کرده و آهن فریک پس از هیدرولیز بصورت اکسید فریک هیدراته نامحلول رسوب میکند. نتیجتاً آهن فریک بصورت محلول فقط در pHهای کمتر از ۳ وجود خواهد داشت. حضور یونهای تشکیل دهنده کمپلکس آلی یا معدنی در آبهای طبیعی می تواند حلالیت هر دو نوع آهن فرو و فریک را افزایش دهد. مقدار آهن آبهای سطحی بندرت به ۱ میلیگرم در لیتر می‌رسد در حالیکه آبهای زیرزمینی در اثر تماس با سنگهای معدنی آهن حاوی مقدار زیادتری آهن فرو می باشد.

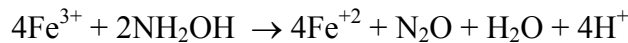
تشکیل رسوب اکسید فریک هیدراته مسئله‌ای است که در کاربرد آبهای آهن‌دار مطرح میباشد. این رسوب باعث ایجاد لکه‌های نارنجی رنگی بر روی سطوحی که در تماس با آن قرار دارد می‌گردد، مانند وسایل ظرفشویی، ظروف آشپزخانه و لوله‌کشیهای آب می‌گردد، علاوه براین، این رسوب تشکیل یک سوسپانسیون کلوئیدی در آب داده که باعث رنگی و کدر شدن آب می‌گردد. (زرد مایل به نارنجی) چنین وضعیتی هنگامی ایجاد میشود که مقدار آهن آب بیش از ۰/۳ میلیگرم در لیتر باشد. با توجه به اینکه از ترکیبات آهن بطور وسیع در تصفیه آب استفاده میشود سازمان بهداشت جهانی حداکثر غلظت مطلوب آهن را در آب آشامیدنی ۰/۳ میلیگرم در لیتر و حداکثر مجاز آنرا ۱ میلیگرم در لیتر برحسب Fe تعیین نموده است.

اساس روش اندازه‌گیری :

متدهای زیادی برای تعیین مقدار آهن مورد استفاده قرار گرفته است. روشهای رسوب‌گیری معمولاً در مواردی که مقدار آهن زیاد باشد مورد استفاده قرار می‌گیرد. در مواردی که مقدار آهن کم باشد از روش رنگ‌سنجی استفاده میشود. روش فنانترولین در حال حاضر یک روش مناسب برای اندازه‌گیری مقدار آهن آب میباشد. این متد براساس ترکیب ۱ و ۱۰ فنانترولین با آهن دو ظرفیتی و تشکیل یون کمپلکس نارنجی مایل به قرمز میباشد، رنگ ایجاد شده از قانون بیرلامبرت پیروی کرده و توسط دستگاه اسپکتروفتومتر قابل اندازه‌گیری میباشد. نمونه‌های آب مورد آزمایش معمولاً در تماس با اتمسفر بوده و در نتیجه مقداری از آهن دو ظرفیتی به آهن سه ظرفیتی اکسید می‌شود که بصورت هیدروکسید فریک رسوب می‌نماید. لذا باید مطمئن شد که تمام آهن در نمونه بصورت محلول باشد، بدین منظور باید قسمتی از نمونه را با اسید کلریدریک اسیدی کرد تا هیدروکسید فریک بصورت محلول در آید.



بعلت اینکه معرف فنانترولین فقط با آهن دو ظرفیتی تشکیل کمپلکس رنگی میدهد لازم است که کلیه آهن سه ظرفیتی به آهن فرو کاهیده شود بدین منظور از هیدروکسیل آمین که یک معرف کاهنده میباشد استفاده می‌گردد:



سه مولکول از ۱ و ۱۰ فنانترولین با یک مولکول از آهن دو ظرفیتی تشکیل یک کمپلکس یونی میدهد. مواد اکسید کننده قوی، سیانیدها، نیتريدها، فسفاتها، کرومیمها، روی، کبالت و مس اگر غلظت آنها بیش از ده برابر غلظت آهن در نمونه باشد ایجاد تداخل می نمایند. علاوه بر این کبالت یا مس به میزان بیش از ۵ میلیگرم در لیتر و نیکل به میزان بیش از ۲ میلیگرم در لیتر در نتایج بدست آمده تداخل می نمایند. اثر سیانیدها و نیتريتها توسط جوشاندن نمونه با اسید حذف می شود. افزایش اضافی هیدروکسیل آمین معرفهای اکسیدکننده قوی را کاهش داده و مقدار اضافی فنانترولین برای کامل کردن عمل کمپلکس شدن مورد نیاز است. اگر غلظت فلز تداخل کننده زیاد باشد روش استخراج آهن با دی ایزوپروپیل اتر مورد استفاده قرار میگیرد. حداقل غلظت قابل تشخیص با این روش ۱۰ میکروگرم در لیتر می باشد.

دستگاهها :

- اسپکترو فتومتر

معرفهای لازم :

- اسید کلریدریک غلیظ

- محلول هیدروکسیل آمین: ۱۰ گرم $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ را در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کنید.

- محلول افر استات آمونیوم: ۲۵۰ گرم $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ را در ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و مقدار ۷۰۰ میلی لیتر اسید استیک غلیظ به آن ضافه کنید.

- محلول فنانترولین: ۱۰۰ میلیگرم ۱ و ۱۰ فنانترولین منوهیدرات $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ را در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده سپس به آن ۲ قطره اسید کلریدریک غلیظ اضافه کنید.

- محلول استوک آهن: ۲۰ میلی لیتر از اسید سولفوریک غلیظ را با ۵۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده و مقدار $1/404$ گرم $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ را در آن حل کنید. قطره قطره پرمنگنات ۱/۰ نرمال به آن اضافه کرده تا رنگ صورتی بیرنگ ظاهر گشته و پایدار بماند سپس حجم آنرا با آب مقطر به یک لیتر برسانید.

- محلول استاندارد آهن: ۵۰ میلی لیتر از محلول استوک فوق را آب مقطر به یک لیتر برسانید این محلول را هنگام استفاده تهیه نمایید. ($1\text{cc}=10\text{ }\mu\text{g Fe}$)

- دی ایزوپروپیل اتر

روش کار :

۵۰ میلی لیتر از نمونه مورد آزمایش را در یک ارلن مایر ۱۲۵ میلی لیتر ریخته به آن ۲ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ و ۱ میلی لیتر محلول هیدروکسیل آمین اضافه کنید، چند پرل شیشه ای به آن اضافه کرده آنرا حرارت دهید تا حجم محلول به ۲۰-۱۵ میلی لیتر برسد. سپس آنرا سرد کرده و داخل بالون ژوزه ۵۰ یا ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و به آن ۱۰ میلی لیتر بافر استات آمونیم و ۲ میلی لیتر محلول فنانترولین افزوده به حجم برسانید، آنرا خوب مخلوط کرده ۱۵-۱۰ دقیقه در جایی برای ایجاد رنگ ساکن بگذارید، مقدار جذب یا درصد عبور نور T % و آنرا در طول موج ۵۲۵-۵۱۰ nm بدست آورید. محلولهای استاندارد ۰-۱ میلیگرم در لیتر آهن را تهیه کرده و با استفاده از روش

اندازه‌گیری غلظت یون فسفات در آب

مقدمه :

تنها ترکیبات معدنی فسفر، فسفات‌ها یا فرم مولکولی بدون آب آنها می‌باشد که تحت عنوان پلی‌فسفات‌ها اطلاق می‌گردند پلی‌فسفات‌ها در بعضی از منابع آب عمومی بعنوان وسیله‌ای برای کنترل خوردگی بکار می‌روند. همچنین در آبهای سبک شده جهت پایدار کردن کربنات کلسیم و حذف کردن Recarbonation مورد استفاده قرار می‌گیرند. کلیه آبهای سطحی موجب رشد موجودات آبی می‌شوند. موجودات زنده شناور را پلانکتون می‌نامند که در مهندسی محیط مورد توجه زیادی می‌باشد پلانکتونها شامل موجودات زنده جانوری (زئوپلانکتونها) و گیاهی (فیتوپلانکتونها) می‌باشند. اکثر فیتوپلانکتونها را الگها تشکیل می‌دهند. تحقیقات نشان داده که ازت و فسفر برای رشد الگها ضروری می‌باشد و محدودیت در مقدار آنها معمولا فاکتوری برای کنترل میزان رشد آنها خواهد بود. در جائیکه ازت و فسفر به مقدار فراوان وجود داشته باشند الگها ایجاد یک محیط نامناسب می‌کنند. تجربه نشان داده که تکثیر الگها در اثر کمبود یا فقدان ازت و فسفر انجام نمی‌گردد. حداقل مقدار فسفر معدنی برای رشد الگها ۵ میکروگرم در لیتر می‌باشد. فاضلاب شهری نسبتا غنی از ترکیبات فسفر می‌باشد. قبل از استفاده از پاک‌کننده‌های جدید مقدار فسفر معدنی فاضلاب بین ۳-۲ میلیگرم در لیتر و فرم آلی آن بین ۱ - ۰/۵ میلیگرم در لیتر بوده است. بیشتر فسفر معدنی مربوط به فاضلاب انسانی بوده که نتیجه متابولیسم پروتئین‌ها می‌باشد. ترکیبات فسفر بطور وسیعی در بویلرهای مولد برق برای کنترل جرم بکار می‌روند. چنانچه مخلوطی از فسفات‌ها بکار رود در درجه حرارت بالا همگی به ارتو فسفات هیدرولیز می‌شوند و کنترل مقدار فسفات با تعیین مقدار ارتو فسفات انجام می‌گیرد. آبهای زیرزمینی حاوی مقدار بسیار ناچیزی فسفات بوده و معمولا کمتر از ۰/۱ میلی گرم در لیتر می‌باشد.

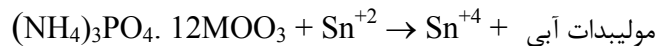
اساس روش اندازه‌گیری :

دانستن مقدار ارتو فسفات، پلی‌فسفات و فسفر آلی مورد نظر می‌باشد. در اندازه‌گیری ارتو فسفات دخالت پلی‌فسفات‌ها بسیار کم می‌باشد. زیرا پایداری آنها به pH زمان و درجه حرارت آزمایش بستگی زیادی دارد. برای اندازه‌گیری پلی‌فسفات‌ها و فسفر آلی بایستی آنها را به ارتو فسفات تبدیل نمود. برای تعیین مقدار فسفری که بصورت ارتو فسفات (PO_4^{-3} ، HPO_4^{-2} ، $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$) می‌باشد از روشهای وزنی، حجمی و یا رنگ‌سجی می‌توان استفاده نمود. روش وزنی در مواردی بکار می‌رود که مقدار زیادی فسفر وجود داشته باشد و چنین مواردی بندرت در مهندسی محیط دیده میشود روش حجمی موقعی بکار می‌رود که غلظت فسفات از ۵۰ میلیگرم در لیتر تجاوز کند. چنین غلظتی نیز بندرت دیده می‌شود.

سه روش رنگ‌سنجی برای تعیین ارتو فسفات بکار می‌رود که همگی دارای یک اساس بوده و تفاوت آنها در معرفی است که ایجاد رنگ می‌نماید. یون فسفات در محیط اسیدی با مولیبدات آمونیم واکنش داده و کمپلکس آمونیم فسفو مولیبدات ایجاد می‌کند.



هنگامیکه مقدار زیادی فسفات در محیط وجود داشته باشد، فسفو مولیبدات ایجاد یک رسوب زرد رنگ کرده که می‌توان آنرا صاف نموده و برای روش حجمی از آن استفاده نمود. در صورتیکه غلظت فسفات کمتر باشد یک



پلی فسفاتها با جوشاندن نمونه در محلولی که توسط اسیدسولفوریک، اسیدی شده بمدت حداقل ۹۰ دقیقه به ارتوفسفات تبدیل میشوند. اسید اضافی که برای هیدرولیز سریعتر اضافه شده بایستی قبل از اضافه کردن محلول مولیبدات آمونیم خنثی گردد. ارتو فسفات تشکیل شده بروش فوق اندازه گیری شده و مقدار پلی فسفات را از رابطه زیر می توان محاسبه نمود:

پلی فسفات = ارتوفسفات - مقدار کل فسفات معدنی

دستگاهها:

- اسپکتروفتومتر با طول موج ۴۹۰-۴۰۰ نانومتر

معرفهای لازم:

محلول آبکی فنل فتالین.

- محلول اسید قوی: ۳۰۰ میلی لیتر اسیدسولفوریک غلیظ را با احتیاط به حدود ۶۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده و پس از سرد شدن ۴ میلی لیتر اسیدنیتریک غلیظ به آن افزوده و به حجم ۱ لیتر برسانید.
- مولیبدات آمونیم: ۲۵ گرم $(NH_4)_6MO_7O_{24} \cdot 4H_2O$ را در ۱۷۵ میلی لیتر آب مقطر حل کنید. با احتیاط مقدار ۲۸۰ میلی لیتر اسیدسولفوریک غلیظ را به ۴۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده و آنرا سرد کنید.
- محلول مولیبدات آمونیم رابه محلول فوق افزوده و حجم آنرا با آب مقطر به یک لیتر برسانید.
- کلرور استانو: ۲/۵ گرم $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ را در ۱۰۰ میلی لیتر گلیسیرول حل کنید.
- محلول استاندارد فسفات: مقدار ۲۱۹/۵ میلی گرم KH_2PO_4 بدون آبر در آب مقطر حل کرده و آن در یک بالن ژوژه یک لیتری به حجم برسانید. این محلول ۵۰ میلی گرم در لیتر بر حسب P خواهد بود.

روش کار:

به ۱۰۰ میلی لیتر از نمونه مقدار ۴ میلی لیتر محلول مولیبدات آمونیم اضافه کرده و آنرا خوب تکان دهید سپس مقدار ۰/۵ میلی لیتر (۱۰ قطره) کلرور استانو به آن افزوده و آنرا خوب تکان دهید بعد از مدت ده دقیقه ولی قبل از دوازده دقیقه مقدار جذب یا درصد T. نمونه را با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۹۰nm بدست آورید. مقدار جذب محلولهای استاندارد ۱، ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷، ۰/۹ و ۱ میلی گرم در لیتر فسفر را تهیه کرده و طبق روش فوق مقدار جذب یا درصد T. هر یک را بدست آورده، منحنی استاندارد آنرا رسم نمایید. با استفاده از منحنی استاندارد غلظت فسفر نمونه را بر حسب میلی گرم در لیتر یون فسفات محاسبه کنید.

