



دانشگاه اصفهان
دانشکده شیمی
گروه شیمی تجزیه

دستور کار آزمایشگاه تصفیه آب

گردآوری و تنظیم:

دکتر فریبرز مومن بیک و سرکار خانم مریم شیروانی

اسفند ۱۴۰۱

فهرست آزمایشها

- آزمایش شماره ۱ ۱
تعیین جامدات موجود در آب..... ۱
- آزمایش شماره ۲ ۷
تعیین pH و هدایت الکتریکی آب..... ۷
- آزمایش شماره ۳ ۱۲
حذف ذرات معلق آب به روش انعقاد، لخته سازی..... ۱۲
- آزمایش شماره ۴ ۱۷
اندازه گیری قلیائیت آب ۱۷
- آزمایش شماره ۵ ۲۱
تعیین سختی آب..... ۲۱
- آزمایش شماره ۶ ۲۵
کاهش سختی آب به روش آهک - سودا..... ۲۵
- آزمایش شماره ۷ ۳۱
کاهش سختی آب به روش تبادل یون..... ۳۱
- آزمایش شماره ۸ ۳۸
تعیین اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی (BOD)..... ۳۸
- آزمایش شماره ۹ ۴۳
تعیین اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)..... ۴۳
- آزمایش شماره ۱۰ ۴۶
تعیین کلر باقیمانده در آب آشامیدنی..... ۴۶

آزمایش شماره ۱

تعیین جامدات موجود در آب

مقدمه :

واژه های «جامدات»، «مواد معلق» و «مواد محلول» به عنوان معادل واژه های «باقیمانده»، «مواد صاف نشدنی»، و «مواد صاف شدنی» به کار می روند. جامدات، ذرات معلق یا مواد محلول موجود در آب یا فاضلاب می توانند بر کیفیت آب تأثیر منفی بگذارند. آب هایی که میزان مواد محلول آنها بالاست عموماً طعم نامطلوبی داشته و استفاده از آن برای مصرف کننده ناخوشایند است. به همین دلیل مقدار ۵۰۰ میلی گرم در لیتر از جامدات محلول برای آبهای آشامیدنی مطلوب شناخته شده است.

آب هایی که میزان املاح معدنی آنها بالاست در اکثر صنایع غیرقابل استفاده اند. آب هایی با ذرات معلق زیاد نیز از نظر ظاهر و مصارفی نظیر شستشو و استحمام نامناسب هستند. به منظور کنترل فرآیندهای تصفیه فیزیکی و بیولوژیکی فاضلاب و برای رعایت غلظت مجاز جامدات در پساب خروجی، اندازه گیری جامدات در فاضلاب ها هم اهمیت زیاد دارد.

زبان های ناشی از وجود جامدات در آب عبارت است از:

- غلظت بالای کل مواد جامد باعث کاهش کیفیت و شفافیت آب آشامیدنی می شود.
- کاهش یا افزایش کل مواد جامد نیز می توانند باعث کاهش کارایی تصفیه خانه های فاضلاب گردد.
- همچنین عملکرد فرآیندهای صنعتی که از آب خام استفاده می کنند را کاهش داده و باعث رسوب و کاهش راندمان در سیستم های سرمایشی و گرمایشی تاسیسات می شوند.
- کل مواد جامد می توانند باعث خوردگی شوند، برخی از مواد جامد می توانند باعث خوردگی سریع در ظروف فرآیند و خطوط لوله شوند. برای جلوگیری از خوردگی ناشی از آب الکترولیتی یا آب با میکروب هایی که می توانند باعث ایجاد خوردگی شوند، باید فرآیندهای تصفیه آب به کار گرفته شوند.

تعاریف :

جامدات کل^۱ (TS) اصطلاحاً به مواد باقیمانده پس از تبخیر حجم مشخصی از نمونه که در یک کوره با دمای معین خشک شده باشد اطلاق می شود. جامدات کل شامل «کل جامدات محلول (TDS)»، بخشی که از صافی با تخلخل ۲/۵ میکرون (یا کوچکتر) عبور می کند و «کل جامدات معلق (TSS)»، جزئی که به وسیله صافی نگه داشته می شود، می باشد. نوع صافی میزان تخلخل آن، سطح مقطع و ضخامت صافی به علاوه ویژگی های فیزیکی ذرات و مقدار مواد ته نشین شده روی صافی از عوامل اصلی و مؤثر بر فرآیند جداسازی مواد معلق و محلول توسط صافی می باشند.

مواد جامد معلق، با محدود کردن میزان نفوذ نور، فوتوسنتز و رشد گیاهان را در اکوسیستم های آبی کاهش می دهند. مواد جامد معلق با ته نشین شدن، باعث کم عمق شدن منابع آب سطحی و نابودی کف زیان و تخم ماهیان می شوند. ذرات معلق از زیبایی و ارزش تفریحی منابع آب می کاهند. مواد معلق باعث اختلال در کاربری کشاورزی آب می شوند؛ زیرا این ذرات روی

¹ Total Solids

² Total Dissolved Solids

³ Total Suspended Solids

زمین و گیاه رسوب و روزه های سامانه های آبیاری قطره ای و افشانی را مسدود می کنند. برای حفاظت از کیفیت منابع آب، غلظت TSS آب نباید از حدی که فوتوسنتز را بیش از ۱۰ درصد کاهش دهد، تجاوز کند. استانداردهای کیفیت پساب تصفیه خانه های فاضلاب، معمولاً روی غلظت معمولاً روی غلظت TSS پساب ها، محدودیت دارند، به طوری که برای حفاظت خوب منابع آب، حداکثر ۲۵ mg/L و برای حفاظت ضعیف تر تا حداکثر ۵۰ mg/L توصیه می شود. ذرات معلق نباید در آب شهری وجود داشته باشند؛ زیرا ذرات معلق در آب قابل رؤیت بوده و چنین آب حتی اگر مخاطرات بهداشتی هم دربر نداشته باشد، مورد پذیرش مصرف کنندگان نخواهد بود.

مواد جامد معلق ممکن است آلی یا معدنی باشند. ذرات معلق معدنی در منابع آب، عمدتاً ذرات خاک هستند که از فرسایش خاک حوضه های آبریز توسط باران و رواناب، فرسایش بستر و سواحل رودخانه ها و آبراهه ها توسط جریان آب، فرسایش سواحل دریاچه ها و دریاها توسط امواج و بازتعلیق ته رسوبات دریاچه ها و دیگر منابع آب ساکن، منشأ می گیرند. منشأ ذرات معلق آلی، در منابع آب، برگ درختان، فرسایش و تعلیق ذرات آلی سطح حوضه های آبریز، میکروب های زنده و بقایای آبریزان مرده است. علاوه بر منابع طبیعی بالا، پساب تصفیه خانه های فاضلاب، رواناب ها، زه آب کشاورزی و پسماندها نیز از دیگر منابع مواد جامد معلق در آب های طبیعی هستند.

منظور از TDS کل مواد جامد محلول در آب است که برابر مجموع غلظت همه یون های موجود در آب می باشد. مواد محلول در آب ممکن است از نظر ماهیت « آلی » یا « معدنی » باشند. مواد غیر آلی (معدنی) حل شده در آب شامل : مواد معدنی ، فلزات و گازها می باشند. بعضی از مواد آلی به صورت ذرات کلوییدی هستند اما بیشتر مواد آلی به صورت محلول هستند. آلاینده های آلی ممکن است باعث بو ، رنگ و طعم نامطبوع آب شوند. مواد حاصل از تجزیه گیاهان، مواد شیمیایی آلی و گازهای آلی، اجزای آلی محلول در آب را تشکیل می دهند.

بسیاری از مواد حل شده در آب نامطلوب هستند. مواد معدنی، گازها و مواد آلی حل شده در آب ممکن است موجب بروز رنگ ، طعم و بوی نامطلوب شوند. برخی از ترکیبات شیمیایی ممکن است سمی باشند و برخی از اجزای آلی محلول به اثبات رسیده است که سرطان زا هستند. البته باید توجه داشت که تمامی مواد محلول در آب نامطلوب نیستند. اما میزان مواد محلول مطلوب در آب بسیار اندک است. واحد سنجش TDS ، میلی گرم در لیتر mg/l می باشد که از آن با اصطلاح PPM یاد می کنند. میزان کل جامدات محلول در آب از دو نظر قابل بررسی است :

مقدار مجاز : حداکثر مقدار مجاز TDS آب آشامیدنی در استاندارد آب شرب ذکر شده است. این مقدار در استاندارد آب شرب ایران ۱۵۰۰ و در شرایط ویژه ۲۰۰۰ میلی گرم در لیتر ذکر شده است.

