

## تعیین مقدار نیترات و اکسیژن محلول در آب و فاضلاب بطریق پلاروگرافی و استفاده از روشهای شیمیائی استاندارد

- دکتر ناصر رازقی ✨ ✨  
مهندس غلامحسین جمشیدی نیا ✨ ✨  
مهر انگیز حکیمی پور ✨ ✨

خلاصه :

انجام اندازه گیری نیترات و اکسیژن محلول در آب و فاضلاب بروشهای استاندارد و بکمک ترکیبات شیمیائی نیاز به صرف وقت نسبتاً زیادی دارد و از جمله آزمایشهای هستند که در رشته مهندسی بهداشت مورد استفاده زیاد دارند .  
برای مثال : آزمایش تعیین نیترات بطریق فنل دی سولفونیک اسید علاوه بر آنکه درجه دقت آن مسئله مهمی است حداقل پنج ساعت وقت لازم دارد .  
در حالیکه اگر این اندازه گیری باروش پلاروگرافی باشد علاوه بر سادگی و سهولت انجام زمان مورد نیاز بیشتر از ۱۰ دقیقه نخواهد بود .  
دراین تحقیق دستگاه پلاروگرافی با الکتروود قطره جیوه ای برای تعیین نیترات و اکسیژن محلول در آب مورد بررسی قرار گرفت و بعنوان یک روش بهتر شناخته شد .

### بررسی نظری

معادله جریان نفوذی در الکتروود قطره جیوه ای اولین بار توسط ایلکوویک<sup>۱</sup>

$$I_d = 6.05 n \cdot c \cdot d \cdot \sqrt{\pi} m \cdot \sqrt{t} / \rho \quad (۱ و ۲) \quad \text{بیان شد و بصورت}$$

میباشد که دراین رابطه :

$n$  - ظرفیت ماده .

$c$  - غلظت ماده اکسید شونده و یا احیاء شونده .

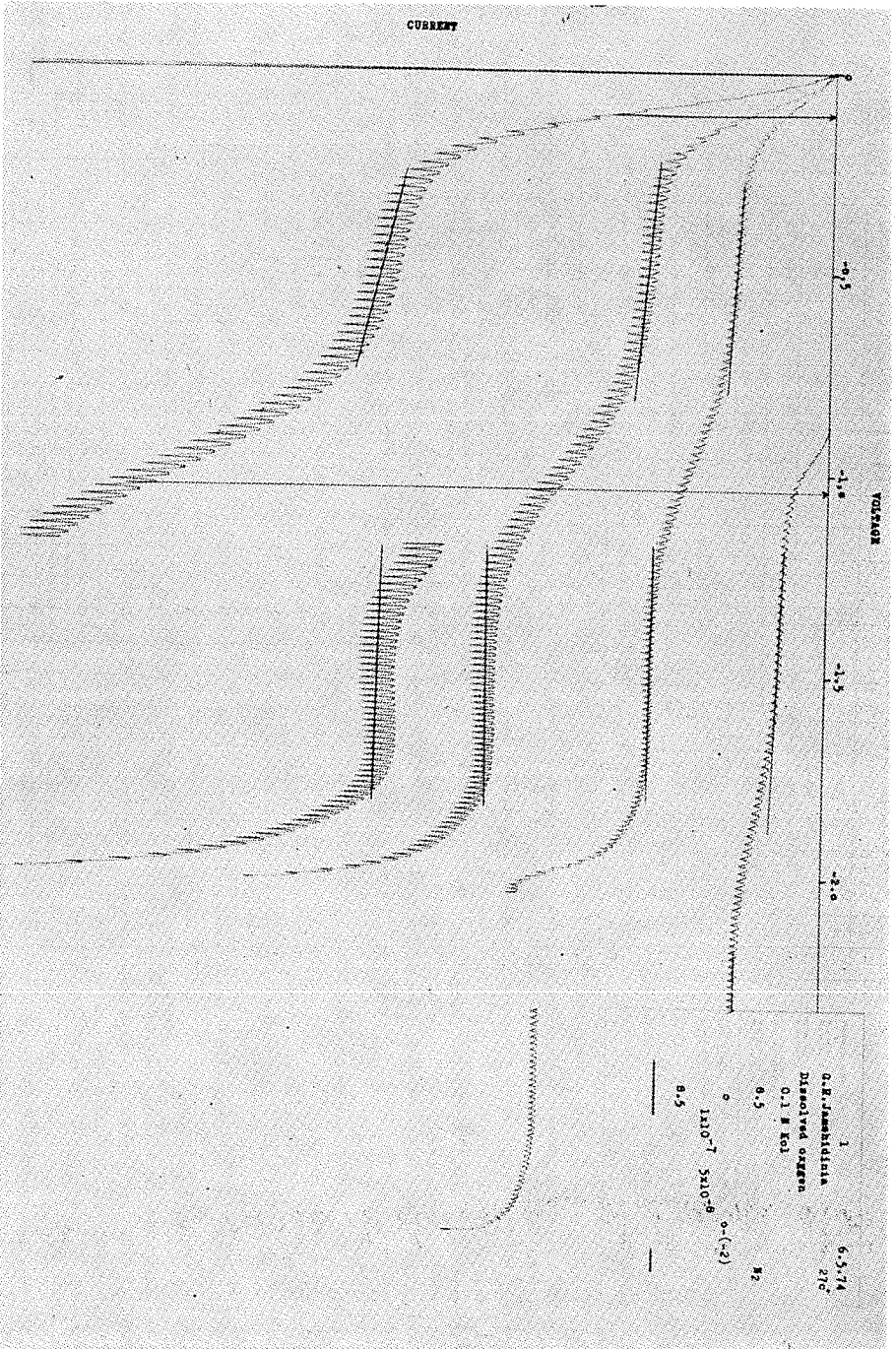
$d$  - ضریب پخش .