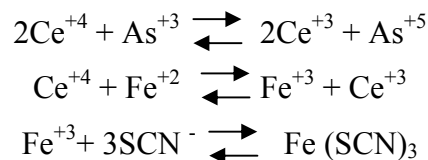
اندازه‌گیری ید به روش کاهش کاتالیستی

مقدمه :

غلظت ید در آبهای طبیعی معمولاً کمتر از چند میکروگرم در لیتر میباشد . غلظتهای بالاتر ممکن است در دریاچه‌ها، فاضلابهای صنعتی، آبهای تصفیه شده باید یافت شوند .
انتخاب روش Leco Crytal Violet برای غلظتهای ۵۰ تا ۶۰۰۰ میکروگرم در لیتر ید قابل کاربرد بوده و این روش قادر به اندازه‌گیری ید در حضور یدور می‌گردد .
روش کاهش کاتالیستی برای تعیین مقادیر ید در حد ۸۰ میکروگرم در لیتر و کمتر می‌باشد . انتخاب روش اندازه‌گیری ید به غلظت مورد نظر بستگی دارد .
در روش کریستال ویوله ، غلظت بالای کلرور آب دریاچه‌ها، دریاها و بسیاری از آبهای دیگر در توسعه رنگ، مزاحمت ایجاد می‌کند .

اساس روش اندازه‌گیری :

در واکنش احیاء یونهای سربیک توسط اسید آرسینو، ید میتواند نقش کاتالیزور را ایفاء نماید به همین جهت میتوان از این خاصیت ید در جهت تعیین مقدار آن استفاده نمود .
احیاء یونهای سربیک توسط اسید آرسینو یک رابطه غیر خطی با مقدار ید وجود دارد و این واکنش بعد از یک زمان خاص با افزایش آمونیم‌فروسولفات متوقف می‌شود . یونهای فریک حاصل از واکنش با یونهای سربیک باقیمانده نسبت‌مسقیم داشته و با پتاسیم تیوسیانات یک کمپلکس رنگی نسبتاً پایدار ایجاد میکند که با شدت رنگ کمپلکس مذکور از طریق اسپکتروفتومتری در طول موج ۵۲۵-۵۱۰ nm میتوان به میزان ید موجود پی برد .



علاوه بر یون ید معمولی برای تخمین پیوند غیر حساس تشکیل شده از ید، هضم با اسید کرومیک و تقطیر لازم میباشد که روشهای خاصی برای اینگونه موارد در دسترس می‌باشد .

مزاحمتها :

تشکیل فرمهای غیرکاتالیستی ید و بازدارندگی اثرات نقره و جیوه با افزایش مقدار اضافی سدیم کلراید کاهش داده می‌شوند .

دستگاهها :

- حمام آب که قادر به کنترل درجه حرارت در 30 ± 0.5 درجه سانتیگراد باشد .
- وسیله کلریمتری، یکی از دو مورد زیر :

اسپکتروفتومتر جهت استفاده در طول موجهای ۵۲۵-۵۱۰ نانومتر و دارای سلی به ضخامت ۱ سانتیمتر .
فیلترفتومتر : با یک مسیر عبور نور ۱ سانتیمتری و مجهز به یک فیلتر سبز دارای ماکزیمم عبور در محدوده طول
موج ۵۲۵ نانومتر .

- لوله‌های آزمایش ۱۵×۲ سانتیمتر

- کرومومتر

معرفیهای لازم :

همه محلولهای استوک را در ظروف کاملا در بسته و در تاریکی نگه دارید و همه محلولهای معرف را با آب
مقطر تهیه کنید .

- آب مقطر حاوی $0.3 \mu\text{g I}^-/\text{L}$.

- محلول سدیم کلراید : ۲۰۰ گرم کلرور سدیم را در آب حل نموده و به حجم یک لیتر برسانید . اگر مزاحمتی از
ید وجود دارد کلرور سدیم را کریستاله مجدد کنید .

- اسید آرسینوس ۰/۱ نرمال : $4/946$ گرم As_2O_3 را در آب حل نموده و 0.2 میلی لیتر اسیدسولفوریک غلیظ به
آن افزوده تا حجم ۱۰۰۰ سی سی آنرا رقیق کنید .

- سولفات آمونیم سربک ۰/۰۲ نرمال : $13/38$ گرم $\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ را در آب حل نموده و ۴۴ میلی لیتر
اسید سولفوریک غلیظ به آن افزوده و حجم آنرا به یک لیتر برسانید.

- معرف فروسولفات آمونیم : $1/5$ گرم $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ را در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حاوی 0.6 میلی
لیتر اسید سولفوریک غلیظ حل نمایید. این محلول را روزانه تهیه کنید.

- محلول پتاسیم تیوسیانات : ۴ گرم KSCN را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل نمائید .

- محلول استوک ید : $261/6$ میلیگرم KI بدون آب را در آب حل نموده و تا ۱۰۰۰ میلی لیتر آنرا رقیق کنید.
(۱ میلی لیتر = ۲۰۰ میکروگرم I^-)

- محلول متوسط ید : ۲۰ میلی لیتر از محلول استوک را بوسیله آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر برسانید.
(۱ میلی لیتر = ۴ میکروگرم I^-)

- محلول استاندارد ید : ۲۵ میلی لیتر از محلول ید متوسط رابه حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر توسط آب مقطر برسانید.
(۱ میلی لیتر = ۰/۱ میکروگرم I^-)

- اسید سولفوریک غلیظ.

روش کار :

- اندازه نمونه

۱۰ میلی لیتر از نمونه یا قسمتی از آن را که بوسیله آب به حجم ۱۰ میلی لیتر رسیده باشد را به یک لوله
آزمایش ۲,۱۵ سانتیمتری منتقل کنید . در صورت امکان محتوای ید را در دامنه $0.6 - 0$ میکروگرم نگه دارید و از
ظروف شیشه‌ای و دستگاههای کاملا تمیز استفاده نمائید .

- اندازه‌گیری رنگ

معرفها را طبق دستور زیر به لوله آزمایش اضافه کنید :

۱ میلی‌لیتر محلول کلرورسدیم، ۵/۰ میلی‌لیتر محلول As_2O_3 و ۰/۵ میلی‌لیتر محلول اسید سولفوریک غلیظ. مخلوط واکنش و محلول آمونیم سربک سولفات را روی حمام آب ۳۰ درجه سانتیگراد قرار داده و بگذارید تا به درجه حرارت تعادل برسند، سپس ۱ میلی‌لیتر محلول آمونیم سربک سولفات به لوله حاوی مخلوط واکنش اضافه کرده و با واژگون کردن لوله آنرا بهم زنید و کرومومتر را برای تعیین زمان واکنش بکار اندازید (از یک لوله آزمایش با چوب پنبه تمیز ویی‌اثر در واکنش استفاده کنید) بعد از 1 ± 15 دقیقه نمونه را از حمام آب خارج کرده و فوراً ۱ میلی‌لیتر معرف فرسولفات آمونیم را در حالیکه بهم می‌زنید به آن اضافه کنید تا زمانیکه رنگ زردیون سربک ناپدید شود. در این هنگام همراه با بهم زدن ۱ میلی‌لیتر محلول KSCN به آن افزوده و دوباره نمونه را روی حمام آب قرار دهید. بعد از یک ساعت از افزایش تیوسیانات توسط دستگاه جذب را اندازه بگیرید. درجه حرارت محلول و سل را در ۳۰ درجه سانتیگراد نگه‌دارید. اگر چندتا از نمونه‌ها را انجام دادید نمونه‌های دیگر را با فواصل ۱ دقیقه جهت افزایش فرو آمونیم سولفات و تیوسیانات شروع کنید.

- منحنی کالیبراسیون

به گونه‌ای که در قسمت بالا گفته شد استانداردهای حاوی ۰/۰، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸ میکروگرم ید در لیتر را عمل کرده و منحنی کالیبراسیون را رسم کنید.

محاسبه:

$$\text{mg I}^- / \text{L} = \frac{\mu\text{g I}^- \text{ (در ۱۵ میلی لیتر حجم نهایی)}}{\text{Volume of sample (mL)}}$$

اندازه‌گیری مقدار فلوراید

به روش چشمی آلیزارین

مقدمه :

یون فلوراید ممکن است بطور طبیعی در طبیعت وجود داشته باشد و یا اینکه بطور کنترل شده به آب اضافه گردد غلظت ۱ میلی گرم در لیتر فلوراید در آب آشامیدنی باعث کاهش بیماریهای دندان بدون اثر سوء بر روی سلامتی می‌باشد. البته باید توجه داشت که در اثر بالا رفتن غلظت فلوراید از محدوده‌های پیشنهاد شده بیماری فلوروزیس ایجاد می‌شود به همین دلیل در بعضی مناطق که غلظت فلوراید در آب تا حد ۱۰ میلی گرم در لیتر می‌رسد باید آب را فلوراید زدائی کنند.

باگسترش عمل فلوراید زنی به منابع آب ، به عنوان یک راه‌حل برای بیماری‌های دندان ، دقت در اندازه‌گیری فلوراید نیزافزایش یافته‌است چرا که همواره یک غلظت اپتیمم از فلوراید در آب آشامیدنی مورد نظر می‌باشد. از میان روشهای پیشنهاد شده برای اندازه‌گیری یون فلوراید روشهای الکتروود و رنگ‌سنجی اطمینان بخش تر می‌باشند.

اساس روش اندازه‌گیری :

روش رنگ‌سنجی بر اساس واکنش بین زیرکونیم-رنگ و فلوراید می‌باشد که در آن با افزایش غلظت فلوراید رنگ ایجاد شده روشن تر می‌شود (در این واکنش بخشی از معرف با فلوراید ترکیب و باعث ایجاد کمپلکس یونی بیرنگ ZrF_6^{6-} و رنگ باقیمانده از معرف می‌گردد). برای رفع مزاحمتها تقطیر نمونه لازم است، در صورتیکه مزاحمت بیش از حد محدوده معین شده در روش نباشد می‌توان آزمایش را بدون تقطیر انجام داد.

روش چشمی آلیزارین تنها مستلزم وسایل شیشه‌ای همسان برای مقایسه از طریق چشم بوده و به دستگاه خاصی احتیاج ندارد این روش تنها در محدوده ۱/۴ - ۰/۵ میلی گرم در لیتر مناسب بوده و حساسیت آن در اثر رنگ ناشی از ظروف محدود می‌گردد. مزاحمت‌های مربوط به آن شامل کلیه مواد ایدست که معمولا در آب یافت می‌شود. چون توسعه رنگ به کندی صورت می‌گیرد برای اینکه بتوان عمل مقایسه چشمی را انجام داد بعد از افزایش معرف به نمونه یک ساعت وقت لازم می‌باشد. این روش برای آزمایشهای روتین بسیار رضایت بخش است.

دستگاهها :

یکی از وسایل زیر مورد نیاز میباشد.

- لوله‌های نسلر بلند و با حجم ۱۰۰ میلی لیتر

- کمپراتور چشمی

معرفهای لازم :

- محلول مادر فلوراید: ۲۲۱ میلی‌گرم سدیم فلوراید خشک NaF، را در آب مقطر حل نموده و آنرا به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر برسانید. هر میلی لیتر از این محلول حاوی ۱۰۰ میکروگرم F^- میباشد (محلول استوک) برای تهیه محلول استاندارد ۱۰۰ میلی لیتر از محلول فوق را برداشته و در یک بالن یک لیتری توسط آب مقطر به حجم برسانید.

- معرف زیرکونیل-آلیزارین: ۳۰۰ میلی گرم، زیرکونیل کلراید همراه با ۸ مولکول آب $Zr OCl_2 \cdot 8 H_2O$ را در یک حجمی در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و به آن ۷۰ میلیگرم نمک سدیم ۳-آلیزارین سولفونیک اسید حل شده در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر رابه آرامی اضافه کرده و بهم بزیند، محلول حاصل بعداز گذشت چند دقیقه شفاف خواهد شد.

- محلول اسید مخلوط : ۱۰۱ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ را تا حدود ۴۰۰ میلی لیتر آب مقطر رقیق کنید، سپس ۳۳/۳ میلی لیتر اسیدسولفوریک غلیظ را به حدود ۴۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده و بعداز سرد شدن، دو اسید را با هم مخلوط کنید .

- معرف اسید زیرکونیل آلیزارین : برای تهیه معرف زیرکونیل آلیزارین، در یک بالن حجمی یک لیتری (حاوی معرف زیرکونیل آلیزارین) محلول اسیدهای مخلوط شده را اضافه کرده و تا خط نشانه بالن به آن آب مقطر اضافه کرده و به هم بزیند . رنگ معرف از قرمز به زرد تغییر میکند (در مدت ۱ ساعت) و بعداز این زمان معرف برای استفاده آماده میبا شد . این معرف را در یک شیشه رنگی و بدور از نور خورشید نگهداری کنید این معرف بمدت ۶ ماه پایدار می باشد .

- محلول سدیم ارسنیت : ۵/۰ گرم $NaAsO_2$ را در آب مقطر حل نموده و به حجم یک لیتر برسانید (این محلول سمی است و از تنفس آن خوداری کنید).

روش کار :

- تصفیه مقدماتی نمونه ها

اگر نمونه دارای کلر باقیمانده است آنرا بوسیله افزایش ۱ قطره (۰/۰۵ میلی لیتر) ارسنیت برای هر ۰/۱ گرم کلر، خارج کنید.

- تهیه استانداردها

با رقیق کردن حجمهای مختلفی از محلول مادر فلوراید یک سری محلول استاندارد تهیه کنید، به این ترتیب که حجمهای مختلفی از محلول استاندارد را به لوله های نسلر اضافه کرده و توسط آب مقطر حجم آنرا به ۱۰۰ میلی لیتر برسانید. استانداردها را طوری انتخاب کنید که حداقل غلظت یکی از آنها پائین تر از نمونه و غلظت یکی دیگر از آنها بالاتر از نمونه باشد . فاصله غلظت بین استانداردها را به دقت تعیین کنید، یک فاصله ۰/۰۵ میلی گرمی فلوراید در لیتر معمولا مناسب می باشد.