مقدار مطلوب : مقدار مطلوب کل جامدات محلول در آب در استاندارد ذکر نشده است. اما آنچه که مسلم است هرچقدر ناخالصی های محلول در آب (خصوصاً آن دسته از ناخالصی ها که برای بدن مضر هستند نظیر نیترات) کمتر باشد آب گواراتر و سالم تر خواهد بود. از طرفی کاهش TDS ممکن است تغییر طعم آب را به دنبال داشته باشد و از آنجا که طعم و مزه آب یک پارامتر نسبی است و برای مصرف کنندگان مختلف متفاوت است، آستانه تغییر مزه نیز قابل اندازه گیری نبوده و لذا در استاندارد ذکر نشده است.

با این توضیحات ، مشخص می شود که ممکن است مقدار ناخالصی های محلول در یک نمونه آب ، از مقدار استاندارد تجاوز نکرده باشد، اما از نظر مصرف کننده آن نمونه مطلوبیت لازم جهت مصرف را نداشته باشد. بطور مثال TDS یک نمونه آب حدود ۹۰۰ میلی گرم در لیتر است. مصرف این آب از نظر استاندارد آب شرب مجاز محسوب می شود. اما چنانکه می دانیم، این آب مطلوبیت لازم را جهت مصرف ندارد و می توان آن را به آبی به مراتب مطلوب تر و گواراتر تبدیل و مصرف کرد. و یا ممکن است

که میزان نیترات در یک نمونه از آب، ۴۵ میلی گرم در لیتر گزارش شود. این میزان از حداکثر مجاز عنوان شده در استاندارد (۵۰ میلی گرم در لیتر) کمتر است. به عبارتی این مقدار خط قرمز است و هر چه میزان نیترات در آب از این میزان کمتر باشد، بر سلامت آب افزوده می شود. به وسیله تجهیزات خاص می توان میزان نیترات آب را تا ۹۰ درصد کاهش داد.

«کل جامدات ثابت»، عبارتی است که اصطلاحاً برای بیان کل جامدات محلول و معلق باقیمانده پس از حرارت دادن نمونه تا خشک شدن کامل در کوره ای با دمای زیاد (۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد) به کار می رود.

کاهش وزن در اثر سوزاندن نمونه در دمای بالا مربوط به «جامدات فرار» است. هر چند در این دما نه تنها ترکیبات آلی بلکه برخی مواد معدنی نیز تجزیه می شوند. به همین جهت تمایز واقعی بین مواد آلی فرار از ترکیبات معدنی فرار امکان پذیر نیست.

میزان دقیق مواد آلی با انجام آزمایش هایی مانند اندازه گیری کل کربن آلی^۴ (TOC)، تعیین مقدار اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی^۶ (BOD) و مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی^۷ (COD) بهتر مشخص می شود.

«جامدات قابل ته نشینی» به مواد معلق که پس از مدت زمان معینی ته نشین می شوند اشاره دارد و ممکن است، بسته به روش جداسازی شامل مواد شناور هم باشد.

منابع خطا :

آزمایش TSS، علی رغم آنکه از پارامترهای مهم مدیریت کیفیت آب است، (۱) چندین نارسایی دارد: به نوع و اندازه منافذ صافی بستگی دارد؛ (۲) به حجم نمونه به کار رفته بستگی دارد، زیرا اثر خودصاف کنی با افزایش حجم نمونه، بیشتر می شود. خودصاف کنی به آن بخش از مواد جامد معلق گفته می شود که توسط ذرات معلق روی صافی (نه توسط منافذ صافی) صاف می شود؛ (۳) به مشخصات مواد جامد معلق بستگی دارد، زیرا ذرات کوچک ممکن است توسط مواد روی صافی جذب شوند و TSS (4) یک پارامتر توده ای کیفیت آب است و تعداد و توزیع اندازه ذرات را مشخص نمی کند.

نحوه نمونه برداری اولیه یا مرحله بعدی برداشت نمونه جهت آزمایش به ویژه از نمونه های شامل دو یا سه فاز می تواند خطاهای اساسی در کار ایجاد کند. چنین نمونه هایی را هنگام انتقال از ظرفی به ظرف دیگر می بایست کاملاً مخلوط و همگن نمود. برای اطمینان از یکنواختی نمونه وقتی از نمونه اصلی برداشت می شود باید طبق دستورالعمل ویژه رفتار کرد. مثلاً نمونه ها را به همزن مغناطیسی خوب مخلوط نمود. اگر جامدات معلق وجود دارد. نمونه را می بایست با پیپت های دهان گشاد برداشت. اگر مقداری از نمونه به ظرف چسبیده باشد آن را در محاسبات و نتایج منظور داشت. در مورد نمونه هایی که هنگام تبخیر یا خشک شدن پوسته یا قشری بر سطح مایع تشکیل داده و از تبخیر آب جلوگیری می کنند نیز باید روش های پیشگیری از این مسئله را بکار برد. در نمونه های حاوی ذرات مغناطیسی نمی بایست از همزن مغناطیسی استفاده نمود.

دمایی که نمونه در آن خشک می شود اثر مهمی روی نتایج دارد، چون مواردی نظیر کاهش وزن در اثر خروج مواد آلی فرار، میزان آبی که به شکل فیزیکی بین ذرات رسوب گیر می افتد، آب تبلور، گازهای حاصل از تجزیه شیمیایی مواد در اثر گرما و همچنین افزایش وزن ناشی از اکسیداسیون برخی ترکیبات، وابسته به دما و مدت زمان حرارت دادن نمونه است. هر نمونه باید پس از خشک شدن با دقت و توجه زیاد در دسیکاتور قرار داده شده و برای پیشگیری از تماس با رطوبت هوا درپوش دسیکاتور

⁴ Volatile Solids

⁵ Total Organic Carbon

⁶ Biological Oxygen Demand

⁷ Chemical Oxygen Demand

⁸ Settleable Solids

زیاد باز و بسته نشود. برخی از نمونه ها ممکن است وقتی در دسیکاتور قرار می گیرند به خشک کننده های قویتر نیاز داشته باشند.

رسوبات خشک شده در دمای ۱۰۳ تا ۱۰۵ درجه سانتیگراد ممکن است علاوه بر آب تبلورشان، آبی که بین ذرات رسوب گیر می افتد را هم نگه دارند. در دمای اشاره شده، آزاد شدن CO₂ منجر به تبدیل بی کربنات به کربنات می شود. در این دما، معمولاً کاهش مواد آلی فرار در اثر تبخیر، بسیار کم است و چون حذف آب بین ذرات در این دما به گندی صورت می گیرد، دستیابی به یک وزن ثابت ممکن است زمان زیادی نیاز داشته باشد.

در دمای ۱۸۰ °C تقریباً همه آب بین ذرات تبخیر می شود. ولی مقداری از آب تبلور، بویژه اگر سولفات در نمونه باشد، باقی می ماند. در دمای اشاره شده، مواد آلی احتمالاً در اثر تبخیر کاهش یافته، اما کاملاً از بین نمی روند. در اثر تبدیل بی کربنات ها به کربنات ها CO₂ کاهش می یابد و بخشی از کربنات ها نیز ممکن است به اکسیدها یا نمک های بازی تجزیه شوند. در این دما مقداری از نمک های کلرید و نیترات نیز می توانند از بین بروند. عموماً نتیجه تعیین میزان مواد محلول با روش تبخیر و خشک کردن در دمای ۱۸۰ °C نسبت به دماهای پایین تر، به نتایج حاصل از اندازه گیری یکایک مواد معدنی و سپس محاسبه مجموع آنها نزدیکتر است.

برای شستن صافی ها و مواد صاف شده و تمیز کردن وسایل آزمایشگاهی می بایست از آب نوع بدون یون صاف شده استفاده شود. برخی نمونه ها ممکن است به آبی با کیفیت بالاتر نیاز داشته باشند.