$m$  - سرعت جریان جیوه .

\* - این مطالعه با استفاده از اعتبارات دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی دانشگاه تهران انجام گرفته است .

\* گروه بهداشت محیط دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی دانشگاه تهران

آزمایشات انجام شده نشان داده است که پلاروگرافی روشی است آسان سریع و بسیار دقیق و میتواند برای اندازه گیری مقدار اکسیژن محلول و نیترات در آب و فاضلاب بکار رود



t - مدت تشکیل قطره جیوه .

برای بدست آوردن تاریخ دقیق در کار پلاروگرافی باید عوامل فوق را که هر يك به تنهایی روی جریان متوسط  $I_d'$  تأثیر دارد در نظر داشت هنگامیکه پلاروگراف آماده بکار شد بالطبع t و m ثابت شده و n نیز برای هر ماده خاص ثابت است .  
تنها d با درجه حرارت ، غلظت الکترولیت پایه ، فشار جیوه و ماهیت محلول مورد آزمایش تغییر میکند .  
چنانچه عوامل فوق نیز ثابت باشد شدت جریان با غلظت ماده ارتباط خطی داشته و بصورت معادله زیر نشان داده میشود :

$$I_d' = I_d - I_r = kc$$

که دراین رابطه :

$I_d$  - جریان مربوط به غلظت (۲) .

$I_d'$  - جریان نفوذی (۳) .

$I_r$  - جریان باقیمانده (۴) .

c - غلظت ماده‌ای که وارد فعل و انفعال میشود .

k - ضریب ثابت درجه بندی .

ارتفاع و پتانسیل نیمه موج در پلاروگرام هر ماده‌ای اهمیت خاص دارد معمولاً ارتفاع موج در اندازه‌گیری های کمی مورد استفاده دارد در حالیکه پتانسیل نیمه موج از نظر کیفی مورد تجزیه و تحلیل قرار میگیرد و مستقل از غلظت ماده مورد اندازه‌گیری بوده و بستگی به شرایط مولکولی مواد احیاء شونده و با اکسید شونده داشته و میتوان با کمپلکس کردن و یا تغییر PH و غیره آن را تغییر داد .  
زمانیکه ولتاژ دستگاه به پتانسیل تجزیه (این پتانسیل برای یون نیترات ۱/۲۵ - ولت و برای اکسیژن محلول ۱۲/۰ - و ۱/۰۵ - ولت میباشد) نزدیک میشود . شدت جریان سرعت بالا میرود تا بالاخره شدت جریان بمقدار محدود مخصوص به خود که توسط بخش محدود یونهای نیترات مشخص میشود برسد . (۳)

### دستگاه پلاروگراف :

هر دستگاه پلاروگراف از سه قسمت اصلی تشکیل شده است :

الف - پایه پلاروگرافی و ظروف الکترولیز .

ب - دستگاه ثبات .

ج - کیسول گاز ازت که بمنظور خارج کردن اکسیژن محلول از محلول مورد آزمایش از آن استفاده میشود .