- توسعه رنگ

درجه حرارت نمونه ها و استانداردها را طوری تعیین کنید که اختلاف بین آنها بیش از ۲ درجه سانتیگراد نباشد، درجه حرارتی نزدیک به درجه حرارت اطاق مناسب می باشد.

توسط پی پت حجمی ۵/۰ میلی لیتر اسید زیر کونیل-آلیزارین را به ۱۰۰ میلی لیتر نمونه شفاف یا یک قسمت رقیق شده تا ۱۰۰ میلی لیتر بیفزایید، همچنین به استانداردهای موجود در لوله‌های نسلر نیز همین مقدار معرف را اضافه کرده و آنها را خوب بهم زده بگذارید ۱ ساعت بماند و بعد از 5 ± 1 h آنها را با هم مقایسه کنید.

محاسبه :

$$mgF^{-} / L = \frac{A}{\text{Sample volume (mL)}} \times \frac{B}{C}$$

A- میکروگرم F^{-} اندازه‌گیری شده به طریقه چشمی و نسبت B به C موقعی بکار برده میشود که نمونه تا حجم B رقیق شده باشد و یک قسمتی (C) از آن برای توسعه رنگ برداشته شده است .

اندازه گیری فلوراید به روش SPADNS

مقدمه :

روش SPADNS از جمله روشهای مناسب برای اندازه گیری یون فلوراید می باشد. این روش دارای یک محدوده خطی از ۱/۴-۰ میلی گرم فلوراید در لیتر است و در صورت استفاده از یک کالیبراسیون غیر خطی می توان این محدوده را تا ۳/۵ میلی گرم در لیتر توسعه داد.

اساس روش اندازه گیری :

این روش براساس واکنش بین فلوراید و زیرکونیوم و تشکیل آنیون کمپلکس بی رنگ (ZrF_6^{-2}) می باشد با افزایش غلظت فلوراید غلظت آنیون کمپلکس تشکیل شده بیشتر و در نتیجه رنگ محلول کم رنگ تر می گردد. واکنش بین فلوراید و زیرکونیوم به شدت تحت تاثیر اسیدیته مخلوط واکنش است.

دستگاهها :

- اسپکتروفتومتر با قطر سل ۱ سانتی متر و قابل استفاده در طول موج ۵۷۰ نانومتر
- فیلتر فتومتر دارای فیلتر و ماکزیمم عبور در طول موج ۵۵۰ تا ۵۸۰ نانومتر

معرفهای لازم :

- محلول مادر فلوراید : ۲۲۱ میلیگرم سدیم فلوراید خشک NaF، را در آب مقطر حل نموده و آنرا به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر برسانید. هر میلی لیتر از این محلول حاوی ۱۰۰ میکروگرم F^- میباشد (محلول استوک)
- محلول SPADNS : مقدار ۹۵۸ میلی گرم SPADNS (سدیم ۲- (پاراسولفونیل آزو) - ۱ و ۸ دی هیدروکسی - ۳ و ۶ نفتالین دی سولفونات که به آن نمک ۴ و ۵ دی هیدروکسی - ۳ و ۶ پاراسولفونیل آزو) - ۲ و ۷ نفتالین دی سولفونیک اسید تری سدیم می گویند را در آب مقطر حل کنید و آن را به حجم ۵۰۰ میلی لیتر برسانید.
- معرف اسید - زیرکونیل : ۱۳۳ میلی گرم زیرکونیل کلراید اکتا هیدرات $(ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O)$ را در حدود ۲۵ میلی لیتر آب مقطر حل کنید، به آن ۳۵۰ میلی لیتر اسید کلریدریک اضافه نمائید و سپس تا حجم ۵۰۰ میلی لیتر آن را بوسیله آب مقطر رقیق کنید.
- معرف اسید زیرکونیل - SPADNS : حجمهای مساوی از محلولهای SPADNS و اسید زیرکونیل را با هم مخلوط کنید. این معرف حداقل به مدت ۲ سال پایدار است
- محلول مرجع : ۱۰ میلی لیتر محلول SPADNS را به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کنید. ۷ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ را تا حجم ۱۰ میلی لیتر رقیق کنید و سپس آن را به محلول SPADNS رقیق شده بیفزائید. محلول حاصل برای تنظیم صفر دستگاه بکار می رود و حداقل به مدت ۱ سال پایدار می باشد.
- محلول سدیم ارسنیت : ۵ گرم $NaAsO_2$ را در آب مقطر حل نموده و سپس به حجم ۱ لیتر برسانید.

روش کار :

سری محلولهای استاندارد ۰-۱/۴ میلی گرم فلوراید در لیتر را از طریق رقیق سازی مقادیر مناسب از محلول مادر در حجم ۵۰ میلی لیتر تهیه کنید. ۵ میلی لیتر از هر یک از محلولهای SPADNS و معرف اسید زیرکونیل یا ۱۰ میلی لیتر از معرف مخلوط اسید زیرکونیل SPADNS را به هر یک از استانداردها افزوده و خوب بهم بزنید. صفر دستگاه را با استفاده از محلول مرجع تنظیم کنید و سپس جذب محلولهای استاندارد را در طول موج ۵۷۰ اندازه گیری کنید. با ترسیم نمودار استاندارد غلظت فلوراید در مقابل جذب نمودار استاندارد را تهیه کنید.

- تصفیه مقدماتی نمونه

در صورتیکه نمونه حاوی کلر باقیمانده باشد با افزودن ۱ قطره (۰/۰۵ میلی لیتر) محلول Na_2ASO_2 به ازای هر ۰/۱ گرم کلر باقیمانده آن را حذف کنید.

- توسعه رنگ

۵۰ میلی لیتر از نمونه یا یک بخش رقیق شده تا ۵۰ میلی لیتر از آن را مورد استفاده قرار دهید. درجه حرارت نمونه را مطابق درجه حرارت استاندارد ها تنظیم کنید. به هر نمونه ۵ میلی لیتر از هر یک از محلولهای SPADNS و معرف اسید - زیرکونیل یا ۱۰ میلی لیتر از معرف اسید - زیرکونیل SPADNS اضافه نموده و خوب به هم بزنید و سپس با تنظیم صفر دستگاه توسط محلول مرجع، جذب نمونه را در طول موج ۵۷۰ نانومتر قرائت کنید و با استفاده از نمودار استاندارد غلظت آن را تعیین کنید.

محاسبه:

در صورتیکه نمونه رقیق شده باشد با استفاده از فرمول زیر می توان غلظت آن را بدست آورد.

$$mg \bar{F}/L = \frac{A}{\text{Sample volume (mL)}} \times \frac{B}{C}$$

که در آن:

A = میکروگرم فلوراید تعیین شده از روش نمودار

B = حجم نهایی نمونه رقیق شده

C = حجم اولیه نمونه که رقیق شده

در صورتیکه از محلول استاندارد ۵ میلی گرم در لیتر برای تنظیم دستگاه استفاده گردد از فرمول زیر برای تعیین غلظت فلوراید نمونه استفاده می شود.

$$mg \bar{F}/L = \frac{A_0 - A_x}{A_0 - A_1}$$

که در آن:

A_0 = جذب محلول استاندارد ۰ میلی گرم در لیتر فلوراید

A = جذب محلول استاندارد ۱ میلی گرم در لیتر فلوراید

A_x = جذب نمونه

اندازه گیری فلوراید به روش الکتروود انتخابگر (یون متری)

مقدمه :

از بین روشهای پیشنهاد شده برای اندازه گیری فلوراید روشهای الکتروود و رنگ سنجی رضایتبخش تر می باشند. روش الکتروود انتخابگر یون فلوراید برای غلظتهای ۱-۰/۱ میلی گرم در لیتر فلوراید مناسب می باشند. افزودن بافر به نمونه، الکتروود را از تاثیر مزاحمت ها حفظ می کند. به دلیل اثر مزاحمت ها در این روش تقطیر نمونه ضروری می باشد. بعضی از مواد در فاضلابهای صنعتی مثل فلوروبوراتها در غلظت زیاد می توانند سبب بروز خطاهایی در اندازه گیری شوند. اندازه گیری فلوراید را می توان اختصاصاً بوسیله یک الکتروود ویژه فلوراید که می تواند بر روی یک pH متر یا یون متر نصب شود، انجام داد.

اساس روش اندازه گیری :

الکتروود فلوراید یک سنسور انتخابگر یونی حساس به یون فلوراید است. عنصر کلیدی در این الکتروود یک کریستال لانتانیم فلوراید می باشد که از یک سو با محلول نمونه و از سوی دیگر با محلول رفرانس داخلی در تماس می باشد.

الکتروود مرجع | محلول نمونه | LaF_3 | $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{Cl}^- (0.3 \text{ M}), \text{F}^- (0.001 \text{ M})$

الکتروود فلوراید به جای غلظت، فعالیت یون فلوراید را اندازه گیری می کند و از آنجائیکه فعالیت یون فلوراید به کل قدرت یونی محلول، pH و اجزاء کمپلکس دهنده فلوراید بستگی دارد، بنابراین افزودن یک بافر مناسب باعث ایجاد قدرت یونی یکنواخت در نمونه، تنظیم pH، شکستن کمپلکسها می شود و در نتیجه در چنین شرایطی الکتروود فلوراید در واقع غلظت یون فلوراید را اندازه می گیرد که سیگنال مربوط به آن بر روی دستگاه بر حسب میلی ولت نمایش داده می شود. با ترسیم نمودار میلی ولت - لگاریتم غلظت برای نمونه های استاندارد و انتقال میلی ولت اندازه گیری شده برای نمونه مورد نظر بر این نمودار می توان لگاریتم غلظت نمونه و سپس غلظت آن را بدست آورد.

مزاحمتها :

فلوراید قادر به تشکیل کمپلکس با کاتیونهای چند ظرفیتی مانند آهن و آلومینوم است تشکیل این کمپلکسها به pH محلول، غلظت فلوراید و اجزاء کمپلکس دهنده بستگی دارد. ترکیب CDTA (سیکلو هگزیلین دی آمین تتراستیک اسید) که جزئی از بافر است می تواند با کاتیونهای مزاحم واکنش دهد و یون فلوراید را از کمپلکس با آنها آزاد سازد. آلومینیوم با غلظت بیش از ۳ میلی گرم در لیتر عمده ترین عامل مزاحم می باشد.

دستگاهها :

- یون متر به همراه الکتروود انتخابگر یون فلوراید
- pH متر مجهز به اندازه گیری میلی ولت
- بهم زن الکتریکی

معرفهای لازم :

- محلول اسید کلریدریک ۱ نرمال
- محلول سود ۱ نرمال
- محلول نیترات سدیم ۲ مولار : ۴/۹۲ گرم سیترات سدیم به همراه دو مولکول آب را در آب مقطر حل کرده و سپس آن را به حجم ۱۰۰ میلی لیتر برسانید.
- بافر فلوراید : ۳۰۰ گرم سیترات سدیم ($C_2H_5Na_3O_7$) را به ۷۰۰ میلی لیتر آب مقطر بیفزایید و بهم بزنید تا حل شود، به این محلول مقدار ۲۲ گرم ۲۱ سیکلوهگزیلن دی نیتریلو تتراستیک اسید ($C_{14}H_{22}N_2O_3 \cdot H_2O$) و ۶۰ گرم NaCl اضافه کنید و آن را با آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر برسانید. این محلول را باید در ظرف پلاستیکی نگهداری نمود، چنانچه در محلول فلوک یا رسوب تشکیل شود محلول قابل استفاده نخواهد بود.
- محلول مادر فلوراید : ۲۲۱ میلیگرم سدیم فلوراید خشک (به مدت ۲ ساعت در حرارت $120^\circ C$ خشک شود) را در آب مقطر حل نموده و آنرا به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر برسانید. هر میلی لیتر از این محلول حاوی ۱۰۰ میکروگرم F^- می باشد. چنانچه این محلول در ظرف پلاستیکی نگهداری شود تا چند ماه پایدار خواهد بود.
- محلولهای استاندارد : ۱۰۰ میلی لیتر از محلول فوق را برداشته و در یک بالن یک لیتری توسط آب مقطر به حجم برسانید. هر میلی لیتر از این محلول حاوی ۱۰ میکروگرم F^- می باشد
- با استفاده از محلول فوق، یک سری از محلولهای استاندارد ۰/۵، ۱/۰، ۲/۰، میلی گرم در لیتر فلوراید را از طریق رقیق سازی تهیه کنید.

روش کار :

- آماده سازی الکتروود

الکتروود انتخابگر یون فلوراید را به مدت ۱ ساعت برای ایجاد تعادل در تماس با محلول ۱۰ ppm فلوراید قرار دهید و سپس آنرا بشوئید.

- تعیین Sloپ الکتروود

۹۵ میلی لیتر نمونه (آب مقطر) را به یک بشر انتقال داده و به آن ۵ میلی لیتر محلول نیترات سدیم ۲ مولار اضافه کنید سپس pH محلول را بین ۳-۸ تنظیم کنید ، در مرحله بعد ۱ میلی لیتر از محلول استاندارد ۱۰۰ میلی گرم در لیتر فلوراید به آن افزوده و الکتروود را در داخل این محلول وارد کنید و میلی ولت اولیه را قرائت کنید. سپس به همین محلول ۱۰ میلی لیتر استاندارد ۱۰۰ میلی گرم در لیتر فلوراید افزوده و مجدداً با فرو بردن الکتروود در داخل آن ثانویه را اندازه بگیرید.