در نمونه های حاوی روغن یا چربی و مواد مشابه، به علت مشکلات خشک کردن تا وزن ثابت در یک مدت زمان قابل قبول، نتایج مطمئنی به دست نمی آید.

برای بالا بردن کیفیت کار بهتر است نمونه ها چند بار آزمایش شوند. نمونه ها باید حتی الامکان تا رسیدن به وزن ثابت خشک شوند. به این ترتیب که مراحل خشک کردن، سرد کردن و توزین برای هر نمونه چند بار تکرار شود. در برخی موارد به منظور اندازه گیری یک جزء غیرممتعارف در جامدات تغییراتی در روش های تشریح شده صورت می گیرد. این تغییرات می بایست همراه نتایج گزارش شوند.

جابجائی و محافظت نمونه ها :

بهتر است از بطری های پلاستیکی یا شیشه ای مقاوم که مواد معلق به دیواره آن نمی چسبد استفاده گردد. چون تثبیت نمونه ها امکان پذیر نیست آزمایش باید سریعاً انجام شود.

نمونه ها تا زمان آزمایش در دمای ۴ °C درجه نگهداری می شود تا تجزیه میکروبیولوژیکی جامدات به حداقل ممکن برسد. باید سعی گردد که نمونه ها تا ۲۴ ساعت پس از نمونه برداری آزمایش شوند، در هیچ شرایطی نباید نمونه را بیش از ۷ روز نگه داشت. نمونه ها را می بایست پیش از آزمایش به دمای اتاق برسانند.

بخش تجربی

• وسایل مورد نیاز

بشر-کپسول شیشه ای-پیپت حبابدار-قیف-ارلن-کاغذ صافی-دسیکاتور-ترازوی آنالیتیک-گیره

• روش انجام آزمایش اندازه گیری جامدات کل (TS)

ابتدا یک عدد کپسول شیشه ای ۱۰۰ میلی لیتری را کاملاً شسته و آب مقطر زده در آن ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک نموده و سپس آنرا در دسیکاتور سرد کرده و پس از سرد شدن آنرا با ترازوی آنالیتیکال به دقت توزین نمایید .
پیپت حبابدار ۵۰/۰۰ میلی لیتری را سه بار با مجهول کر داده سپس به دقت ۵۰/۰۰ میلی لیتر از نمونه مجهول را پس از هم زدن به کپسول شیشه ای توزین شده منتقل نموده و روی هیتر قرار دهید .
پس از اینکه حجم نمونه به کمتر از یک سوم رسید کپسول شیشه ای حاوی نمونه مجهول را داخل آن ۱۰۰ درجه قرار دهید تا نمونه کاملاً خشک شود .
سپس کپسول شیشه ای را به دسیکاتور منتقل نموده پس از سرد شدن دوباره آن را توزین نمایید .
توجه داشته باشید که برای انتقال کپسول به دسیکاتور و همینطور به کفه ترازو بایستی از گیره استفاده نمایید .

• روش انجام آزمایش اندازه گیری جامدات معلق (TSS)

ابتدا یک عدد کاغذ صافی را به مدت ۵ دقیقه داخل آن ۱۰۰ درجه خشک نمایید .سپس به کمک پنس کاغذ را به دسیکاتور و پس از سرد شدن به کفه ترازو انتقال داده آنرا با دقت توزین نمایید .
سپس کاغذ صافی را بر روی یک عدد قیف قرار داده ۵۰/۰۰ میلی لیتر از نمونه مجهول را توسط آن صاف نمایید .
توجه داشته باشید که قیف بر روی ک عدد کپسول شیشه ای از قبل توزین شده قرار گرفته و محلول زیر صافی در کپسول فوق جمع آوری گردد .
پس از اینکه محلول مجهول کاملاً از کاغذ صافی عبور کرد کاغذ صافی را روی یک عدد شیشه ساعت تمیز قرار داده و به مدت ۱۵ دقیقه در آن ۱۰۰ درجه قرار می دهیم تا کاملاً خشک شود .پس از خشک شدن کاغذ صافی آنرا در دسیکاتور سرد کرده و به کمک پنس روی کفه ترازو قرار داده و به دقت توزین نمایید .

• روش انجام آزمایش اندازه گیری جامدات حل شده (غیر قابل صاف شدن) (TDS)

محلول جمع آوری شده در کپسول از مرحله قبل را روی هیتر قرار داده و آنرا تا وقتی حجم آن به یک سوم تبدیل شود بطور مستقیم حرارت دهید .
سپس آنرا داخل آن ۱۰۰ درجه تا خشک شدن کامل نگه دارید .
سپس کپسول شیشه ای را به دسیکاتور منتقل نموده پس از سرد شدن دوباره آن را توزین نمایید .
توجه داشته باشید که برای انتقال کپسول به دسیکاتور و همینطور به کفه ترازو بایستی از گیره استفاده نمایید .

پرسش‌ها

- ۱) چرا بایستی کل جامدات معلق و جامدات محلول را اندازه‌گیری کنیم؟
- ۲) در کدام فرآیندها تصفیه به اندازه‌گیری کل جامدات معلق و محلول نیاز است؟
- ۳) جامدات معلق موجود در آب باعث بروز چه خصوصیتی در آب می‌شوند؟
- ۴) از چه روش دیگری برای ارزیابی مقادیر TS، TDS و TSS می‌توان استفاده کرد؟
- ۵) چه روش تصفیه‌ای برای آب با TDS بالا پیشنهاد می‌کنید؟

آزمایش شماره ۲

تعیین pH و هدایت الکتریکی آب

مقدمه

pH و هدایت دو پارامتر اساسی کیفیت آب که به طور معمول اندازه گیری می شوند. برای تعیین pH و هدایت از ابزارهای pH متر و هدایت سنج استفاده می کنیم. هر دو ابزار مبتنی بر الکتروشیمی یعنی رابطه بین خواص الکتریکی و شرایط شیمیایی در یک محلول هستند. pH متر احتمالاً پرکاربردترین روش الکتروشیمیایی تجزیه ای است. اندازه گیری pH یک روش تجزیه ای پتانسیومتری است. در این روش مجموعه ای از الکترودها در یک محلول غوطه ور می شوند و اندازه گیری مستقیم اختلاف پتانسیل الکتروود (ولتاژ) بین الکترودها انجام می گیرد. به این روش، غلظت یا فعالیت یون بدست می آید (به عنوان مثال H^+). تجزیه هدایت سنجی برای اندازه گیری هدایت الکتریکی استفاده می شود. در این روش، توانایی محلول برای حمل جریان الکتریکی با استفاده از دو الکتروود پلاتین در یک سل هدایت سنجی اندازه گیری می شود.

هدایت الکتریکی (EC)

آب طبیعی معمولاً حاوی نمک حل شده است. بنابراین، الکتربسیسته را هدایت می کند. با اندازه گیری هدایت آب، می توان میزان نمک های محلول در آن را تعیین کرد. همچنین می توان از این ویژگی برای تجزیه غیر اختصاصی آلاینده ها در آب های تازه استفاده کرد. از روش های هدایت سنجی برای تعیین شوری آب دریا نیز استفاده می شود.

رسانایی یک ماده به عنوان "توانایی یا قدرت برای هدایت یا انتقال الکتربسیسته" تعریف می شود. هنگامی که اختلاف پتانسیل الکتریکی در طول یک هادی اعمال می شود، بارهای متحرک در آن جریان می یابد و جریان الکتریکی ایجاد می شود. این خاصیت رسانایی نامیده می شود. از آنجایی که وجود یون های باردار در محلول رسانایی جریان الکتریکی را تسهیل می کند، رسانایی یک محلول با غلظت یون موجود در آن متناسب است.

رسانایی الکتریکی را می توان برحسب موه^۹ (عکس اهم) یا زیمنس^۱ بیان کرد. رسانایی آب معیاری از توانایی آب برای حمل جریان الکتریکی است. در اکثر آب ها رسانایی بسیار کم است، بنابراین میلی زیمنس یا میکرو زیمنس به عنوان واحدی برای هدایت آب استفاده می شود. رسانایی آب به طور مستقیم با غلظت یون ها و تحرک آنها مرتبط است. یون های موجود در آب به عنوان الکتروولیت عمل می کنند و جریان الکتریکی را هدایت می کنند.