برای پیدا کردن غلظت يك یون مجهول بوسیله دستگاه پلاروگراف ابتدا لازم است يك منحنی استاندارد تهیه نمود دستور تهیه منحنی استاندارد و محلولهای لازم برای اکسیژن محلول و نیترات در ضمیمه مقاله آمده است .

- 1- Ilkovic
- 2- Concentration Current
- 3- Diffusion Current
- 4- Residual Current



بمنظور تعیین نیتراژ در فاعلاب شهری و دورتر پلازموگرافی و فنل دی سولفونیک اسید در روی ۲۴ نمونه که از بزرگه های تثبیت فاعلاب جمع آوری شده بود آزمایش نیتراژات انجام شد و نتایج حاصل از این دورتر در جدول شماره ۳ مقایسه شده است .

جدول شماره ۳ - مقایسه نتایج بدست آمده از روش پلازموگرافی و فنل دی سولفونیک اسید برای تعیین فظلت نیتراژات

اعداد اعطالی	روش پلازموگرافی (مغلی گرم در لیتر)				فظلت نیتراژات بر روش فنل دی سولفونیک اسید (مغلی گرم در لیتر)	تاریخ نمونه برای	تعداد نمونه
	No <sup>3</sup>	فظلت No <sup>2</sup>	فظلت No <sup>2</sup> +No <sup>3</sup>	فظلت No <sup>3</sup>			
+ ۰/۰۲	۱/۲۲	۰/۰۲	۱/۲۹	۱/۲۴	۰۳/۲/۲۸	۱	
- ۰/۰۲	۱/۸۹	۰/۰۰	۱/۸۹	۱/۹۲	۰۳/۲/۳۰	۲	
- ۰/۰۲	۳/۶۵	۰/۰۱	۳/۶۶	۳/۶۸	۰۳/۲/۶	۳	
- ۰/۰۷	۴/۴۹	۰/۱۲	۴/۶۱	۴/۵۶	۰۳/۳/۱۱	۴	
- ۰/۰۲	۳/۱۹	۰/۰۱	۳/۲۰	۳/۲۲	۰۳/۳/۱۹	۵	
- ۰/۷۸	۶/۹۰	۰/۰۰	۶/۹۰	۷/۶۸	۰۳/۳/۲۲	۶	
+ ۰/۱۰	۱۴/۳۲	۰/۲۱	۱۴/۵۳	۱۴/۲۲	۰۳/۳/۲۹	۷	
- ۰/۱۰	۱۱/۹۵	۰/۰۰	۱۱/۹۵	۱۲/۰۵	۰۳/۴/۹	۸	
+ ۰/۰۷	۱۱/۱۰	۰/۱۷	۱۱/۲۷	۱۱/۰۳	۰۳/۴/۱۹	۹	
+ ۰/۴۳	۱۴/۶۶	۰/۲۳	۱۴/۸۹	۱۴/۲۳	۰۳/۴/۲۴	۱۰	
- ۰/۱۳	۰/۲۱	۰/۰۰	۰/۲۱	۰/۳۴	۰۳/۴/۲۳	۱۱	
- ۰/۶۲	۴/۷۵	۰/۰۸	۴/۸۳	۵/۳۷	۰۳/۴/۲۶	۱۲	
+ ۰/۰۲	۴/۸۵	۰/۱۰	۴/۹۵	۴/۸۳	۰۳/۴/۲۹	۱۳	
- ۰/۱۰	۶/۴۸	۰/۱۵	۶/۶۳	۶/۵۸	۰۳/۵/۶	۱۴	
- ۰/۰۵	۴/۲۷	۰/۰۳	۴/۳۰	۴/۳۲	۰۳/۵/۱۳	۱۵	
+ ۰/۰۴	۵/۹۷	۰/۰۱	۵/۹۸	۵/۹۳	۰۳/۵/۱۷	۱۶	
- ۰/۰۶	۴/۰۸	۰/۰۲	۴/۱۰	۴/۱۴	۰۳/۵/۱۹	۱۷	
- ۰/۰۲	۱۳/۲۴	۰/۰۵	۱۳/۲۹	۱۳/۲۶	۰۳/۵/۲۴	۱۸	
- ۰/۴۸	۱۳/۵۵	۱/۰۳	۱۴/۵۸	۱۴/۰۳	۰۳/۵/۲۷	۱۹	
- ۰/۴۹	۸/۶۹	۱/۲۴	۹/۹۳	۹/۱۸	۰۳/۵/۳۰	۲۰	
+ ۰/۰۵	۸/۱۹	۰/۰۳	۸/۲۲	۸/۱۴	۰۳/۶/۱۰	۲۱	
- ۰/۲۷	۶/۸۰	۰/۰۰	۶/۸۰	۷/۰۷	۰۳/۶/۱۱	۲۲	
- ۰/۳۸	۸/۷۷	۱/۳۵	۱۰/۱۲	۹/۱۵	۰۳/۶/۲۰	۲۳	
+ ۰/۰۲	۱۳/۱۷	۰/۱۳	۱۴/۱۰	۱۳/۱۵	۰۳/۶/۲۶	۲۴	