- محاسبه Sloپ

$$Slop = \frac{mv_2 - mv_1}{1} = \Delta mv$$

* مقدار Sloپ باید برابر ۵۷+۳ باشد

- اندازه گیری یون فلوراید در نمونه

به ۲۵ میلی لیتر نمونه ، مقدار ۲۵ میلی لیتر بافر فلوراید اضافه کنید ، درجه حرارت را برابر 25 ± 0.5 و pH را برابر ۵/۸ تنظیم کنید . یک مگنت داخل محلول قرار داده و ظرف حاوی محلول را روی بهم زن مغناطیسی قرار دهید تا با دوری برابر ۱۸۰ تا ۲۰۰ دور در دقیقه محلول را به هم بزند ، سپس الکتروود را در محلول قرار داده و بعد از ثابت شدن میلی ولت آن را یادداشت کنید .

- ترسیم منحنی استاندارد

دقیقاً همانند آنچه برای اندازه گیری نمونه گفته شد بر روی هر یک از محلولهای استاندارد انجام دهید ، سپس نمودار استاندارد را براساس میلی ولت های قرائت شده برای هر استاندارد در مقابل لگاریتم غلظت هر استاندارد ترسیم کنید . (در این روش ممکن است لازم شود نمودار رادر محدوده ۱ تا ۱۰ میلی گرم فلوراید در لیتر ترسیم کنید)

- تعیین غلظت نمونه

با انتقال میلی ولت قرائت شده مربوط به نمونه بر روی نمودار استاندارد، ابتدا لگاریتم غلظت و سپس غلظت نمونه را بدست آورید.

اندازه‌گیری سورفاکتانت های آنیونی

مقدمه :

عوامل فعال متیلن بلو، Methylene blue Active Substances رنگ کاتیونی متیلن بلو را از یک محلول آبی به داخل یک مایع غیرقابل امتزاج آلی منتقل می کنند .

MBAS = عوامل فعال متیلن بلو

این عمل با تشکیل یک جفت یون توسط آنیون MBAS و کاتیون متیلن رخ میدهد، شدت رنگ آبی حاصل در فاز آلی بستگی به مقدار MBAS دارد، سورفاکتانت‌های آنیونی در بین بسیاری از مواد طبیعی و مصنوعی رایج‌تر بوده و فعالیت متیلن بلو را آشکار می کنند.

روش MBAS برای تخمین میزان سورفاکتانت‌های آنیونی آبها و فاضلابها قابل استفاده میباشد. این روش نسبتا ساده و دقیق بوده و با سه استخراج متوالی، سورفاکتانت را از محلول آبی حاوی متیلن بلو بدخل کلروفرم (CHCl_3) منتقل می کند .

در این روش صابونها واکنش نمی دهند، آنها بعنوان پاک کننده، نمکهای ۲۰-۱۰ کربنه اسیدهای چرب و با فرمول کلی $[\text{RCO}_2]^- \text{Na}^+$ می باشند.

سورفاکتانت‌های غیرصابونی آنیونیک عموماً در فرمولاسیون پاک کننده‌ها و به صورت سورفاکتانت‌های سولفونات، $[\text{RSO}_3]^- \text{Na}^+$ استرسولفات $[\text{ROSO}_3]^- \text{Na}^+$ و غیر یونیکهای سولفات شده $[\text{REnoSO}_3]^- \text{Na}^+$ میباشد و اغلب با یک استخراج ساده توسط CHCl_3 بدست می آیند.

مزاحمتها :

در تعیین سورفاکتانت‌های آنیونی مزاحمت‌های مختلفی وجود دارد از جمله :

مزاحمت موادی مانند سولفونات‌های آلی، سولفات‌ها، کربوکسیلاتها و فنلها و تیوسیانات‌های غیرآلی، سیاناتها، نیترا‌تها و کلرایدها که ممکن است مقداری از متیلن بلو را بدخل فاز کلروفرم منتقل کنند. همچنین سورفاکتانت‌های کاتیونی دیگر مانند آمینها نیز از جمله عوامل مزاحم می باشند و در تشکیل جفت یون با متیلن بلو رقابت می کنند .

برای حذف مزاحمت‌های دسته اول از روش Back Wash استفاده میشود و مزاحمت‌های ایجاد شده توسط مواد غیرسورفاکتانت را میتوان با تغییر شکل آنها به حداقل رساند.

* سورفاکتانت‌های کاتیونی و کاتیونهای دیگر را میتوان با استفاده از رزین تعویض کننده کاتیون برطرف نمود. استفاده از جذب سطحی و فیلتراسیون و آنالیز، روشهای خوبی برای حذف مزاحمتها می باشند.

حداقل میزان قابل تشخیص :

در این روش حد تشخیص برابر $10 \mu\text{g MBAS}$ می باشد.

کاربرد :

روش MBAS بطور موفقیت آمیزی در امتحان میزان سورفاکتانتهای آنیونی در منابع آب آشامیدنی بکار برده میشود.

مواد بیشماری میتوانند در فاضلابها، آبهای صنعتی و لجن مزاحمتهای جدی ایجاد کنند و این مسئله را میتوان باتعیین دقیق MBAS جستجو کرد.

دستگاهها :

- دستگاه کلریمتری، یکی از دو مورد زیر:
- اسپکتروفتومتر برای استفاده در طول موج ۶۵۲ نانومتر و دارای سلی به ضخامت ۱ سانتیمتر
- فیلتر فتومتر مجهز به فیلتر رنگ قرمز و توانائی ارائه بیشترین عبور در طول موج ۶۵۲ نانومتر
- قیفهای جداکننده: این قیفها باید در محل شیرهای خود حاوی مواد موثر بر حلال نباشند.

معرفهای لازم :

- محلول استوک LAS: مقداری از ترکیب تجاری LAS را که معادل ۱ گرم LAS ۱۰۰٪ خالص باشد وزن نموده و در آب مقطر حل نموده و آنرا به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر برسانید. (۱mL = ۱mg LAS)

این محلول را برای بحداقل رساندن تجزیه بیولوژیکی در یخچال نگهداری کرده و در صورت لزوم آنرا بطور هفتگی تهیه کنید.

- محلول استاندارد LAS: ۱۰ میلی لیتر از محلول استوک LAS را توسط آب به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر برسانید. (۱/۱۰۰ mL = ۱۰/۱۰۰ μg LAS)، این محلول را بطور روزانه تهیه کنید.

- محلول شناساگر فنل فتالئین الکی

- سدیم هیدروکسید ۱N

- سولفوریک اسید ۶N و ۱N

- کلروفرم CHCl₃

* توجه :

بخارات کلروفرم سمی میباشند، مراقبتهای لازم را برای جلوگیری از استنشاق آن بعمل آورید.

معرف متیلن بلو: ۱۰۰ میلی گرم متیلن بلو را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل نموده، ۳۰ میلی لیتر از آنرا در بالن حجمی ۱۰۰۰ میلی لیتری منتقل کنید و به آن ۴۱ میلی لیتر ۶ N H₂SO₄ و ۵۰ گرم سدیم منوبازیک فسفات همراه با یک مولکول آب (NaH₂PO₄. H₂O) افزوده و آنقدر تکان بدهید تا حل شود، سپس آنرا به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر برسانید.

- متانول CH₃OH**

- محلول شستشو: در یک بالن ۱۰۰۰ میلی لیتری به ۵۰۰ میلی لیتر آب، ۴۱ میلی لیتر ۶ N H₂SO₄ و ۵۰ گرم NaH₂PO₄ H₂O اضافه کرده، بهم بزنیید تا بطور کامل حل شود آنگاه حجم را به یک لیتر برسانید.
- هیدروژن پراکسید ۳۰٪: برای اکسیداسیون سولفیدها، البته در صورتی که موجود باشند.

- پشم شیشه: برای برطرف کردن مزاحمتها در تصفیه مقدماتی
- آب مقطر: جهت تهیه محلولها و معرفها

روش کار :

- تهیه منحنی کالیبراسیون

یک سری ده تایی از قیفهای جداکننده، حاوی ۰، ۱، ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱، ۱۳، ۱۵ و ۲۰ میلی لیتر از محلول LAS استاندارد تهیه کرده و با افزودن مقدار کافی آب مقطر، حجم را در هر قیف جداکننده به ۱۰۰ میلی لیتر برسانید. هر یک از استانداردها را بطوریکه در قسمت د بیان میشود عمل کنید و منحنی کالیبراسیون جذب را تهیه کنید. میکروگرماهای LAS بدست آمده از روی منحنی، میزان LAS مصرفی را بیان می کند.

- حجم نمونه ها

برای آنالیز صحیح آنها و فاضلابها باید حجم نمونه براساس غلظت MBAS مورد انتظار در این منابع انتخاب شود.

غلظت MBAS مورد انتظار mg / L	میلی لیتر نمونه گرفته شده
۰/۰۲۵-۰/۰۸	۴۰۰
۰/۰۸-۰/۴	۲۵۰
۰/۴-۲/۰	۱۰۰

اگر غلظت MBAS مورد انتظار بالای ۲ میلی گرم در لیتر باشد یک نمونه حاوی ۲۰۰ میکروگرم MBAS را تا حجم ۱۰۰ سی سی رقیق کنید. برای نمونه هایی که آنالیز شیمیایی شده اند آنچه باقیمانده است را در ۱۰ یا ۲۰ میلی لیتر متانول حل نموده و بطور کمی همه آن (یا یک قسمت از آنرا اگر بیش از ۲۰۰ μg MBAS مورد انتظار میباشد) را به ۲۵ تا ۵۰ میلی لیتر آب منتقل کنید و بدون جوشاندن تا زمانیکه متانول از بین برود آنرا تبخیر کنید. برای جلوگیری از خشک شدن آنرا توسط آب تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر رقیق کنید.

- عمل پراکسید

در صورت لزوم برای جلوگیری دکلره (بیرنگ) شدن متیلن بلو توسط سولفیدها چند قطره H_2O_2 ۳٪ اضافه کنید.

- تشکیل کمپلکس واستخراج

نمونه را به یک قیف جداکننده وارد کرده و با افزایش قطره قطره ۱ N NaOH، آنرا قلیایی کنید، بعنوان شناساگر از فنل فتالئین استفاده کنید و سپس رنگ صورتی حاصل را با افزایش ۱ N H_2SO_4 ، از بین ببرید. ۱۰ میلی لیتر متیلن بلو به آن افزوده و بمدت ۳۰ ثانیه قیف را بشدت بهم بزنید. تکان دادن بیش از حد ممکن است سبب تشکیل امولسیون شود برای شکستن امولسیونها حجم کمی از ایزوپروپیل الکل (کمتر از ۱۰ میلی لیتر) اضافه کنید، به استانداردها نیز همین مقدار را اضافه کنید. بعضی از نمونه ها برای جدا شدن فازهایشان از یکدیگر نیاز به زمان بیشتری دارند. قبل از انتقال لایه CHCl_3 قیف را به آرامی تکان داده بگذارید بماند.

لایه CHCl_3 را به داخل یک قیف جداکننده دیگر وارد کنید. لوله اولین قیف جداکننده را با مقدار کمی CHCl_3 بشوئید و دوبار دیگر عمل استخراج را تکرار کنید به این صورت که هر بار ۱۰ میلی لیتر CHCl_3 به فاز آبی موجود در قیف جداکننده اضافه نموده و دکانته کنید تا کمپلکس بطور کامل توسط کلروفرم استخراج شود. اگر رنگ آبی در فاز آبی ضعیف و ناپدید شد، نمونه را دور ریخته و با نمونه‌ای با حجم کمتر عمل را تکرار کنید. کل CHCl_3 استخراج شده در مراحل قبل را در یک قیف جداکننده جمع‌آوری کرده و به آن ۵۰ میلی لیتر محلول شستشو اضافه نموده و بمدت ۳۰ ثانیه بشدت تکان دهید و بگذارید بماند، در این مرحله امولسینها نمی‌توانند تشکیل شوند.

بعد از این مرحله لایه CHCl_3 را از درون یک قیف حاوی پشم شیشه بداخل یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتر بکشید، آنچه بدست می‌آید باید شفاف باشد. در مرحله بعد دوبار دیگر و هر بار با استفاده از ۱۰ میلی لیتر CHCl_3 مایع شستشو را استخراج کنید. به عبارت دیگر به مایع شستشو مجدداً ۱۰ میلی لیتر کلروفرم اضافه کرده و بشدت تکان دهید تا اگر از کمپلکس چیزی در مایع شستشو باقی مانده توسط کلروفرم استخراج شود. سپس حاصل این سه مرحله را در بالن حجمی جمع‌آوری نموده و توسط CHCl_3 به حجم برسانید.

اندازه‌گیری:

میزان جذب نمونه و استانداردها را در 652 nm و در مقابل شاهدی از CHCl_3 تعیین کنید.

محاسبه:

از منحنی کالیبراسیون مقدار میکروگرم های LAS را مطابق با جذب های اندازه‌گیری شده بخوانید.

$$\text{mg/L MBAS} = \frac{\text{LAS معلوم } \mu\text{g}}{\text{میلی لیتر نمونه اصلی}}$$

*Standard Method of Water and Wastewater (page 578)

**Standard Method of Water and Wastewater (page 583)

اندازه گیری نیتروژن کج‌دال

مقدمه :

نیتروژن کج‌دال در واقع مجموع نیتروژن آمونیاکی و نیتروژن ترکیبات آلی است که در اثر عمل هضم به سولفات آمونیم تبدیل می شود . نیتروژن آلی کج‌دال را میتوان از طریق کم کردن نیتروژن آمونیاکی از مقدار کل نیتروژن کج‌دال بدست آورد.^۱

اساس روش اندازه گیری :

ابتدا نمونه مورد آزمایش در حضور اسید سولفوریک و یک کاتالیزور گرم می شود در این مرحله برای اطمینان از خروج نیتروژن اکسید شده الکل اضافه می گردد . بعداز هضم، آنچه باقیمانده، تقطیر و آمونیاک بروش اسپکتروفتومتری اندازه گیری می شود و یا اینکه در مورد مقادیر زیاد، محلول تقطیر شده تیترا می گردد.

نگهداری نمونه :

نمونه‌ها را باید حتی‌الامکان بعداز جمع‌آوری مورد آزمایش قرار داد و اگر در فاصله ۲۴ ساعت آنالیز انجام نشد باید نمونه را توسط اسیدسولفوریک غلیظ (۲ میلی‌لیتر برای هر میلی‌لیتر نمونه) اسیدی کرده و در درجه حرارت ۴ درجه سانتیگراد نگهداری نمود.