رسانایی به مقدار pH، دمای اندازه گیری و میزان CO_2 که در آب حل شده است و یون ها را تشکیل می دهد بستگی دارد. هدایت نیز تحت تأثیر غلظت یون های موجود در آب مانند کلرید، سدیم و آمونیوم است. ترکیب شیمیایی آب هدایت آن را تعیین می کند. از این رو این ویژگی به پرکاربردترین پارامتر تعیین خلوص آب تبدیل می شود.

⁹ Mhos

¹ Siemens

اصول

هدایت با یک پروب^۱ و یک دستگاه اندازه گیری می شود. ولتاژی بین دو الکتروود موجود در پروب که در نمونه آب غوطه ور شده اعمال می شود. افت ولتاژ ناشی از مقاومت آب برای محاسبه هدایت به ازای سانتی متر استفاده می شود.

رسانایی (G)، معکوس مقاومت (R) از مقادیر ولتاژ و شدت جریان طبق قانون اهم تعیین می شود. یعنی

$$R=V/I$$

پس،

$$G=1/R=I/V$$

دستگاه پاسخ پروب را به میکرو موه بر سانتی متر تبدیل می کند و نتیجه را برای کاربر نشان می دهد.

هدایت یک محلول، G، مستقیماً متناسب با سطح الکتروود، A برحسب cm^2 و به صورت عکس متناسب با فاصله بین الکتروودها، L، برحسب cm است. با استفاده از ثابت تناسب k، داریم:

$$G = k \frac{A}{L}$$

واحدهای k، 1/ohm.cm یا moh/cm است.

هدایت ویژه یا هدایت یک محلول، λ ، هدایت ۱ متر مکعب یک محلول الکتروولیت در ۲۵ درجه سانتیگراد است. این پارامتر را می توان با سلی با ثابت سل معین اندازه گیری کرد. k ثابت سل معمولاً با یک محلول KCL استاندارد تعیین می شود.

$$k = \frac{\lambda_{KCl}}{G_{KCl}}$$

جایی که λ_{KCl} و G_{KCl} به ترتیب هدایت ویژه (مشخص) و هدایت KCL استاندارد هستند. برای نمونه آب هدایت با معادله زیر قابل بیان است:

$$\lambda_{ws} = k \times G_{ws}$$

که λ_{ws} هدایت ویژه نمونه آب، k ثابت سل (cm^{-1}) و، G_{ws} هدایت نمونه آب است

هدایت الکتریکی آب خالص در ۲۵ درجه سانتی گراد برابر با $0.056 \mu mho/cm$ است. در آب تقریباً خالص رابطه بین هدایت الکتریکی و غلظت کل جامدات محلول (TDS) به صورت زیر است:

$$EC = 2 TDS$$

وقتی غلظت ناخالصی ها در آب زیاد شود، یون ها بر روی حرکت یکدیگر اثر منفی گذاشته و دیگر هدایت الکتریکی محلول با غلظت یون ها رابطه خطی نخواهد داشت. در واقع رابطه بین TDS و EC برای هر نمونه آب فرق دارد و بستگی به غلظت و نوع ناخالصی های موجود در آب دارد. برای بسیاری از آب های شهری و طبیعی داریم:

$$TDS (mg/l) = EC (\mu mho/cm) \times 0.6$$

هدایت الکتریکی آب بر روی سرعت خوردگی آب و درجه یونیزاسیون نمک های آب تأثیر می گذارد، بدین صورت که :

۱- با افزایش EC یا TDS سرعت خوردگی آب افزایش می یابد. به عبارت دیگر دو نمونه آبی که از لحاظ اکسیژن و pH در شرایط یکسان هستند آن که EC بیشتری دارد تمایل به خوردگی بیشتری دارد.

۲- با افزایش EC ، درجه یونیزاسیون نمک های موجود در آب کاهش می یابد.

عوامل موثر بر هدایت الکتریکی:

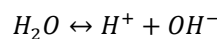
- درجه حرارت : با افزایش درجه حرارت هدایت نیز افزایش می یابد بطوریکه با افزایش یک درجه حرارت هدایت الکتریکی دو درجه افزایش می یابد . هدایت آب را بطور استاندارد در ۲۵ درجه سانتیگراد اندازه گیری می کنند .
- گازها محلول در آب نظیر CO_2 و NH_3 باعث بالا رفتن هدایت می شود.

یون های H^+ و OH^- باعث افزایش هدایت می شوند. بنابراین برای اندازه گیری هدایت باید محلول تقریباً خنثی باشد ، بطور مثال برای اندازه گیری هدایت در حضور آمونیاک نمونه را باید با اسید گالیک خنثی کرد .

pH

تعیین pH آب یک مساله مهم در زمینه تأمین آب است. این عاملی است که باید در انعقاد شیمیایی ، ضد عفونی ، نرم شدن آب و کنترل خوردگی در نظر گرفته شود. در تصفیه فاضلاب با استفاده از فرآیند بیولوژیکی ، pH باید در محدوده مطلوب برای موجودات خاص درگیر در فرآیند کنترل شود. اندازه گیری pH یک نمونه پساب یا آب تقریباً در تمام مراحل تصفیه آب آشامیدنی و تصفیه فاضلاب مهم است.

pH یک محلول اندازه گیری غلظت یون هیدروژن (H^+) است که به نوبه خود اندازه گیری اسیدیته است. شدت خصلت اسیدی و بازی یک محلول توسط pH یا یون هیدروژن ، در دمای معین نشان داده شده است.



ثابت تعادل برای این واکنش K_w ، حاصلضرب غلظت H^+ و OH^- است و برابر با 10^{-14} است. این رابطه به صورت زیر بیان می شود

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

که $[H^+]$ و $[OH^-]$ به ترتیب غلظت یون های هیدروژن و هیدروکسیل هستند.

$$pH + pOH = pK_w$$

$$-\log a_{H^+} - \log a_{OH^-} = 14$$

در یک محلول خنثی غلظت H^+ برابر 10^{-7} است ، بنابراین $pH = 7$ است.

با افزایش غلظت H^+ ، pH کاهش می یابد. به عنوان مثال، اگر $pH = 4$ باشد ، غلظت H^+ برابر 10^{-4} و محلول اسیدی است. در نتیجه غلظت OH^- برابر $10^{-10} = 10^{-4} / 10^{-14}$ است. از آنجا که 10^{-4} بسیار بیشتر از 10^{-10} است، محلول حاوی مقدار زیادی از یون های H^+ است و در واقع اسیدی است.

هر محلول که غلظت H^+ کمتر از 10^{-7} باشد یا pH بیشتر از ۷ است ، بازی خواهد بود. دامنه pH در نمونه های رقیق از (بسیار اسیدی) تا ۱۴ (بسیار قلیایی) است و در نمونه های آب به ندرت زیر ۴ یا بالاتر از ۱۰ است.

اندازه گیری pH با استفاده از دستگاه pH متر الکترونیکی انجام می شود. pH متر ابتدا باید با مجموعه ای از محلول های بافر استاندارد کالیبره شود که pH نمونه را بیشتر به واقعیت نزدیک می کند. در بیشتر آب های سطحی، pH از ۶ تا ۸ متغیر است، بنابراین باید از بافر ۴ و ۷ (برای دامنه اسیدی) یا ۷ و ۱۰ (دامنه بازی) استفاده شود. سپس pH نمونه آب را می توان تعیین کرد. از الکتروود شیشه ای ترکیبی برای تعیین pH یک محلول استفاده می شود. در چنین شرایطی pH به این ترتیب تعریف می شود:

$$pH_u = pH_s + \frac{(E_{cru})_u - (E_{cru})_s}{0.0591}$$

که در این رابطه

pH_u : pH اندازه گیری شده پتانسیومتری نمونه، pH_s : pH اختصاص داده شده به بافر استاندارد مورد استفاده برای کالیبراسیون، $(E_{cru})_u$: پتانسیل سل با نمونه و $(E_{cru})_s$: پتانسیل سل با بافر استاندارد است.