### تجزیه و تحلیل نتایج :

پتانسیل نیمه موج در مورد یون نیترات در  $1/25$  - ولت کاملاً مشخص بوده و برای بدست آوردن نتیجه آزمایش بطریق پلاروگرافی ده دقیقه وقت لازم است .  
( سه دقیقه برای خارج کردن گاز اکسیژن از محلول مورد آزمایش ۵ دقیقه برای بدست آوردن پلاروگرام و دو دقیقه برای استفاده از منحنی استاندارد و تعیین غلظت ) .

این مدت زمان با زمان لازم برای آزمایش نیترات بطریق فنل دی سولفونیک اسید که پنج ساعت وقت میگیرد قابل مقایسه است و اهمیت استفاده از این روش روشن میشود . جدول شماره ۲ از ضمیمه شماره ۴ نشان میدهد که تا غلظت  $18$  میلی گرم در لیتر  $NO_3 - N$  يك ارتباط خطی بین جریان و غلظت وجود دارد آزمایشات انجام شده نشان داده است که پتانسیل نیمه موج در مورد نیتريت در  $1/25$  - ولت است و باید برای نیترات تصحیح شود آزمایش بیترات بطریق فنل دی سولفونیک اسید دقت و صحت زیادی ندارد در حالیکه تنها محدودیت استفاده از روش پلاروگرافی وجود نیتريت است که مقدار آن در آب کم بوده و میتوان برای نیترات تصحیح کرد فرازیر<sup>۱</sup> (۴) در مقاله ای تحت عنوان « اندازه گیری نیترات در آب » معتقد است که فلور تا غلظت  $5$  میلی گرم در لیتر سولفات تا غلظت  $2500$  میلی گرم در لیتر و قلبیائیت تا  $1000$  میلی گرم در لیتر و مواد معلق تا  $4000$  میلی گرم در لیتر عامل تداخل بحساب نمیآید .

بررسی های آماری نشان داده است که ضریب همبستگی با توجه به جدول شماره ۳ از ضمیمه شماره ۴ در روش فنل دی سولفونیک اسید ( در مقایسه با استاندارد ) برابر  $0.9992822$  است در حالیکه ضریب همبستگی در روش پلاروگرافی ( در مقایسه با استاندارد ) از این مقدار نیز تجاوز نموده و مقدار آن برابر  $0.999417$  میباشد که گویای این حقیقت است که روش پلاروگرافی در مقایسه با روش فنل دی سولفونیک اسید روش بهتری است .

اکسیژن محلول موجود در آب و فاضلاب در محلول  $0.1$  نرمال  $KCl$  در مجاورت قطرات جیوه احیاء میشود و در پلاروگرام این محلول دو پتانسیل نیمه موج کاملاً مشخص است .

احیاء اولیه در پتانسیل  $0.12$  - ولت اتفاق می افتد که طی آن آب اکسیژنه ایجاد میشود و احیاء دوم در پتانسیل  $1/05$  - ولت است که در این مرحله آب اکسیژنه تجزیه میگردد منحنی استاندارد اکسیژن محلول که بطریق پلاروگرافی تهیه شده است در جدول شماره ۱ موجود در ضمیمه شماره ۲ آمده است . ضریب همبستگی در این بررسی برابر  $R = 0.9991920$  میباشد که نشان دهنده درجه دقت این آزمایش است .

آزمایشات انجام شده روی ۲۲ نمونه فاضلاب شهری نشان داد (جدول شماره ۱) که از روش پلاروگرافی نیز میتوان برای تعیین BOD استفاده نمود .

مقایسه نتایج بدست آمده از دو روش اصلاح آزورسدیم با استفاده از یدومتری

و روش پلاروگرافی در جدول شماره ۱ آمده است .