دستگاهها :

- بالن و کندانسور و رابط کج‌دال (دستگاه تقطیر کج‌دال)
- ارلن مایر ۴۰۰ میلی‌لیتری
- بورت
- هیتر

معرفهای لازم:

- قرص سلنیم از ۹۹۵ گرم سولفات پتاسیم و ۵ گرم پودر سلنیم
- اتانول ۹۵٪
- اسید سولفوریک غلیظ $d = 1/84$
- اسیدسولفوریک ۱N
- محلول معرف مخلوط متیلن‌بلو - متیل‌رد^۲
- محلول سود ۱۰N یا ۴۰۰ گرم در لیتر
- محلول اسید بوریک ۱۰ گرم در لیتر

روش کار

- هضم

حداقل ۵۰ میلی لیتر از نمونه را بیک بالن ۵۰۰ میلی لیتری منتقل کرده و به آن چند دانه پرل و ۱ گرم کاتالیزور (یا یک قرص سلنیم) اضافه نموده و سپس باین مجموعه ۱۰ میلی لیتر اتانول و ۱۰ میلی لیتر اسیدسولفوریک غلیظ افزوده بالن را به کندانسور مجهز و حرارت را تا جوشیدن محلول زیاد کنید. این عمل را به مدت ۲ ساعت ادامه دهید.

- تقطیر

بعد از هضم، محتوای بالن را به یک بالن ۵۰۰ میلی لیتری کجدال منتقل کرده و توسط آب مقطر حجم آنرا به ۲۵۰ میلی لیتر برسانید بعد به آن ۵۰ میلی لیتر سود N ۱۰ و فوراً رابط و کندانسور را به آن وصل کرده و خروجی کندانسور را در یک ارلن مایر حاوی ۱۰ میلی لیتر اسید بوریک و چند قطره معرف مخلوط وارد کنید. دقت کنید که انتهای خروجی کندانسور در محلول اسیدبوریک شناور باشد. عمل تقطیر را تا جمع آوری حدود ۲۰۰-۲۵۰ میلی لیتر از حاصل تقطیر ادامه دهید و بعد از جمع آوری حاصل تقطیر آنرا توسط اسید سولفوریک N ۰/۱ تا ایجاد رنگ ارغوانی تیترا کنید.

توجه :

اگر نمونه حاوی ۲۰-۲ میلی گرم نیتروژن (بر حسب N) باشد از اسید سولفوریک N ۰/۱ استفاده کنید.
اگر نمونه حاوی ۲۰-۲ میکروگرم نیتروژن (بر حسب N) باشد از اسید سولفوریک N ۰/۲ استفاده کنید.

- آزمایش شاهد

آزمایش شاهد را به گونه ای که در بالا گفته شد با استفاده از آب مقطر انجام دهید.

محاسبه :

مقدار نیتروژن کجدال بر حسب میلیگرم N در لیتر را میتوان بوسیله معادله زیر تعیین نمود :

$$mg / L (N) = \frac{(V_1 - V_0) \times 1000 \times C \times 14}{V}$$

V_1 و V_2 به ترتیب حجم اسید سولفوریک N ۰/۱ یا N ۰/۲ مصرفی برای نمونه و شاهد بر حسب میلی لیتر

C = نرمالیت اسید مصرفی

V = حجم نمونه مورد آزمایش بر حسب میلی لیتر

منابع :

1-GEMS/WATER OPERATIONAL GUIDE

2-Standard Method (page 384)

اندازه‌گیری نیتريت

مقدمه :

یون نیتريت در طی عمل اکسایش و احیاء نیتروژن بصورت یک محصول بینابینی بوجود می‌یابد، یعنی هم در مرحله اکسیداسیون آمونیاک به نیترات و هم در مرحله احیاء نیترات. چنین عمل اکسایش و کاهش ممکن است در سیستمهای توزیع آب، تصفیه‌خانه‌های فاضلاب و آبهای طبیعی رخ دهد.

نیتريت می‌تواند از طریق کاربرد عوامل جلوگیری کننده از خوردگی در فرایندهای صنعتی آب وارد منابع آب شود. از نقطه نظر بهداشتی نیتريت عامل بیماری متهموگلوبین بوده و در اثر حل شدن در محلولهای اسیدی نیتروز اسید را بوجود می‌آورد که این ترکیب با آمینهای نوع چهارم واکنش داده و نیتروز آمین‌ها را که از جمله مواد سرطانزا می‌باشند بوجود می‌آورد.

معمولاً یونهای نیتريت در مقادیر کمتر از ۰/۱ میکروگرم در لیتر آبهای آلوده نشده یافت میشوند، یون نیتريت در غلظت کمتر از ۱ میلی‌گرم در لیتر برای آبیان سمی بوده و وجود آن در آب آشامیدنی مجاز نمی‌باشد.

اساس روش اندازه‌گیری :

اساس اندازه‌گیری نیتريت بر پایه تشکیل رنگ و روش اسپکتروفتومتری استوار بوده و عوامل مزاحم در این روش عبارتند از اکسیدهای نیتروژن که در هوای آزمایشگاه وجود دارند و عوامل اکسنده و کاهنده قوی (کلر فعال، سولفیت) در غلظتهای زیاد .

دستگاهها :

- اسپکتروفتومتر برای استفاده در طول موج ۵۴۰ نانومتر و دارای سلی به ضخامت ۱ سانتیمتر

معرفهای لازم :

- محلول معرف : ۰/۵ گرم سولفانیل آمید ($C_6H_8N_2O_2S$) و ۰/۰۵ گرم (۱- نفتیل) اتیلن دی آمین - دی هیدروکلراید ($Cl_2H_{16}C_{12}N_2$) را در ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل نموده و ۱۰/۵ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۳۶٪ و ۱۳/۶ گرم استات سدیم ($CH_3COONa, 3H_2O$) به آن افزوده و حجم محلول را به ۵۰ میلی‌لیتر برسانید . این محلول برای چندین ماه قابل نگهداری می‌باشد.

- محلول استاندارد نیتريت (1000 mg/L) : ۱/۵۰۰ گرم نیتريت سدیم (که بمدت یکساعت در حرارت ۱۰۵ درجه سانتیگراد خشک شده است) را در آب مقطر حل نموده و حجم آنرا به ۱ لیتر برسانید . این محلول را میتوان تقریباً به مدت ۱ ماه در حرارت ۴ درجه سانتیگراد نگهداری نمود . ۱ میلی‌لیتر از محلول حاصل را بوسیله آب مقطر تا حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رقیق کنید (1 mg/L).

آماده سازی نمونه :

آزمایش باید در فاصله چند ساعت پس از جمع‌آوری نمونه انجام شود و در هر صورت نمونه باید تا زمان آزمایش سرد نگه داشته شود. در صورت کدر بودن نمونه باید کدورت آنرا با استفاده از هیدروکسید آلومینیم حذف نمود. اگر pH نمونه بیشتر از ۱۰ و یا ظرفیت بازی آن بیشتر از 6 mmol/L باشد، باید pH نمونه را توسط اسید کلریدریک رقیق تا $\text{pH}=6$ تنظیم نمود.

روش کار :

- ترسیم منحنی استاندارد.

۱-۲۵ میلی لیتر از محلول استاندارد رقیق شده را به داخل بالن ۵۰ میلی لیتری پی پت کرده و آنرا تا حدود ۴۰ میلی لیتر رقیق کنید، سپس ۲ میلی لیتر از محلول معرف به آن اضافه کنید، سپس بالن را با آب مقطر به حجم برسانید، محتوی بالن را بهم زده و بعد از ۱۵ دقیقه در طول موج 540 nm جذب آنرا بخوانید.

- اندازه گیری نمونه

۴۰ میلی لیتر از نمونه (یا حجمی که تا ۴۰ میلی لیتر رقیق شده است) را انتخاب کرده ، آنرا بین ۲-۱/۵ تنظیم نمائید سپس به آن ۲ میلی لیتر از محلول معرف اضافه نموده و نمونه را به حجم ۵۰ میلی لیتر برسانید. بعد از گذشت ۱۵ دقیقه جذب آنرا در طول موج 540 nm اندازه گیری کنید.

- یک نمونه شاهد تهیه و بر روی آن مانند فوق انجام دهید.

- با رسم منحنی استاندارد غلظت نمونه را بدست آورید.

اندازه گیری نیترات بروش آلیاژ دواردا

مقدمه :

در این روش با استفاده از آلیاژ دواردو ($59\% \text{ Al}$ و $39\% \text{ Cu}$ و $2\% \text{ Zn}$) نیترات به آمونیاک احیاء می شود و آمونیاک حاصل تقطیر می شود. میزان نیترات را می توان به روش نسلریزاسیون (Nesslerization) و استفاده از دیسکهای شیشه‌ای استاندارد یا مقایسه چشمی تعیین مقدار کرد، علاوه براین، جهت تعیین نیترات می توان از روش تیتراسیون نیز که در واقع اندازه‌گیری نیتروژن آمونیاکی می باشد استفاده کرد.

علاوه بر نیتراتها، نیتريتها نیز توسط آلیاژ دواردو احیاء می شوند، با وجود این می توان آنها را بطور جداگانه تعیین نمود و این کار را بسرعت و براحتی انجام داد.

بنابراین می توان غلظت نیترات را بطور رضایت بخش با کم کردن غلظت نیتريت از کل نیتروژن اکسید شده تعیین نمود. البته بعضی وقتها فقط کل نیتراتها و نیتريتها در آزمایش خواسته می شود. روش آلیاژ دواردو برای غلظتهای بالاتر از ۱ میلی گرم در لیتر قابل استفاده می باشد. بخصوص برای فاضلابها و منابع آلوده شده، این آنالیز ممکن است روی نمونه اصلی و ترجیحا روی نمونه باقیمانده تعیین آمونیاک انجام گیرد.

مزاحمتها :

قبل از شروع آزمایش باید به روش مناسبی آمونیاک را از نمونه خارج کرد که این عمل یا بوسیله تصفیه مقدماتی و یا با تقطیر باقیمانده تعیین آمونیاک انجام می شود. علاوه براین، هوای آزمایشگاه و آب مقطر مصرفی برای تهیه محلولها نیز باید عاری از آمونیاک باشند، اگر بعضی از معرفها نیاز به صاف شدن دارند، فقط از صافیهای عاری از نیتروژن بایداستفاده کرد. نیتريت را می توان بطور جدا تعیین و جواب را از کل نیتروژن اکسید شده کم نمود.

دستگاهها :

- یک دستگاه تقطیر شیشه‌ای با یک بالن ۸۰۰-۱۰۰۰ میلی لیتری

معرفهای لازم:

- آب عاری از آمونیاک
- محلول سولفات فرو ($100 \text{ g/L FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- اسید سولفوریک
- رزین تعویض کننده یون (کاتیونی)
- محلول شناساگر اسید بوریک
- اسید کلریدریک 0.00714 N
- اکسید منیزیم

- پودر آلیاژ دواردا : اگر پودر خوبی در دسترس نیست، این ماده را باید از یک مش سایز ۴۰۰-۲۰۰ عاری از نیتروژن عبور داد، این ماده رامیتوان به همین صورت خریداری نمود اما یک آزمایش شاهد نیز بایستی همراه با آزمایش اصلی صورت گیرد.
- هیدروکسید سدیم ۱۰N

روش کار :

قبل از سوار کردن دستگاه، بالن تقطیر و کندانسور را بخوبی شسته و برای تمیز شدن دستگاه از هر نوع آلودگی توسط آمونیاک، حدود ۳۵۰ میلی لیتر آب (ترجیحا آب بدون آمونیاک) را به بالن وارد کرده و تا زمانیکه حاصل تقطیر بدون آمونیاک شود (بوسیله آزمایش با معرف نسلر) تقطیر را ادامه دهید، سپس بالن تقطیر را خالی کرده و بگذارید سرد شود.

در مرحله بعد ۲۰۰ میلی لیتر از نمونه (یا حجم مناسبی از نمونه حاوی نیترات زیاد را در داخل بالن ریخته و توسط آب تا حجم ۲۰۰ سی سی رقیق کنید) را وارد بالن کرده و ۱۰ میلی لیتر سدیم هیدروکسید ۱۰ N به آن اضافه کرده و این مجموعه را تبخیر کنید تا حجم محتوای بالن تقطیر به ۱۰۰ میلی لیتر برسد، سپس اجازه دهید تا باقیمانده سرد شود سپس تقطیر را به صورتی که گفته خواهد شد ادامه دهید.

- تقطیر

به باقیمانده سرد شده (مرحله قبل) مقدار کافی آب بدون آمونیاک افزوده و حجم را در بالن تقطیر به ۳۵۰ میلی لیتر برسانید، سپس ۱ میلی گرم آلیاژ دواردا اضافه کرده و فوراً بالن و کندانسور را بهم وصل کنید. بعد از چند دقیقه سر لوله رادر مایع دریافت کننده غوطه ور کرده و تقطیر را شروع کنید. اگر انتظار می رود که مقدار آمونیاک در حاصل تقطیر کمتر از ۱ میلی گرم باشد بدقت محتوای بالن را حرارت داده و موقعی که به نقطه جوش رسید یا در آن حباب ایجاد شد حرارت را کم کرده و تقطیر را با سرعت ۱۰-۵ میلی لیتر در دقیقه انجام دهید تا اینکه حدود ۲۵۰ میلی لیتر جمع آوری شود.

آمونیاک را در حاصل تقطیر بروش نسلریزاسیون (مناسب برای غلظتهای کم) و یا تیتراسیون تعیین کنید.