بخش تجربی

مواد و وسایل مورد نیاز

بشر - دستگاه هدایت سنج - دستگاه pH متر - محلول بافر ۷ و ۴ - فنل فتالین - گالیک اسید

روش انجام آزمایش

اندازه گیری ثابت سل :

جهت اندازه گیری ثابت سل ابتدا الکتروود دستگاه هدایت سنج را به دقت با آب دیونیزه شستشو داده و خشک نمایید. سپس با قرار دادن الکتروود دستگاه داخل محلول ۰/۱ مولار KCl هدایت آنرا با دقت و پس از ثابت شدن بخوانید. (با استفاده از هدایت خواننده شده و هدایت ویژه محلول ۰/۱ مولار KCl ثابت سل را بدست آورید)

اندازه گیری هدایت آب مجهول :

الف) ۱۰۰ میلی لیتر نمونه آب مجهول را در یک بشر تمیز و خشک ریخته و پس از شستشو و خشک کردن الکتروود دستگاه آنرا داخل نمونه آب مجهول قرار داده و هدایت آنرا پس از ثابت شدن بخوانید.

ب) ۱۰۰ میلی لیتر نمونه آب مجهول را در یک بشر تمیز و خشک ریخته دو قطره فنل فتالین به آن افزوده و به کمک محلول گالیک اسید و استفاده از دستگاه pH متر آنرا خنثی کرده و سپس هدایت آنرا اندازه گیری کنید.

-در مورد تفاوت هدایت محلول در دو مرحله فوق بحث و نتیجه گیری کنید.

اندازه گیری pH آب مجهول :

از کالیبره بودن دستگاه pH متر اطمینان حاصل کنید. الکتروود دستگاه pH متر را با آب دیونیزه شستشو داده و خشک نمایید. سپس ۱۰۰ میلی لیتر نمونه آب مجهول را در یک بشر تمیز و خشک ریخته و الکتروود را داخل آن قرار داده و پس ثابت شدن عدد pH آنرا بخوانید.

توجه: در هر دو مرحله فوق جهت مقایسه و بحث و نتیجه گیری علاوه بر نمونه آب مجهول، هدایت و pH نمونه آب آزمایشگاه و آب تصفیه شهر و آب دیونیزه را اندازه گیری نمایید.

پرسش ها

- (۱) هدایت یک نمونه به چه عواملی بستگی دارد؟
- (۲) اندازه گیری هدایت آب نشان دهنده چه خصوصیت آن می باشد؟
- (۳) در صنعت اهمیت اندازه گیری pH آب چیست؟
- (۴) آیا اندازه گیری pH بدون کالیبراسیون دستگاه صحیح است؟ چرا؟

آزمایش شماره ۳

حذف ذرات معلق آب به روش انعقاد، لخته سازی

مقدمه

کدورت آب، معیاری برای میزان جذب و یا پراکندگی نور، در اثر وجود ذرات معلق و کلوئیدی در آب می باشد. قسمت عمده کدورت در آب های سطحی، از فرسایش مواد کلوئیدی نظیر خرده سنگ ها، خاک رس، لای و اکسیدهای فلزی ناشی از فرسایش خاک، حاصل می شود. کدورت، با جذب نور، مانع عبور نور از آب می شود. در نتیجه، به طور غیرمستقیم عامل آلودگی آب محسوب می گردد. کدورت آب، از سه جنبه زیبا شناسی، انسداد صافی ها و گندزدایی دارای اهمیت است. به دلیل وجود ارتباط بین کدورت و بعضی از مشخصه های میکروبی از جمله کیست ژیاوردیالامبلیا، کدورت را می توان به عنوان شاخصی غیرمستقیم در تعیین راندمان حذف و یا میزان حضور این عوامل در نظر گرفت.

یکی از رایج ترین روش های حذف ذرات معلق و کلوئیدی از فاضلاب، پساب و آب، فرآیند انعقاد و لخته سازی است. در این فرآیند مواد منعقدکننده شیمیایی، به آب، پساب یا فاضلاب افزوده می شوند و مواد اضافی آب مانند مواد معلق، مواد کلوئیدی و محلول های مختلف حذف می شوند. مواد کلوئیدی مهم ترین موادی هستند که باید در فرایند لخته سازی حذف شوند. انعقاد و لخته سازی در صنایع مختلف، بسیار پر کاربرد است. در کارواش ها، صنایع داروسازی، کارخانه های تولید رنگ، قالی شویی ها، کارخانه های تولید لبنیات و صنایعی که نیازمند حذف فلزات سنگین یا مواد کلوئیدی از فاضلاب خود هستند، از این فرایند کمک گرفته می شود.

یکی از مهم ترین مواد در تصفیه آب و فاضلاب منعقد کننده ها هستند. مکانیزم آن ها به گونه ای است که به ذرات جامد می چسبند و باعث ته نشینی آن ها می شوند. از منعقد کننده ها برای بی نظمی تعلیق کلوئیدی و خنثی کردن مواد جامد معلق استفاده می شود. به طور کلی انعقاد یا کواگولاسیون یک فرآیند شیمیایی است که منعقد کننده در آن به عنوان ماده شیمیایی برای حذف ذرات معلق جامد، شفاف سازی آب، آهک زنی، ضخیم شدن لجن، حذف رنگ (مواد آلی طبیعی)، آلک (فیتوپلانکتون) باکتری ها و ویروس ها و آبیگری لجن، مورد استفاده قرار می گیرد. نوع و مقدار ماده شیمیایی و مواد منعقد کننده را می توان از طریق روش هایی مانند آزمایش جارتست به دست آورد. از انواع مواد منعقد کننده می توان به آهن، مواد پلیمری و آلومینیومی و غیره اشاره کرد.

فرایند انعقاد و لخته سازی چیست؟

به طور کلی فرایند اجتماع ذرات ریز به کمک تزریق مواد شیمیایی را فرایند انعقاد گویند. انعقاد شیمیایی در تصفیه آب و فاضلاب می تواند همراه با ته نشینی و یا بدون ته نشینی باشد. فرایند انعقاد معمولاً توسط مواد منعقد کننده و پلی الکترولیت صورت می گیرد. مواد منعقد کننده برای خنثی سازی بار الکتریکی ذرات معلق به آب یا فاضلاب اضافه می شوند تا امکان لخته شدن برای آنها فراهم گردد.

انعقاد و لخته سازی، ذرات معلق عامل کدورت را قابل ته نشین شدن می کند و به این ترتیب این مواد به خوبی حذف خواهند شد. اما باید دقت کرد که این دو فرایند دو مفهوم جدا از یکدیگر هستند. انعقاد بار الکتریکی ذرات ریز را کاهش می دهد، ولی در لخته سازی ذرات درشت تری ایجاد می شود که می توان به راحتی آنها را از یکدیگر جدا کرد. به طور کلی لخته سازی را می توان فرایند انعقاد ذرات معلق ریز و کلوئیدی و تبدیل آنها به لخته برای جداسازی آنها توسط ته نشینی و فیلتراسیون دانست.

بر طبق مطالب بالا، مهم ترین تفاوت انعقاد و لخته سازی در تصفیه آب و فاضلاب این است که انعقاد فرایندی شیمیایی است در حالی که لخته سازی فرایندی فیزیکی به شمار می رود.

فرایند انعقاد

در اولین قدم از فرایند انعقاد، با افزودن مواد منعقدکننده سعی می شود تا این مواد ته نشین شوند. برای ته نشین کردن کلوئیدها این مواد بایستی بار سطحی خود را از دست بدهند؛ زیرا هنگامی که این مواد دارای بار سطحی باشند، یکدیگر را دفع می کنند. مواد منعقدکننده معمولاً از مشتقات آهن و آلومینیوم هستند. آلومینات سدیم، سولفات آلومینیوم، سولفات آهن و کلرایدهای آهن و آلومینیوم از شاخص ترین منعقدکننده ها به شمار می روند. گاهی اوقات در انعقاد و لخته سازی، از مواد پلی الکترولیتی نیز به عنوان منعقدکننده یا کمک منعقدکننده استفاده می کنند. پلی آمین ها مهم ترین مثال این نوع از منعقدکننده ها هستند. مواد کمک منعقدکننده نیز نقشی کلیدی دارند. این مواد عموماً برای تشکیل لخته های کلوئیدی درشت از لخته های ریزتر به کار گرفته می شوند. این مواد همچنین با تنظیم pH سبب صرفه جویی در مصرف مواد منعقدکننده نیز می شوند.