### اکسیژن محلول :

محلول ذخیره استاندارد :

الف - چند لیتر محلول ۰/۱ نرمال KCl تهیه نمائید با هوادهی در این محلول غلظت اکسیژن زیاد شده و با عبور گاز ازت غلظت اکسیژن کاهش مییابد .

ب - بکمک يك سيفون از محلول ذخیره بيك بطری BOD با حجم ۳۰۰ میلی لیتر منتقل نمائید و در همین لحظه ۲۰ میلی لیتر از محلول ذخیره به يك ظرف الکترولیز اضافه کنید دقت شود که هیچ گونه حباب هوایی در ظرف BOD و الکترولیز ایجاد نگردد . اکسیژن محلول بطری BOD را بطریق اطلاع آزرسدیم با استفاده از یدومتری اندازه گیری کنید و در ظرف الکترولیز پتانسیل نیمه موج و مقدار ارتفاع موج را اندازه گیری کنید .

ج - درجه حرارت بشدت روی مقدار جریان نفوذی  $I_d$  تأثیر میگذارد و برای درجه حرارت ۲۰ توسط رابطه ای که بوسیله فورسبرگ<sup>۱</sup> (۵) ارائه شده است تصحیح میگردد .

$$D = \frac{I_d}{I - 0,014 (20 - t)}$$

منحنی استاندارد اکسیژن محلول مطابق جدول شماره يك تهیه شده است .

### نیترات (NO<sub>3</sub>)

الف - الکترولیت پایه : ۰/۶۸ گرم استات اورانیل  $(G_2H_3O_2)_2H_2$  و  $uO_2$  را در ۲۵ میلی لیتر اسیداستیک گلاسیال حل نمائید سپس ۱۴/۹ گرم کلروپتاسیم و ۱/۷ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ به آن اضافه نموده و حجم محلول را تا يك لیتر با آب مقطر رقیق کنید .

ب - محلول استاندارد نیترات : ۰/۷۲۱۸ گرم نیترات پتاسیم بدون آب را در متداری آب مقطر حل نموده و حجم محلول را تا يك لیتر رقیق کنید هر لیتر محلول ۱۰۰ میلی گرم نیترات دارد .

ج - بکمک يك پیت ۱۰ میلی لیتر از محلول الکترولیت پایه و سپس ۱۰/۰ میلی لیتر از محلول استاندارد نیترات بيك ظرف الکترولیز منتقل نمائید . بکمک گاز ازت اکسیژن محلول موجود در نمونه را خارج کنید .

د - کلید اصلی دستگاه پلاروگراف را روشن نموده و بعد از چند دقیقه حساسیت مناسب را انتخاب نمائید در این بررسی تهیه منحنی استاندارد نیترات در حساسیت

$$1 \times 10^{-7} \frac{A}{mm}$$

رسم شده است و دیگر خصوصیات آزمایش در جدول شماره ۲ منعکس

شده است .

\* به کتاب استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب چاپ دوازدهم مراجعه شود . (۶)

ضمیمه ۲

جدول شماره ۱- نتایج بدست آمده از دستگاه پلازما برای تهیه محلول استاندارد اکسیژن محلول

پایسید نیمه موج (31/2)	IA/o -7 1x10 amp.mg Lit	-1 شاهد	تصحیح برای شایدها	تصحیح برای درجه حرارت	تصحیح برای درجه حرارت	ارضا هیوج حساسیت دستگاه	غلظت اکسیژن محلول (میلی گرم در لیتر)	درجه حرارت (درجه سانتیگراد)
-0/1۳1	۳/1۲	-Y ۳(1x10.)	-Y ۱(1x10.)	-Y ۱۲(1x10.)	-Y ۱(1x10.)	-Y ۱۲(1x10.)	شاهد	۲۰
-0/1۲۳	۳/۷۷	-Y ۴(1x10.)	-Y ۱۲(1x10.)	-Y ۱۳(1x10.)	-Y ۱۲(1x10.)	-Y ۱۳(1x10.)	۰/۹۶	۲۰
-0/1۰۰	۳/۲۱	-Y ۷(1x10.)	-Y ۱۲(1x10.)	-Y ۱۱(1x10.)	-Y ۱۱(1x10.)	-Y ۱۱(1x10.)	۱/۰۶	۲۰
-0/1۱۵	۳/۲۷	-Y ۱۳(1x10.)	-Y ۲۲(1x10.)	-Y ۲۲(1x10.)	-Y ۲۲(1x10.)	-Y ۲۲(1x10.)	۳/۹۷	۲۰
-0/۰۹۲	۳/۳۵	-Y ۲۰(1x10.)	-Y ۲۹(1x10.)	-Y ۲۹(1x10.)	-Y ۲۹(1x10.)	-Y ۲۹(1x10.)	۵/۹۷	۲۰
-0/1۰۸	۳/۲۹	-Y ۲۰/۵(1x10.)	-Y ۲۹/۵(1x10.)	-Y ۲۹/۵(1x10.)	-Y ۳۰(1x10.)	-Y ۳۰(1x10.)	۶/۲۲	۲۱
-0/1۱۵	۳/۳۵	-Y ۲۵(1x10.)	-Y ۳۴(1x10.)	-Y ۳۴(1x10.)	-Y ۳۵(1x10.)	-Y ۳۵(1x10.)	۷/۲۴	۲۲
-0/1۰۸	۳/۳۳	-Y ۲۹(1x10.)	-Y ۳۸(1x10.)	-Y ۳۸(1x10.)	-Y ۳۷(1x10.)	-Y ۳۷(1x10.)	۸/۷۰	۲۸