- نسلریزاسیون

حاصل تقطیر را به یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کرده و آنرا تا خط نشانه توسط آب مقطر بدون آمونیاک پر کرده و آمونیاک موجود در نمونه را بوسیله معرف نسلر، بصورتیکه در روش تعیین آمونیاک بکار میرود تعیین کنید^۱

- تیتراسیون

اگر مقدار آمونیاک در حاصل تقطیر بیش از ۱ میلی گرم در لیتر باشد، باید تقطیر و تیتراسیون انجام شود . از بشر ۴۰۰ میلی لیتری بعنوان دریافت کننده استفاده کرده و انتهای لوله کندانسور را زیر مایع جاذب در طول تقطیر نگهدارید و بصورتیکه در روش تیتراسیون نیتروژن آمونیاکی گفته شده، کار را شروع کنید^۲

محاسبه :

برای روش نسلریزاسیون

$$\text{نیترژن برحسب نیترات } mg / L (N) = \frac{C.M}{V} - n$$

C = غلظت نیترژن آمونیاکی برحسب mg N/L در بالن بعداز تقطیر با آلیاژ دواردا

M = حجم بالن برحسب ml

V = حجم نمونه رقیق نشده برحسب میلی لیتر mL

n = غلظت نیترژن نیتريت برحسب mg N/L که بطور جداگانه تعیین شده است .

برای روش تیتراسیون:

$$\text{نیترژن برحسب نیترات } N = \frac{(a-b) \times 100}{V} mg / L$$

a = حجم اسید N ۰/۰۰۷۱۴ مصرفی برای تیتراسیون حاصل تقطیر نمونه برحسب میلی لیتر

b = حجم اسید N ۰/۰۰۷۱۴ مصرفی برای تیتراسیون حاصل از تقطیر شاهد برحسب میلی لیتر

V = حجم نمونه رقیق نشده برحسب میلی لیتر

n = غلظت نیترژن نیتريت برحسب میلی گرم در لیتر ازت که بطور جداگانه تعیین شده است

محاسبات مشابه بدون کم کردن نیتريت، میزان نیترژن اکسید شده را بدست می دهد .

توجه :

نتایج را برحسب نیترژن نیترات بصورت میلی گرم درلیتر بیان کنید .

دقت : برای غلظتهای بالای نیترات، نتایج حاصل از این روش با نتایج حاصل از روش بروسین، از نظر دقت قابل

مقایسه می باشند .

1- Standard Method page 379 , GEMS page 127 , Chapter 3

2-Standard Method page 383

اندازه گیری نیترات به روش اسپکتروفتومتری (U.V)

مقدمه :

این تکنیک فقط برای اندازه گیری نیترات نمونه های حاوی مقادیر کم مواد آلی ، نمونه های آب آلوده نشده و منابع آب آشامیدنی بکار می رود . نمودار استاندارد نیترات (NO_3^-) تا مقدار ۱۱ میلی گرم در لیتر نیترات از قانون بیر (Beer) تبعیت می کند.

اندازه گیری جذب U.V در طول موج ۲۲۰ نانومتر تعیین مقدار نیترات را به سرعت امکان پذیر می سازد. به علت اینکه مواد آلی حل شده ممکن است در طول موج ۲۷۵ و ۲۲۰ نانومتر دارای جذب باشند و نیترات فقط در طول موج ۲۲۰ نانومتر دارای جذب است بنابراین اندازه گیری همزمان جذب نمونه در طول موج ۲۷۵ نانومتر می تواند به تصحیح جذب نیترات موجود در نمونه و در واقع به حذف جذب مربوط به مواد آلی حل شده کمک نماید. مقدار این فاکتور تصحیح در جذب به طبیعت و غلظت مواد آلی و نوع نمونه آب بستگی دارد . به عبارت دیگر این روش برای مواردیکه تاثیر مواد آلی حل شده در نمونه برداری جذب نیترات زیاد باشد پیشنهاد نمی گردد. ذرات معلق از دیگر عوامل مزاحم در این روش می باشند که با فیلتراسیون نمونه می توان آنها را بر طرف نمود. همچنین اسیدی کردن نمونه با اسید کلریدریک ۱ نرمال برای جلوگیری از تداخل هیدروکسیدها و کربناتها تا غلظت های بیش از ۱۰۰۰ میلی گرم کربنات کلسیم در لیتر موثر می باشد. در این روش اندازه گیری کلراید هیچگونه تداخلی ایجاد نمی کند.

بطور کلی می توان گفت مواد آلی محلول، سورفاکتانتها و NO_2^- ، Cr^{+6} ، یونهای غیر آلی مثل کلریت و کلراتها از جمله عوامل مزاحم در این روش می باشند.

دستگاهها :

- اسپکتروفتومتر برای استفاده در طول موج ۲۲۰ نانومتر با سل های سیلیکا و پهنای قطر ۱ سانتی متر

- معرفیهای لازم :

- آب عاری از نیترات : از آب مقطر یا دی یونیزه با خلوص بالا برای تمام محلول سازی ها و رقیق سازی ها استفاده شود.

- محلول مادر نیترات : نیترات پتاسیم (KNO_2) را در حرارت 105°C به مدت ۲۴ ساعت خشک کنید . ۰/۷۲۱۸ گرم از آن را در آب حل نموده و حجم آن را به ۱۰۰۰ میلی لیتر برسانید . $1\text{ mL} = 100\ \mu\text{g NO}_3^- - \text{N}$ ، با افزایش ۲ میلی لیتر کلروفرم در لیتر میتوانید این محلول را به مدت ۶ ماه نگهداری کنید .

- محلول حد واسط نیترات : ۱۰۰ میلی لیتر از محلول مادر نیترات را بوسیله آب مقطر تا حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رقیق کنید. ($1\text{ mL} = 10\ \mu\text{g NO}_3^- - \text{N}$)

- اسید کلریدریک ۱ نرمال

روش کار :

به ۵۰ میلی لیتر نمونه شفاف (در صورت لزوم نمونه را فیلتر کنید)، ۱ میلی لیتر HCl افزوده و کاملاً به هم بزنید. محلولهای استاندارد نیترات را در محدوده ۷-۰ میلی گرم نیترات ($\text{NO}_3^- - \text{N/L}$) از طریق رقیق سازی محلولهای حد واسط تهیه کنید (مقادیر ۰ و ۱ و ۲ و ۴ و ۷ و ... و ۳۵ میلی لیتر از محلولهای حد واسط را توسط آب مقطر تا حجم ۵۰ میلی لیتر رقیق کنید).

به هر یک از محلولهای استاندارد ۱ میلی لیتر HCl افزوده و خوب به هم بزنید جذب نمونه و هر یک از محلولهای استاندارد را بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج های ۲۲۰ و ۲۷۵ نانومتر تعیین کنید (دستگاه بوسیله آب مقطر کالیبره شود)

محاسبه:

برای نمونه های استاندارد و مجهول مقادیر جذب در ناحیه ۲۷۵ نانومتر را از مقادیر جذب در ناحیه ۲۲۵ نانومتر کم کنید تا جذب مربوط به نیترات معین و جذب مربوط به مواد آلی محلول حذف شود . سپس نمودار جذب - غلظت ($\text{NO}_3^- - \text{N}$) را با استفاده از مقادیر جذب بدست آمده ترسیم کنید.و با انتقال مقدار جذب تصحیح شده مجهول بر روی نمودار استاندارد غلظت نیترات ($\text{NO}_3^- - \text{N}$) نمونه مورد نظر را مشخص نمائید.

اندازه‌گیری جامدات در فاضلاب

تعاریف :

آب موجود در نمونه : بصورت وزن کم شده یک نمونه بعد از خشک شدن آن در ۱۰۵ درجه سانتی گراد تعریف می شود.

باقیمانده خشک : عبارت از مواد باقیمانده بعد از خشک شدن نمونه در ۱۰۵ درجه سانتی گراد می باشد . برای اندازه‌گیری باقیمانده خشک به همان نحوی که در مورد آب اشاره شده است عمل می کنیم .

دستگاهها :

- کوره
- بوته چینی یا پلیت
- کاغذ صافی
- استوانه مدرج
- قیف بوختر

روش کار :

- اندازه‌گیری باقیمانده خشک

ابتدا یک بوته چینی یا پلیت را تمیز شسته و آنرا در اتو بگذارید تا کاملا خشک شود، بعد آنرا از اتو خارج کرده و بمدت ۱۵ دقیقه در دیسکاتور گذاشته تا سرد شود، در مرحله بعد به دقت آنرا وزن کرده و سپس ۵۰ میلی لیتر از نمونه مورد آزمایش را در آن ریخته و در حرارت ۱۰۵-۱۰۳ درجه سانتیگراد در داخل اتو بمدت ۲ ساعت بگذارید تا کاملا خشک شود در انتها ظرف حاوی نمونه را از اتو خارج و بعد از آنکه آنرا در دیسکاتور سرد کردید دقیقا وزن کنید. تفاوت وزن ظرف خالی و ظرف محتوی نمونه خشک شده بیانگر مقدار باقیمانده خشک در حجم مورد آزمایش می باشد که باید آنرا بر حسب میلی گرم در لیتر گزارش کنید.

- اندازه‌گیری % جامدات فرار و غیر فرار

باقیمانده خشک مرحله قبل را (که دقیقا وزن آنرا می دانید) مجددا بمدت ۱ ساعت و در حرارت 5 ± 550 درجه سانتیگراد بگذارید سپس آنرا در دیسکاتور سرد و دقیقا وزن کنید اختلاف وزن اولیه و نهایی بیانگر مقدار جامدات فرار موجود در حجم نمونه مورد آزمایش میباشد که میتوانید آنرا بصورت % بیان کنید .

$$\text{VS} \% - 100 = \% \text{ جامدات غیر فرار}$$

- اندازه‌گیری جامدات معلق در مایع مخلوط MLSS

۵۰ میلی لیتر از نمونه مورد آزمایش را که کاملا یکنواخت است روی یک کاغذ صافی که قبلا آنرا کاملا خشک و وزن کرده‌اید توسط قیف بوختر صاف کرده و باقیمانده روی صافی را با آب مقطر خوب بشوئید، سپس کاغذ صافی و محتویات آنرا در اتو در درجه حرارت ۱۰۵-۱۰۳ درجه سانتیگراد قرار داده و بگذارید تا کاملا خشک شود بعد آنرا از

- اندازه گیری MLVSS

بعد از اینکه کاغذ صافی و باقیمانده روی آنرا دقیقاً وزن کردید مجدداً آنرا بمدت ۱ ساعت در کوره و در حرارت ۵۵۰ درجه سانتی گراد قرار داده و بعد آنرا در دیسکاتور سرد و سپس وزن کنید. تفاوت این وزن با وزن نهایی در مرحله قبل میزان MLVSS در حجم مورد اندازه گیری است که باید آنرا برحسب میلی گرم در لیتر گزارش کنید.

- اندازه گیری % جامدات قابل ته نشینی

یک لیتر از مایع مخلوط (نمونه مورد آزمایش) را بهم زده و داخل یک استوانه مدرج ۱ لیتری بریزید، حجم لجن ته نشین شده را در فاصله هر ۵ دقیقه یادداشت کنید و این کار را به مدت ۰/۵ ساعت ادامه دهید. در نهایت برای تعیین % جامدات قابل ته نشینی از فرمول زیر استفاده کنید.

محاسبه :

$$\% \text{ جامدات قابل ته نشینی} = \frac{\text{حجم کل لجن ته نشین شده بعد از } 0/5 \text{ ساعت}}{\text{حجم کل لجن}} \times 100$$

- اندازه گیری اندیس حجم لجن SVI

اندیس حجم لجن عبارتست از حجم اشغال شده توسط ۱ گرم از جامدات معلق در مایع مخلوط بعد از ۳۰ دقیقه ته نشینی و در واقع بیانگر موقعیت لجن برای قابلیت ته نشین شدن آن در صافی ثانویه یا نهایی میباشد. برای محاسبه آن فرمول زیر مورد استفاده قرار میگیرد.

محاسبه :

$$SVI = \frac{\% \text{ جامدات قابل ته نشینی} \times 1000}{\text{جامدات معلق مایع مخلوط (MLSS) برحسب mg/L}} \text{ ، اندیس حجم لجن}$$

کواگولاسیون و جارتست

مقدمه :

اصطلاح کواگولاسیون و فلوکولاسیون در طول زمانهای مختلف بطور یکسان برای فرآیندهای زلال سازی آب بکاررفته‌اند.

می‌دانیم که مواد موجود در آب دارای منشاء آلی یا معدنی می‌باشند، مثلاً مواد ایجادکننده کدورت منشاء معدنی و آلی و مواد ایجادکننده بو، رنگ، طعم دارای منشاء آلی می‌باشند. قطر این ذرات از اندازه‌های کمتر از میکرون تا بیشتر از آن متغیر می‌باشد. ذراتی که دارای ابعاد بزرگتر از یک میکرون می‌باشند به راحتی در اثر راکد گذاشتن آب ته‌نشین می‌شوند درحالی‌که ذرات دارای ابعاد کوچکتر از یک میکرون شاید سالیان دراز طول بکشد تا ته‌نشین شوند. همانطور که می‌دانیم فرآیندهای تصفیه شامل کواگولاسیون، فلوکولاسیون، ته‌نشینی و صافی می‌باشد. در فرآیند کواگولاسیون به ته‌نشینی ذرات ریز کمک می‌شود، در واقع این فرآیند به منظور حذف ذرات معلق بویژه گل‌ولای که موجب تیرگی آب می‌شوند، بکار می‌رود.

فرآیند کواگولاسیون عملاً در اثر افزودن یک ماده شیمیایی به آب انجام می‌گیرد و در طی آن اهداف زیر دنبال می‌شود:

حذف کدورت، رنگ، عوامل ایجادکننده TOX ، THM و ذرات ریز ساختار (امولسیونهای نفتی).

در این فرآیند در اثر افزایش ماده شیمیایی به ذرات کلوئیدی پراکنده در محلول بدلیل خنثی شدن نیروی دافعه بین ذرات، سیستم تعادل پایدار خود را از دست داده و ذرات ریز به همدیگر نزدیک شده و به هم می‌چسبند در واقع مکانیسم عمل به این صورت است که هنگامیکه ماده کواگولانت به آب افزوده می‌شود، این ماده هیدرولیز شده و محصولاتی با بار مثبت بوجود می‌آورد، این اجزاء ذرات کلوئیدی دارای بار منفی را به خود جذب کرده و باعث کاهش بار سطحی آنها به صورت جزئی بار مثبت، صفر، جزئی بار منفی می‌شوند، در این حالت سوسپانسیون پایدار خود را از دست داده و در اثر بهم زدن می‌توان این ذرات را به هم برخورد داد. فرآیند کامل همراه با اختلاط سریع در لحظه‌ای کوتاه کمتر از ۱ ثانیه می‌باشد.