زمانی که نمک های آهن و آلومینیوم تزریق شدند، با انجام هیدرولیز، به یون های باردار تبدیل می شوند و این امر موجب کاهش پتانسیل محیط و در نتیجه خنثی شدن ذرات کلوئیدی می شود. پس از خنثی شدن این مواد، آن ها شروع به چسبیدن به یکدیگر می کنند و با فعالیت مواد کمک منعقدکننده، لخته های ریزتر به یکدیگر می پیوندند و لخته های بسیار درشتی را تشکیل می دهند که برای ادامه فرایند لخته سازی به کار گرفته می شوند.

فرایند لخته سازی

پس از تمام شدن مرحله انعقاد، زمان انجام مرحله کلیدی و مهم لخته سازی است. در مرحله لخته سازی همزن ها یا مخلوط کن های مکانیکی در حوضچه های معینی به ترکیب و اختلاط ذرات می پردازند. این عمل باید به آرام ترین شکل ممکن انجام پذیرد تا حداکثر میزان تماس بین ذرات اتفاق بیفتد و لخته سازی به طور کامل انجام شود. اگر سرعت ترکیب این مواد زیاد باشد لخته های تشکیل شده شکسته می شوند و به این ترتیب تمامی مراحل انجام شده باید دوباره تکرار شود. لخته های درشت تشکیل شده بعد از ته نشین شدن در حوضچه، به کمک مواد سیال جدا و حذف می شوند. به جز استفاده برای تصفیه فاضلاب صنعتی، انعقاد و لخته سازی برای تولید آب آشامیدنی و به کمک مراحل تکمیلی دیگری مانند گندزدایی، تصفیه به کمک توری ها و پمپ ها و فیلتراسیون انجام می گیرد.

چه عواملی در انعقاد و لخته سازی نقش دارند؟

عوامل زیادی می توانند در فرایند انعقاد و لخته سازی نقش مهمی بازی کنند که از جمله آنها می توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. نوع منعقد کننده: از ویژگی های یک ماده منعقد کننده ایده آل، قدرت انعقاد بالا، دامنه وسیع PH برای منعقد کردن و نیز قیمت مناسب آن می باشد.

۲. دوز تزریق منعقد کننده

۳. pH و میزان قلیائیت: به دلیل حذف H⁺ از محیط، جهت تولید هیدروکسیدهای فلزی لازم است که PH قلیایی باشد. برای تنظیم pH معمولاً از آب آهک استفاده می شود، اما این میزان استفاده نباید در حدی باشد که منجر به افزایش بی رویه سختی آب گردد.

۴. غلظت مواد انعقاد پذیر: هر چه میزان ذرات معلق و کلوئیدی بیشتر باشد، مقدار ماده منعقد کننده مورد نیاز نیز بیشتر می باشد.

۵. دمای محیط: با کاهش دما، عملیات انعقاد با مشکلات جدی روبرو خواهد شد و لخته سازی کاهش می یابد. بنابراین، مقدار مصرف منعقد کننده در تصفیه خانه ها در فصل زمستان معمولاً بیشتر است.

۶. نوع و دوز مواد افزودنی شیمیایی به جز منعقد کننده اولیه

۷. فاصله زمانی بین دوز های تزریق

۸. سرعت و مدت زمان مخلوط کردن در مرحله مخلوط کردن سریع

۹. نوع دستگاه همزن استفاده شده

۱۰. نوع دستگاه میکس سریع

آشنایی با انواع منعقد کننده

مواد منعقد کننده مورد استفاده در تصفیه آب و فاضلاب بسیار متنوع هستند و می توان آنها را براساس پارامترهای مختلف دسته بندی نمود. در دسته بندی کلی، انواع منعقد کننده شامل نوع فلزی و پلیمری هستند.

منعقد کننده پلیمری

پرکاربردترین مواد منعقد کننده در فرایند تصفیه آب و فاضلاب منعقد کننده های پلیمری هستند. این مواد دارای چگالی بار بالایی هستند و برای خنثی سازی بار ذرات کلوئیدی در آب استفاده می شوند. منعقد کننده های پلیمری نسبت به انواع دیگر از بازده و عملکرد بالاتری برخوردار هستند. از جمله مهمترین منعقدکنندگان پلیمری، پلی آکریل آمید می باشد که در آب انحلال پذیر است و علاوه بر تصفیه آب، موجب بهبود خواص خاک نیز می گردد.

منعقد کننده های آلومینیوم دار

منعقد کننده های آلومینیوم دار که در صنعت تصفیه آب کاربرد زیادی دارند، شامل سه دسته زیر هستند:

سولفات آلومینیوم

نام تجاری این ماده سولفات آلوم یا زاج سیاه است و از رایج ترین مواد منعقد کننده برای تصفیه آب در جهان به حساب می آید. با افزودن این منعقد کننده به آب و واکنش با آب و بی کربنات کلسیم، هیدروکسید آلومینیوم تولید شده که کانونی برای تجمع ذرات کلوئیدی بدون بار و تشکیل لخته های درشت تر می باشد. در صورت پایین بودن میزان قلیائیت محیط برای تولید هیدروکسید آلومینیوم، عموماً از آب آهک و کربنات سدیم استفاده می گردد. مهم ترین ایراد استفاده از این منعقد کننده، ایجاد سختی کلسیمی و CO₂ (عامل خوردگی) است.

آلومینات سدیم

این منعقد کننده نیز در اثر واکنش با بی کربنات کلسیم، هیدروکسید آلومینیوم تولید می کند. به دلیل خاصیت بازی، احتیاجی به مصرف باز اضافی ندارد.

پلی آلومینیوم کلراید (PAC):

پلی آلومینیوم کلراید کاربرد گسترده ای در تصفیه آب دارد و از آن برای زلال سازی و رفع کدورت آب رودخانه ها، آب های صنعتی و نیز تصفیه فاضلاب بهداشتی و صنعتی استفاده می شود.

لازم به ذکر است که منعقد کننده های آلومینیوم دار با وجود مزایای فراوانی خود در تصفیه آب، دارای برخی ویژگی های منفی نیز هستند. برای مثال تزریق سولفات آلومینیوم به آب میتواند منجر به تولید عامل خورنده CO₂ در سیستم شود.

منعقد کننده های آهن دار

منعقد کننده های حاوی آهن که برای انعقاد ذرات کلوئیدی و معلق در آب استفاده می شوند، شامل موارد زیر هستند:

سولفات فرو

این منعقد کننده با تولید هیدروکسید آهن (سه ظرفیتی)، موجب انعقاد ذرات کلوئیدی می شود. از سولفات فرو عموماً همراه با آهک هیدراته استفاده می شود.

کلرور فریک (فریک کلرید)

فریک کلرید ارزان ترین منعقد کننده معدنی است. چون به عنوان ماده زائد در عملیات تولید فولاد تهیه می شود. با این وجود، این ماده خطرناک ترین و فاسد کننده ترین منعقد کننده به حساب می آید و کاربرد آن تنها به شرطی که بتوان با اطمینان از آن استفاده کرد، محدود می گردد. این منعقد کننده به صورت پودری، مایع یا متبلور به بازار عرضه می شود.

منعقد کننده اکسید منیزیم (MgO)

از منعقد کننده اکسید منیزیم به مانند انواع دیگر منعقد کننده ها برای حذف هر گونه ذرات کلوئیدی و معلق در آب و فاضلاب استفاده می شود. این مواد می توانند ذرات چربی یا حتی ذرات بسیار ریزی مانند سیلیس باشند. تزریق این منعقد کننده به آب ذرات سیلیس را به راحتی از آب جدا کرده و در کف استخر ته نشین می کند. بنابراین در بهبود رنگ و رفع کدورت از آب بسیار موثر عمل خواهد کرد. باید توجه کرد که هر چه این ذرات سیلیس بزرگتر باشند، برای لخته سازی آنها به مقدار کمتری از مواد منعقد کننده از قبیل اکسید منیزیم نیاز است. برای استفاده از این ماده برای انعقاد ذرات کلوئیدی آب ضروری است که PH آب بیشتر از ۵٫۹ باشد.