ضمیمه ۴-

جدول شماره ۳ - نتایج بدست آمده از دستگاه پلازما برای تهیه محلول استاندارد نیترات

پتانسیل نیمه موج E <sub>1/2</sub> (ولت)	No 3-N -10 amp mg Lit	تصحیح برای شاهد	حساسیت x ارتفاع موج	حساسیت دستگاه A/mm	تعیین غلظت نیترات بر روی قطره ای سولفوریک اسید (میلی گرم در لیتر)	مطلوبه ای استاندارد تهیه شده (میلی گرم در لیتر)	شاهد
-1/27	- <sup>γ</sup>	40(1x10 <sup>-1</sup> )	- <sup>γ</sup>	1x10 <sup>-1</sup>			شاهد
-1/24	- <sup>γ</sup>	12(1x10 <sup>-1</sup> )	- <sup>γ</sup>	1x10 <sup>-1</sup>	2/95		3
-1/28	- <sup>γ</sup>	25(1x10 <sup>-1</sup> )	- <sup>γ</sup>	1x10 <sup>-1</sup>	5/70		1
-1/21	- <sup>γ</sup>	37(1x10 <sup>-1</sup> )	- <sup>γ</sup>	1x10 <sup>-1</sup>	8/89		1
-1/25	- <sup>γ</sup>	50(1x10 <sup>-1</sup> )	- <sup>γ</sup>	1x10 <sup>-1</sup>	11/87		12
-1/25	- <sup>γ</sup>	75(1x10 <sup>-1</sup> )	- <sup>γ</sup>	1x10 <sup>-1</sup>	15/25		15
-1/23	- <sup>γ</sup>	76(1x10 <sup>-1</sup> )	- <sup>γ</sup>	1x10 <sup>-1</sup>	17/15		18

## REFERENCES

1. Keltheff, I.M. and Lingane, James, J. (1965) Polarography, Theoretical Principles Instrumentation and Technique. Volume 1.
2. Keltheff, I.M. and Lingane, James, J. Polarography, Inorganic Polarography Organic, Polarography. Volume II. Second Edition, 1965.
3. Robert A. Taft Sanitary Engineering Center Polarographic Analysis (1963). Chemical Analyses for Water Quality Course Manual and Water Supply nad Pollution Control Training.
4. R.E. Frazier (1936) Polarographic Determination of Nitraet Nitrogen in Water J. AWWA 55 :624.
5. C.P. Wang and C.R. Forsberg (April 1973) Polarographic Method For Nitrate and Dissolved Oxygen analyses, Water and Sewage Works.
6. American Public Health Assn. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater 12th ed, New York 1965.

موضوع سمینار سالانه

انجمن بهداشت ایران

اسفند ۳۵۳۵

« بازده اقتصادی و اجتماعی پیشگیری در خدمات تندرستی و رفاهی » .

“Economic and Social gains of Prevention in Health and Welfare Programs.”

از کسانی که مایل باشند مقاله‌ای در این باره ارائه فرمایند خواهشمند است نامه خود را بآدرس صندوق پستی ۱۳۱۰ تهران نوشته یا شخصاً بخیابان ۲۱ آذر ساختمان شماره ۳۰ مراجعه فرمایند . تلفن : ۶۵۴۰۰۳