عوامل مؤثر در کواگولاسیون :

pH، درجه حرارت، ترکیب آب، نوع ماده کواگولانت و شرایط اختلاط و شرایط فیزیکی کواگولاسیون برای هر نمونه آب باید به طور تجربی تعیین گردد.

ترکیبات متعددی از جمله فسفات، آلومینیم، آهن و پلی‌الکترولیتها در فرآیند کواگولاسیون بکار می‌روند که متداولترین آنها سولفات مضاعف آلومینیم است. بعد از مرحله کواگولاسیون مرحله چسبیدن ذرات به یکدیگر و تشکیل ذرات بزرگتر یا فلوک است که در این مرحله اختلاط آرام و مداوم با زمان بیشتر به تشکیل فلوک کمک می‌کند.

آزمایش جار، امکان مطالعه بر روی این فرآیند را فراهم می‌کند، با انجام این آزمایش دوز بهینه کواگولاسیون معلوم می‌گردد. در این آزمایش حداقل زمان لازم برای ظهور جوانه‌های فلوک در مرحله فلوکولاسیون و نیز اندازه تعداد غالب فلوکها یادداشت می‌شود. اگر اندازه فلوک از پایین به بالای ظرف کوچک شود عمل بخوبی انجام

تعیین دوز بهینه ماده کواگلانت :

- ۱- تعیین حدود مطلوب برای مقدار منعقدکننده
- ۲- تعیین مقدار دقیق ماده منعقدکننده

دستگاهها :

- pH متر
- کدورت سنج
- دستگاه جار

معرفهای لازم :

- محلول اسید نیتریک ۱ نرمال
- محلول سود ۱ نرمال
- مواد منعقد کننده

روش کار :

- به هر لیتر آب مورد نظر بعد از تنظیم pH مقادیر معینی از ۰ - ۳۰ میلی گرم ماده منعقدکننده افزوده و آزمایش جار را به صورت زیر انجام می دهیم .
- ۱- یک دقیقه، ۱۰۰ دور (اختلاط سریع) یا ۷/۵ دقیقه با سرعت اختلاط ۶۰ دور در دقیقه
 - ۲- ۱۵ دقیقه، ۴۰ دور (اختلاط آرام) یا ۷/۵ دقیقه با سرعت اختلاط ۴۰ دور در دقیقه
 - ۳- ۲۰ دقیقه (ته نشینی) یا ۵ دقیقه با سرعت اختلاط ۲۰ دور در دقیقه
 - ۴- اندازه گیری کدورت از یک سوم سطح مایع روئی

جدول راهنما برای انجام آزمایش جار

شماره ظرف	آلوم mg/L	کدورت ثانویه (N.TU)	کدورت اولیه (N.TU)
۱	۲۰	-	-
۲	۲۵	-	-
۳	۳۰	-	-
۴	۳۵	-	-
۵	۴۰	-	-

اندازه‌گیری مقدار اکسیژن محلول

مقدمه :

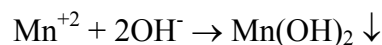
تمام موجودات زنده برای انجام متابولیسم و تهیه انرژی جهت رشد و تولید مثل نیاز به اکسیژن به فرمهای مختلف دارند. واکنشهای هوازی دارای اهمیت خاصی بوده زیرا به اکسیژن آزاد نیاز دارند. تمام گازهای موجود در هوا به مقادیر مختلف در آب محلولند. نیتروژن و اکسیژن بعلاوه حلالیت کم در آب مورد توجه می‌باشند. زیرا با آب فعل و انفعال شیمیایی انجام نداده و حلالیت آنها مسقیما به فشار جزئی آنها بستگی دارد.

حلالیت اکسیژن در درجه حرارت‌های مختلف آب متفاوت است. مقدار حلالیت اکسیژن اتمسفر در آب نسبتا خالص از ۱۴/۶ میلی‌گرم در لیتر در صفر درجه سانتی‌گراد تا ۷ میلی‌گرم در لیتر در ۳۵ درجه سانتی‌گراد تحت فشار ۱ اتمسفر متفاوت است. اکسیژن به مقدار کم در آب محلول بوده و حلالیت آن با فشار اتمسفر و درجه حرارت متغیر است. کمبود حلالیت اکسیژن در آب یکی از فاکتورهای اصلی است که ظرفیت تصفیه طبیعی آب را کاهش میدهد. لذا تصفیه فاضلابها قبل از ورود به رودخانه‌ها ضروری میگردد. اکسیژن محلول در فاضلابها فاکتوری برای تعیین واکنشهای هوازی و بیهوازی میباشد. با تعیین اکسیژن محلول رودخانه‌ها نیز میتوان آلودگی آنها را کنترل نمود. اکسیژن فاکتور مهمی در ایجاد خوردگی آهن و فولاد بخصوص در سیستمهای توزیع آب و بویلرها میباشد. لذا تعیین مقدار اکسیژن محلول برای کنترل خوردگی آب بکار می‌رود.

اساس روش اندازه‌گیری :

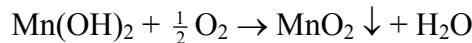
معمولی‌ترین روش تعیین اکسیژن محلول براساس آزاد کردن ید توسط اکسیژن محلول میباشد ید آزاد شده معمولاً توسط یک محلول احیاء کننده مانند تیوسولفات سدیم اندازه‌گیری میشود. چسب نشاسته خاتمه عمل را نشان میدهد. نشاسته ید آزاد شده را جذب نموده و رنگ آبی ایجاد میکند و هنگامیکه تمامی ید آزاد گردید محلول بیرنگ میشود. روش وینکلر یا یدومتري روش استاندارد برای تعیین اکسیژن محلول میباشد. این روش براساس اکسیداسیون Mn^{+2} به ظرفیت بالاتر Mn^{+4} در محیط قلیایی توسط اکسیژن میباشد. منگنز با ظرفیت چهار یون یدید را در محیط اسیدی به ید آزاد اکسیده میکند و مقدار ید آزاد شده که برابر با اکسیژن محلول میباشد توسط تیتراسیون با تیوسولفات استاندارد اندازه‌گیری میشود. در این روش وجود بعضی از مواد مانند نیتريت‌ها و آهن سه ظرفیتی قابلیت اکسیدکنندگی I^- را به I_2 دارند. و نتیجه آزمایش را زیاد نشان میدهند و بعکس مواد احیاءکننده مانند SO_3^{-2} ، S^{-2} ، Fe^{+2} ید را احیاء کرده و به I^- تبدیل میکنند و نتیجه آزمایش را کمتر از حد واقعی نشان می‌دهند. بنابراین روش تصحیح نشده وینکلر برای آبهایی که نسبتا خالص می‌باشند مورد استفاده قرار می‌گیرد.

چنانچه اکسیژن در محیط وجود نداشته باشد با افزایش سولفات منگنز و معرف یدور قلیایی (KI, NaOH) رسوب سفید رنگ $Mn(OH)_2$ تشکیل میگردد.



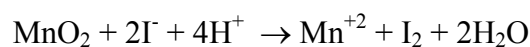
رسوب سفید رنگ

اگر در محیط اکسیژن موجود باشد مقداری از Mn^{+2} به ظرفیت بالاتر اکسید شده و رسوب قهوه‌ای رنگ MnO_2 ظاهر میگردد.

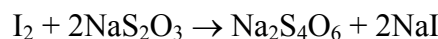


رسوب قهوه‌ای رنگ

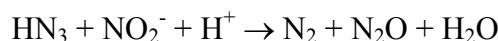
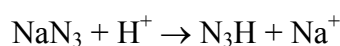
اکسیداسیون Mn^{+2} به MnO_2 به آهستگی انجام میگردد. بدین منظور محلول تکان داده میشود تا تمام اکسیژن محلول بصورت ترکیب درآید. حرکت دادن محلول برای مدت حداقل ۲۰ ثانیه لازم است در صورتیکه آب مورد آزمایش شور باشد زمان تماس بایستی بمراتب طولانی‌تر باشد. پس از حرکت دادن، نمونه را برای ترکیب کامل اکسیژن در جایی ساکن گذاشته و پس از مدتی به آن اسید سولفوریک اضافه میکنند. در محیط اسیدی MnO_2 یون I^- را اکسید کرده و ید آزاد می‌کند.



برای انجام واکنش بطور کامل بایستی درب بطری را بست و برای حداقل ۱۰ ثانیه آنرا تکان داد تا ید بطور یکسان در تمام محلول پخش گردد. ید حاصله را با تیوسولفات سدیم استاندارد تیترو میکنند.



همانطور که اشاره شد یون نیتريت یکی از مواد مزاحم در تعیین اکسیژن محلول میباشد. یون نیتريت Mn^{+2} را اکسید نمیکند ولی I^- را در محیط اسیدی به I_2 اکسید می‌نماید. لذا اگر نیتريت در محیط وجود داشته باشد تشخیص نقطه پایانی مشکل خواهد بود. زیرا به محض اینکه رنگ آبی معرف نشاسته و ید محو میگردد نیتريتها مقداری از I^- را به I_2 اکسید کرده و رنگ آبی دوباره ظاهر میگردد. برای حذف دخالت نیتريتها از آزيد سدیم (NaN_3) استفاده میشود.



بدین طریق دخالت نیتريتها حذف میگردد.

معرفهای لازم:

- محلول سولفات منگنز: مقدار ۴۸۰ گرم $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ یا ۴۰۰ گرم $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ و یا ۳۶۴ گرم $MnSO_4 \cdot H_2O$ را در آب مقطر ۰ حل کرده و حجم آنرا به ۱ لیتر برسانید.
- معرف یدورآزيد قلیایی: مقدار ۵۰۰ گرم از $NaOH$ را با ۱۵۰ گرم یدور پتاسیم در آب مقطر حل کرده و حجم آنرا به ۱ لیتر برسانید به آن مقدار ۱۰ گرم آزيد سدیم که در ۴۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده اضافه کنید.
- اسید سولفوریک غلیظ:
- نشاسته: ۲ گرم نشاسته و ۰/۲ گرم اسید سالیسیلیک را در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر گرم حل کنید.

- سدیم تیوسولفات استاندارد N ۰/۰۲۵ : ۶/۲۰۵ گرم از $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ را در آب مقطر جوشیده سرد حل کرده به آن ۰/۴ گرم سود افزوده و در بالن ژوژه ۱ لیتری به حجم برسانید این محلول را در مقابل محلول استاندارد ۰/۰۲۵ نرمال بیکرومات پتاسیم استاندارد کنید.

روش کار :

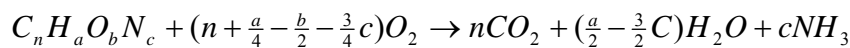
به نمونه مورد آزمایش که در بطریهائی ۲۵۰ میلی لیتری یا ۳۰۰ میلی لیتر جمع آوری شده مقدار ۱ میلی لیتر محلول سولفات منگنز و ۱ میلی لیتر معرف یدور آزید قلیایی اضافه کنید. سپس درب بطری را با دقت بسته چندین بار آنرا تکان داده تا رسوب هیدروکسید منگنز ظاهر گردد. بعد از ته نشین شدن رسوب مقدار ۱ میلی لیتر اسیدسولفوریک غلیظ به آن افزوده و آنرا مخلوط کنید تا رسوب بطور کامل حل شود. ۲۰۰ میلی لیتر از محلول فوق را در یک ارلن ریخته و با تیوسولفات ۰/۰۲۵ نرمال تا رنگ زرد کم رنگ تیترا کنید. سپس چند قطره چسب نشاسته به آن افزوده و تیتراسیون را تا بیرنگ شدن محلول ادامه دهید. حجم تیوسولفات مصرفی را یادداشت کنید . با استفاده از معادله های واکنش مقدار اکسیژن نمونه را بر حسب میلی گرم در لیتر محاسبه کنید.

۱ میلی لیتر تیوسولفات ۰/۰۲۵ نرمال = ۰/۲ میلی گرم DO

اندازه گیری BOD

مقدمه :

BOD عبارتست از مقدار اکسیژن مورد نیاز باکتریها که تحت شرایط هوایی ، مواد آلی قابل تجزیه شدن را تجزیه کنند. این آزمایش برای تعیین شدت آلودگی فاضلابهای شهری و صنعتی مورد استفاده قرار میگیرد. میزان اکسیداسیون بیوشیمیایی توسط تعیین اکسیژن محلول باقیمانده در زمانهای مختلف قابل اندازه گیری میباشد. برای انجام آزمایش BOD بایستی نمونه را از مجاورت با هوا حفظ کرد تا میزان اکسیژن محلول در آن تغییر نکند. واکنشهای اکسیداسیون که در آزمایش BOD انجام می گیرد نتیجه فعالیت باکتریها بوده و سرعت واکنش به تعداد باکتریها، درجه حرارت و PH بستگی دارد.



معمولا آزمایش BOD در ۲۰ درجه سانتیگراد انجام میگیرد از نظر تئوری زمانی نامحدود برای اکسیداسیون مواد آلی توسط باکتریها لازم است. ولی معمولا مدت ۲۰ روز را که در طی آن ۹۵٪ تا ۹۹٪ از مواد آلی اکسیده میشوند بعنوان زمان لازم برای اکسیداسیون مواد آلی در نظر میگیرند. از آنجا که این مدت طولانی است و درصد زیادی از مواد آلی (حدود ۷۰٪) در ۵ روز اول تجزیه میشوند معمولا آزمایش را در مدت ۵ روز انجام داده و نتیجه را بصورت BOD₅ نشان میدهند. اساس روش اندازه گیری BOD براساس تعیین مقدار اکسیژن محلول میباشد. واحد BOD برحسب mg O₂/L بیان میگردد.