آزمایش جارتست (jar test)

آزمایش جارتست یک آزمایش تجربی برای مشخص نمودن میزان و نوع منعقد کننده ها، کمک منعقد کننده ها و همچنین تعیین pH محیط انجام فرایند انعقاد و لخته سازی است. در این آزمایش به تعدادی ظروف هم شکل نیاز داریم. ابتدا باید در تمامی ظروف مقدار مشخصی از آب یا فاضلابی که قرار است مواد منعقد کننده به آن تزریق شود، ریخته شود. سپس باید به هر یک از ظروف، مقدار مشخصی از منعقد کننده ها و کمک منعقد کننده های مختلف افزوده شود. در این مرحله، مواد باید به مدت چند ثانیه با سرعت بسیار زیاد و سپس به مدت چند دقیقه با سرعت کم با یکدیگر مخلوط شوند.

بعد از مخلوط شدن، زمان یادداشت نتایج آزمایش و مقایسه آن‌ها می باشد. با وجود پیشرفت‌های علمی فراوان، همچنان بهترین راه برای تعیین میزان و نوع منعقدکننده‌ها در انعقاد و لخته سازی، آزمایش جارتست است. نتایج آزمون جارتست، pH بهینه برای انعقاد و لخته سازی و مقدار و نوع منعقدکننده‌ها و کمک منعقدکننده‌ها را به طور دقیق برای شما تعیین می کند.

بخش تجربی

مواد و وسایل مورد نیاز

بشر ۴۰۰ میلی لیتری - پیپت حبابدار ۵۰ میلی لیتری - کاغذ pH - استوانه مدرج - پیپت مدرج - دستگاه کدورت سنج - دستگاه جار - محلول منعقد کننده - کلریدریک اسید - سود

روش انجام آزمایش

در این آزمایش می خواهیم تاثیر سه پارامتر زیر را بر انعقاد بررسی کنیم :

۱- نوع منعقدکننده

۲- سرعت هم خوردن

۳- pH محلول

ابتدا یک عدد بشر ۴۰۰ میلی لیتری را کاملا شسته و آب مقطر زده و تا جایی که امکان دارد آنرا خشک نمایید . ۲۰۰/۰۰ میلی لیتر از نمونه مجهول را پس از هم زدن به کمک استوانه مدرج ۲۵۰ میلی لیتری به بشر ۴۰۰ میلی لیتری منتقل نموده و به ترتیب زیر عمل کنید .

الف- به کمک محلول کلریدریک اسید و محلول سود pH مورد نظر محلول را تنظیم نموده ، ۵۰ میلی لیتر از منعقد کننده اضافه نموده و سریعاً "بشر را زیر همزن دستگاه جار قرار داده و با تنظیم سرعت همزن مدت ۱۵ دقیقه آنرا هم بزیند .

ب- بلافاصله بعد از اتمام هم خوردن آنرا به استوانه مدرج ۲۵۰ میلی لیتری انتقال دهید .

ج- ارتفاع لجن را پس از ۳۰ دقیقه اندازه گیری کنید .

د- به کمک پیپت چند قطره از محلول شفاف رویی را در سل دستگاه کدورت سنج قرار داده و کدورت محلول را بسنجید .

در پایان با تهیه یک جدول جامع تاثیر سه متغیر فوق را بر انعقاد مورد بحث و نتیجه گیری قرار دهید .

پرسش ها

- ۵) چه نوع ناخالصی هایی با انعقاد و لخته سازی حذف می شوند؟
- ۶) تفاوت بین انعقاد و لخته سازی چیست؟
- ۷) مهمترین نکته در کنترل موفقیت فرآیند لخته سازی انعقادی چیست؟
- ۸) چه پارامترهای کیفیت آب (با دستگاه یا با آزمایشات آزمایشگاهی) برای نظارت بر فرآیند انعقاد-لخته سازی اندازه گیری می شوند؟
- ۹) چگونه روش انعقاد و لخته سازی به ضد عفونی آب کمک می کند؟

آزمایش شماره ۴

اندازه گیری قلیائیت آب

مقدمه

یکی از ویژگی‌های مهم آب که علاوه بر طعم و مزه بر روی خواص شیمیایی آب تأثیر می‌گذارد میزان قلیائیت آن است. قلیائیت ظرفیت کمی واکنش آب با یک اسید قوی و یا به عبارتی توان آب برای پذیرفتن پروتون‌ها می‌باشد. عموماً یون‌های هیدروکسید (OH^-)، کربنات (CO_3^{2-})، بیکربنات (HCO_3^-) و نمک اسیدهای ضعیف از عوامل مهم ایجاد کننده قلیائیت آب می‌باشند. با اندازه‌گیری قلیائیت آب می‌توان میزان مقاومت آب را در برابر اسید اضافه شده را بررسی کرد. هرچند که برخی از افراد گاهی به اشتباه pH و قلیائیت را باهم برابر می‌گیرند ولی باید در نظر داشت که مقدار pH آب وابسته به میزان H^+ موجود (میزان هیدروکسید موجود) در محلول است در حالیکه میزان قلیائیت علاوه بر هیدروکسید به کربنات و بی‌کربنات‌های موجود در محلول نیز وابسته است. البته سیلیکات و فسفات نیز بر میزان قلیائیت مؤثر هستند ولی از آنجایی که این یون‌ها تأثیر کمتری دارند، معمولاً در آزمایش میزان قلیائیت آب از آن‌ها صرف نظر می‌شود.

تعیین قلیائیت آب

قلیائیت آب به عنوان یکی از ویژگی‌های عمومی آب در نظر گرفته می‌شود. قلیائیت را با روش تیتراسیون و با استفاده از یک اسید قوی مانند اسید کلریدریک، یا اسید سولفوریک اندازه‌گیری می‌نماییم. این روش برای تیتراسیون آب‌هایی که حاوی هیدروکسید، کربنات، یا بیکربنات‌های قلیایی هستند مناسب می‌باشد. آب مورد آزمایش بایستی عاری از رنگ و کدورت باشد. تعیین قلیائیت در تفسیر و کنترل فرآیندهای تصفیه آب و فاضلاب‌ها کاربرد فراوانی دارد.

چگونگی ایجاد قلیائیت در آب

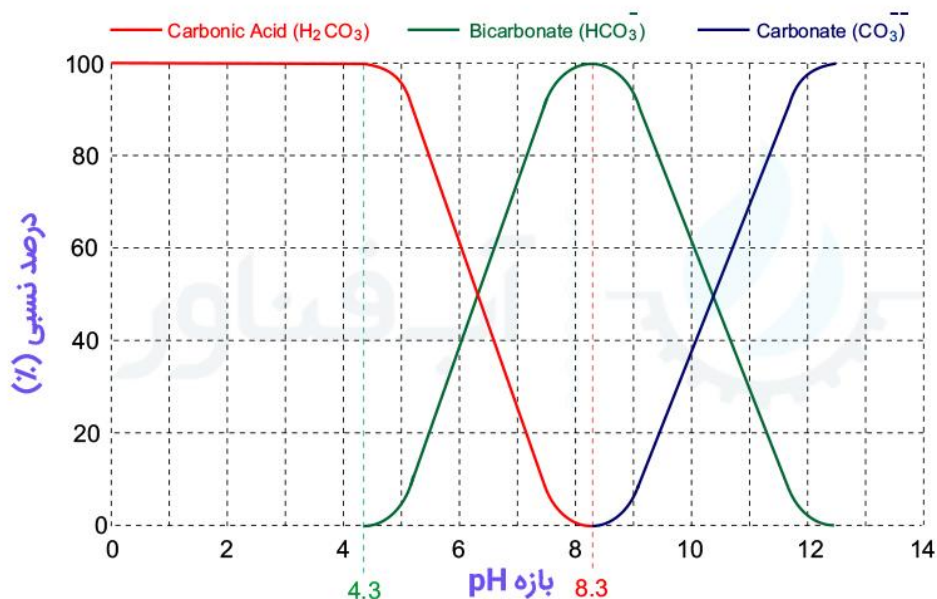
یکی از دلایلی که می‌تواند هم بر میزان اسیدی بودن و هم بر میزان قلیائیت آب اثر بگذارد، حل شدن گاز کربن دی‌اکسید در آب است. حل شدن خود به خودی کربن دی‌اکسید در آب به آب خاصیت اسیدی می‌دهد. ولی همین کربن دی‌اکسید در اثر واکنش با آب به تولید کربنات نیز کمک می‌کند که بر قلیائیت مؤثر است. یکی دیگر از عوامل مهم در میزان قلیائیت آب، مواد معدنی هستند که در داخل آب حل می‌شوند. این مواد معدنی با گذر آب از دل صخره‌ها و دشت‌ها به آب وارد می‌شوند.