معرفهای لازم :

- محلول بافر فسفات: ۸/۵ گرم KH₂PO₄، ۲۱/۷۵ گرم K₂HPO₄، ۳۳/۴ گرم Na₂HPO₄.7H₂O و ۱/۷ گرم NH₄Cl را در ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر ریخته حجم آنرا به ۱ لیتر برسانید. PH چنین آبی بایستی ۷/۲ باشد.
- محلول سولفات منیزیم: ۲۲/۵ گرم MgSO₄.7H₂O را در آب مقطر حل کرده و حجم آنرا به ۱ لیتر برسانید.
- محلول کلرید کلسیم: ۲۷/۵ گرم CaCl₂ را در آب مقطر حل کرده و حجم آنرا به ۱ لیتر برسانید.
- محلول کلرور فریک: ۰/۲۵ گرم FeCl₃.6H₂O را در آب مقطر حل کرده حجم آنرا به ۱ لیتر برسانید.
- محلولهای اسیدی و قلیایی ۱N
- محلول سولفیت سدیم ۰/۲۵ N: مقدار ۱/۵۷۵ گرم Na₂SO₃ را در ۱ لیتر آب مقطر حل کنید این محلول پایدار نبوده و بایستی روزانه تهیه گردد.

- سید (Seed) : سید یا محلول بارآور کننده محلولی است حاوی باکتریهای تجزیه کننده که معمولا جهت افزایش فعالیت باکتریایی به فاضلابهای صنعتی اضافه می گردد. لجن حاصل از ته نشینی ثانویه و یا پس آب حاصل از تصفیه و نیز خاک سطحی و فعال را که در آزمایشگاه تقویت گردیده میتوان بعنوان بارآور مورد استفاده قرار داد. آنالیز فاضلابهای خانگی و شهری نیازی به سید (Seed) ندارد.

روش کار :

- تهیه آب رقیق کننده

آب مقطری که به منظور رقیق سازی نمونه در بطری مخصوص بکار میرود بایستی تا حد امکان اشباع از اکسیژن محلول باشد. بدین منظور میتوان آب را بوسیله پمپ و یا از طریق ظرف به ظرف کردن هوادهی نمود. پس از هوادهی درجه حرارت آنرا تا نزدیک ۲۰ درجه سانتیگراد برسانید و به ازای هر لیتر آب ۱ میلی لیتر از محلولهای بافر فسفات، سولفات، منیزیم، کلرور فریک و کلرور کلسیم به آن بیفزایید. در صورت نیاز به آن مقدار محدودی سید اضافه کنید.

نمونه‌های مورد نظر با نسبت معینی رقیق می گردد. بدیهی است هرچه فاضلاب حاوی مواد آلی بیشتری باشد بایستی به میزان بیشتری رقیق گردد. یکی از نسبتهای رقت مورد نظر به شرح زیر میباشد.

فاضلاب صنعتی با مواد آلوده بسیار زیاد	با نسبت رقت ۱/۰ - ۱ درصد
فاضلاب خام و ته نشین شده	با نسبت رقت ۱ - ۵ درصد
پسابهای حاصل از تصفیه	با نسبت رقت ۲۵ - ۵ درصد
آب رودخانه‌ها	با نسبت رقت ۱۰۰ - ۲۵ درصد

- طریقه عمل

بسته به نوع فاضلاب مقدار معینی از نمونه مورد نظر را توسط آب رقیق کننده در یک ظرف ۱ لیتری یا ۲ لیتری رقیق کرده تا رقت مورد نظر بدست بیاید. به کمک سیفون و یا بطور کاملاً آرام محلول فوق را در ۲ شیشه مخصوص BOD که حجم آن معین می باشد بریزید.

اکسیژن محلول یکی از شیشه‌ها را بلافاصله تعیین مقدار کنید. درب شیشه دوم را گذاشته و برای انکوباسیون بمدت ۵ روز در انکوباتور ۲۰ درجه بگذارید. پس از این مدت شیشه دوم را نیز تعیین مقدار نمائید. در خلال این مدت بایستی از نفوذ اکسیژن بداخل محلول کاملاً جلوگیری نمود. بدین منظور شیشه را همواره پراز آب نگه می داریم.

محاسبه :

اگر اکسیژن محلول در نمونه رقیق شده را D_1 و اکسیژن محلول نمونه رقیق شده پس از انکوباسیون را D_2 و کسراعشاری رقت مورد نظر را P بنامیم میزان BOD را میتوان از فرمول زیر محاسبه نمود.

$$BOD = mg O_2 / L = \frac{D_1 - D_2}{P}$$

اندازه گیری COD

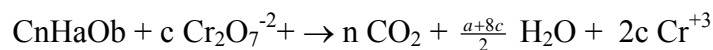
مقدمه :

COD عبارتست از مقدار اکسیژن مورد نیاز برای اکسیداسیون شیمیایی مواد آلی موجود در یک نمونه. آزمایش COD برای اندازه گیری مقدار مواد آلی فاضلاب و آبهای طبیعی بکار میرود. این آزمایش یکی از متداولترین آزمایشات برای تعیین شدت آلودگی فاضلابهای خانگی و صنعتی میباشد. در طی آزمایش COD مواد آلی بدون توجه به منشاء آنها به انیدرید کربنیک و آب تبدیل میشوند و چنانچه ازت در ماده آلی وجود داشته باشد ابتدا به آمونیاک و سپس به نیترات تبدیل می شود.

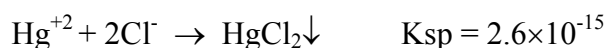
از آزمایش COD برای اندازه گیری مواد آلی فاضلابهای صنعتی و خانگی که دارای ترکیبات سمی برای حیات بیولوژیکی هستند نیز استفاده میشود این موضوع برتری آزمایش COD را نسبت به BOD نشان می دهد. همچنین آزمایش COD را میتوان در مدت ۳ ساعت در مقایسه با ۵ روز برای آزمایش BOD انجام داد. عموماً COD یک فاضلاب از BOD آن بیشتر بوده زیرا مقدار ترکیباتی که میتوانند بصورت شیمیایی اکسیده شوند از ترکیباتی که بصورت بیولوژیکی اکسیده می شوند بیشتر است.

اساس روش اندازه گیری :

میزان اکسیژن معادل مواد آلی قابل اکسیده شدن را میتوان با استفاده از یک ماده اکسید کننده قوی در یک محیط اسیدی محاسبه کرد. برای نیل به این هدف دی کرومات پتاسیم بهترین ماده شناخته شده میباشد. زیرا بیکرومات تعداد کثیری از مواد آلی را بکلی اکسیده کرده و به CO_2 و H_2O تبدیل میکند اکسیداسیون در حضور مقدار زیادی از بیکرومات انجام شده و بیکرومات اضافی به سادگی قابل اندازه گیری میباشد. برای کامل شدن اکسیداسیون توسط بیکرومات آزمایش را باید در دمای زیاد و در محیط اسیدی انجام داد. همچنین وجود یک کاتالیزور (سولفات نقره) برای کمک به اکسیداسیون برخی از مواد آلی لازم است. برای اینکه مواد فرار موجود در فاضلاب و یا موادی که در طی عمل اکسیداسیون ایجاد میشوند از محیط عمل خارج نشوند عمل اکسیداسیون با استفاده از دستگاه تقطیر برگشتی انجام میگردد. واکنش اصلی را میتوان به صورت کلی زیر نوشت:



کلیه مواد غیر آلی اکسید شونده موجود در نمونه تداخل ایجاد کرده و مقدار COD را بیشتر از مقدار واقعی آن نشان میدهند. یونهای Fe^{+2} ، Cl^- ، NO_2^- جزو آندسته از موادی هستند که اکسید شده و ایجاد اشکال میکنند. مقدار آهن دوظرفیتی معمولاً در فاضلاب خیلی کم میباشد. برای حذف اثر Cl^- به محلول نمونه مقداری سولفات جیوه اضافه میکنند سولفات جیوه با کلرید ایجاد رسوب کلرور جیوه میکند.



اگر یون NO_2^- زیاد در نمونه وجود داشته باشد برای از بین بردن این مزاحمت به نمونه مقداری اسید سولفامیک اضافه میکنند.

معرفهای لازم:

- محلول استاندارد دی کرومات پتاسیم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ N ۰/۲۵: ۱۲/۲۵۹ گرم را که قبلا در ۱۰۳ درجه سانتیگراد برای مدت ۲ ساعت خشک شده است را در آب مقطر حل نموده و حجم آنرا به ۱ لیتر برسانید.
- اسیدسولفوریک غلیظ حاوی ۵/۵ گرم سولفات نقره به ازاء هر ۱ کیلوگرم اسیدغلیظ.
- معرف فرایون: ۱/۴۸۵ گرم از ۱ و ۱۰ فنانتروالین با یک مولکول آب و ۶۹۵ میلی گرم $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ را در آب مقطر حل کرده و حجم آنرا به ۱۰۰ میلی لیتر برسانید.
- استاندارد فرو آمونیم سولفات N ۰/۲۵: ۹۸ گرم $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ را در آب مقطر به حجم ۱ لیتر برسانید. این محلول بایستی در مقابل $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ استاندارد روزانه استاندارد شود.
- پودر یا کریستال سولفات جیوه HgSO_4

روش کار:

۲۰ میلی لیتر از نمونه را در ظرف مخصوص تقطیر ریخته و به آن ۰/۴ گرم پودر سولفات جیوه، ۱۰ میلی لیتر دی کرومات پتاسیم N ۰/۲۵ اضافه کنید. سپس کندانسور را به آن متصل کرده و در دستگاه تقطیر قرار دهید. مقدار ۳۰ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ از طریق قسمت باز کندانسور به آن اضافه کنید و قبل از حرارت دادن آنرا کاملا مخلوط کنید قسمت باز کندانسور را با یک بشر پوشانید و برای مدت ۲ ساعت رفلکس کنید. سپس محلول را سرد کرده و حجم آنرا با آب مقطر به ۱۰۰ میلی لیتر برسانید. ۲۵ میلی لیتر از این محلول را در ارلن ریخته و مقدار اضافی دی کرومات پتاسیم را با فروآمونیم سولفات در حضور ۲ تا ۳ قطره معرف فرایون از آبی مایل به سبز، به قهوه‌ای مایل به قرمز تیترا کنید.

محاسبه:

$$COD = mg / L O_2 = \frac{(A - B)N \times 8000}{\text{Sample volume (mL)}}$$

B = میلی لیتر مصرفی فروآمونیم سولفات برای نمونه

A = میلی لیتر مصرفی فروآمونیم سولفات برای شاهد

N = نرمالیتته فروآمونیم سولفات

اندازه گیری COD به روش رنگ سنجی

مقدمه :

امروزه روش رنگ سنجی روشی دقیقتر و سریعتر برای اندازه گیری COD می باشد علاوه بر اینکه در این روش مقادیر کمتری از معرفها، نمونه ها و استانداردها مورد نیاز می باشد.

دستگاهها :

- اسپکتروفتومتر

- لوله های بروسیلیکات $10 \times 16 \times 20$ mm، 150×20 mm، 150×25 mm

معرفهای لازم :

محلول هضم: به حدود میلی لیتر ۵۰۰ آب مقطر $1/0.216$ گرم دی کرومات پتاسیم اضافه کرده که این پودر قبلاً در دمای 103°C به مدت ۲ ساعت خشک و سپس در دسیکاتور سرد شده است. 167 میلی لیتر اسید سولفوریک و $33/3$ گرم سولفات جیوه به آن اضافه و سپس محلول را تا دمای اتاق سرد و به حجم 1000 میلی لیتر برسانید. محلول حاصل $0/2$ نرمال می باشد.

- معرف اسید سولفوریک : کریستال یا پودر Ag_2SO_4 را به اسید سولفوریک غلیظ به نسبت $\text{AgSO}_4 / 1\text{kg}$ $5.5 \text{ g H}_2\text{SO}_4$ اضافه کرده و برای حل شدن Ag_2SO_4 معرف را $1-2$ روز ثابت قرار دهید.

- اسید سولفامیک: فقط در مواردی که احتمال تداخل نیتريت وجود دارد استفاده می شود. در این موارد 10 میلی گرم اسید سولفامیک به ازاء هر میلی گرم نیتريت موجود در نمونه اضافه کنید .

- محلول مادر پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP): پودر KHP را کاملاً خرد کرده و سپس در دمای 120°C خشک و در دسیکاتور سرد کنید. سپس 850 میلی گرم از آن را در آب مقطر حل کنید و سپس تا 1000 میلی لیتر رقیق کنید COD محلول حاصل 1000 میلی گرم در لیتر می باشد.

- محلولهای استاندارد: بارقیق سازی محلول مادر، محلولهای استاندارد $20-900$ میکروگرم در لیتر پتاسیم هیدروژن فتالات تهیه کنید.

روش کار :

ابتدا ویالها را از معرف محلول هضم و اسید سولفوریک به مقادیری که در جدول زیر آمده است پر کرده و یک شب می گذاریم تا کاملاً سرد شود. سپس نمونه و استانداردها را (طبق جدول زیر) به ویالها اضافه نموده و به مدت ۲ ساعت آنها را در رآکتور COD با حرارت 150°C قرار می دهیم تا هضم شوند سپس ویالها را سرد و جذب آنها را در طول موج 600 نانومتر اندازه می گیریم . با ترسیم نمودار استاندارد جذب در مقابل غلظت و انتقال جذب نمونه مجهول بر روی نمودار غلظت آن را بدست می آوریم.

مقدار نمونه (ml)	محلول هضم (ml)	معرف اسید سولفوریک (ml)
ml محلول $0/2$ نرمال	$2/5$	$3/5$
ml محلول $0/25$ نرمال	2	$0/5$

توجه :

ردیف دوم اعداد مربوط به مواردی است که از محلول هضم زیر استفاده می شود.
تفاوت این محلول هضم با محلول هضم ردیف اول مقدار دی کرومات پتاسیم آن می باشد که $1/2258$ گرم به محلول اضافه می شود در نتیجه معرف حاصل $0/25$ نرمال می باشد.

منابع :

- 1-Standard Method for the Examination of Water and Westwater 16th Edition,1985
- 2-GEMS/water Operational Guide W . H . O GENEVA . 1987
- 3-Annual Book of ASTM Standard Part 3 Water 1982
- 4-Chmistry for Environmental Engineering/Sawyer 1978
- 5-Standard Method Editfed Aronol . Greenbevy Lenove S . clescerl 1992
- 6 -Standard methods for the examination of water and wastewater part (1) , (2005) : 4-84,86.