محلول در آب CO_2 بر انواع قلیائیت و شکل‌های گوناگون pH تأثیر

همانطور که در بالا گفته شد معمولاً قلیائیت آب را به سه یون هیدروکسید، کربنات و بی‌کربنات نسبت می‌دهند. با تغییر pH محلول این یون‌ها قابل تبدیل به یکدیگر هستند به‌عنوان مثال با تغییر pH کربنات و بی‌کربنات‌ها می‌توانند به یکدیگر تبدیل شوند. از طرفی دیگر هرچه قلیائیت ساده بیشتر باشد، میزان pH بالاتر است.

CO_2 محلول در آب در pH کمتر از ۴ به صورت اسید کربنیک می‌باشد. با افزایش pH، اسید کربنیک به بی‌کربنات تجزیه می‌شود. در $\text{pH}=6/3$ مقدار اسید کربنیک و بی‌کربنات در آب با هم برابر می‌باشد. در $\text{pH}=8/3$ فقط بی‌کربنات وجود دارد و با

افزایش مجدد pH مقدار کربنات در محلول بیشتر می‌شود، بطوری که در $pH = 10/3$ مقدار کربنات و بی‌کربنات باهم برابرند. در $pH > 11/3$ فقط کربنات در محیط وجود دارد (شکل ۱).



شکل ۱ رابطه قلیائیت و pH

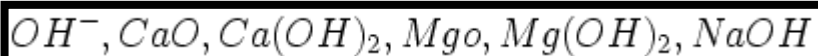
انواع قلیائیت

از آنجایی که دو نوع قلیائیت در آب وجود دارد بنابراین برای اندازه‌گیری آن به دو معرف متیل اورانژ (قلیائیت M) و فنول فتالین (قلیائیت P) نیازمند هستیم. به قلیائیت اندازه‌گیری شده با فنول فتالین، قلیائیت ساده و به قلیائیت اندازه‌گیری شده توسط معرف متیل اورانژ، قلیائیت کل می‌گویند. در تیتراسیون با فنل فتالین، اگر رنگ شناساگر که در داخل محلول نمونه ریخته شده به علت محیط قلیائی ارغوانی باشد و در $pH = 8/3$ بی‌رنگ شود، مقدار اسید مصرفی برای خنثی‌سازی قلیائیت ناشی از هیدروکسید و کربنات را نشان می‌دهد.

اگر به نمونه چند قطره متیل اورانژ اضافه شود، رنگ محیط نارنجی زرد خواهد شد که با تیتراسیون توسط اسید در $pH = 4/5$ رنگ محلول قرمز خواهد شد. این مقدار اسید در واقع برای خنثی‌سازی قلیائیت ناشی از هیدروکسید، کربنات و بی‌کربناتها بکار رفته است.

اهمیت تعیین انواع قلیائیت آب از آنجاست که خواص آب علاوه بر میزان کلی قلیائیت به عواملی که باعث ایجاد آن نیز شده‌اند بستگی دارد؛ مثلاً مهم است که آیا کربنات باعث ایجاد قلیائیت شده است و یا یون هیدروکسید.

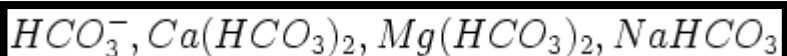
قلیائیت کل آب شامل رادیکالهای هیدروکسید، کربناتها و بی‌کربناتها و در برخی مواقع شامل فسفاتها، بوراتها و سیلیکاتها می‌باشد. قلیائیت ساده می‌تواند ناشی از قلیائیت هیدروکسید شامل



و کربناتهای آب مثل



باشد بی‌کربنات‌های مهمی که معمولاً در آب وجود دارند عبارتند از:



حالت‌های مختلف قلیائیت آب:

- اگر $P=M$ پس یعنی در محیط کربنات و بی‌کربنات وجود ندارد و قلیائیت مربوط به هیدروکسیدهاست.
- اگر $2P > M$ قلیائیت مربوط به هیدروکسیدها ($P-(M-P)$) و کربناتها ($M-P$) می‌باشد.
- اگر $2P = M$ پس قلیائیت مربوط به کربناتها می‌باشد.
- اگر $2P < M$ قلیائیت مربوط به کربناتها (P) و بی‌کربناتها ($M-2P$) می‌باشد.
- اگر $P = 0$ و $0 < M$ قلیائیت مربوط به بی‌کربناتها می‌شود. در این صورت $pH < 8.3$ خواهد بود.

نکته مهم:

در محیط بازی که یونهای هیدروکسید وجود دارند، بی‌کربناتها وجود ندارند و عموماً به کربنات تبدیل شده‌اند. از آن رو در صورت موجود بودن قلیائیت هیدروکسید، مقدار قلیائیت بی‌کربنات عملاً صفر خواهد بود. البته عکس این مطلب هم صادق است.

اهمیت قلیائیت

- قلیائیت در مبحث شوری آب (Salinity) یکی از شاخص‌های مهم است.
- برای بررسی کیفیت آب (quality of water) یک منطقه از ارزش بالایی برخوردار است.
- عمدتاً مربوط به نمک‌های اسید ضعیف است (اگرچه بازهای قوی و ضعیف هم می‌توانند در آن مشارکت داشته باشند).
- قلیائیت آب عمدتاً ناشی از بی‌کربنات (HCO_3^-)، کربنات (CO_3^{2-})، و هیدروکسید (OH^-) است.
- قلیائیت عموماً به روش حجم‌سنجی (Volumetry) و توسط تیتراسیون (Titration) انجام می‌گیرد.
- واحد قلیائیت بر حسب هم‌ارز کربنات کلسیم ($CaCO_3$) است.
- برای به دست آوردن نتایج دقیق‌تر برای آزمایش میزان قلیائیت آب، باید از نمونه‌ی آب تازه استفاده شود.
- کاربردهای قلیائیت در صنعت

به طور کلی آزمایش میزان قلیائیت آب یکی از مهم‌ترین آزمایش‌های مربوط به آب است؛ بنابراین در هر صنعتی که آب استفاده داشته باشد، بررسی میزان قلیائیت آب دارای اهمیت است. از جمله این صنایع، صنعت آب و فاضلاب است.

محدوده مجاز قلیائیت آب در حدود پنجاه تا دویست میلی‌گرم بر لیتر است. آب‌هایی با قلیائیت پایین می‌توانند خواص خوردگی داشته باشند. هرچقدر میزان قلیائیت بیشتر باشد، توانایی مقابله آب در برابر پایین آمدن pH توسط اسید بیشتر است.

بخش تجربی

وسایل و محلولهای مورد نیاز

بورت - ارلن ۲۵۰ میلی لیتری - پیپت حبابدار ۲۵ میلی لیتری - کلریدریک اسید ۰/۱ مولار - فنل فتالئین - متیل اورانژ

روش انجام آزمایش

در ابتدا بورت را سه بار با محلول استاندارد کلریدریک اسید شستشو داده و آنرا به دقت پر کنید و سپس به ترتیب زیر عمل نمایید .

قلیائیت فنل فتالئین

۲۵/۰۰ میلی لیتر از نمونه مجهول را به ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل نمایید .سپس سه قطره معرف فنل فتالئین اضافه نموده و محلول مجهول را به دقت تا نقطه پایانی و مشاهده بیرنگ شدن با محلول استاندارد کلریدریک اسید تیترا کنید .

قلیائیت متیل اورانژ

۲۵/۰۰ میلی لیتر از نمونه مجهول را به ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل نمایید .سپس سه قطره معرف متیل اورانژ اضافه نموده و محلول مجهول را به دقت تا نقطه پایانی و مشاهده رنگ قرمز صورتی با محلول استاندارد کلریدریک اسید تیترا کنید .

با توجه به نتایج حاصل از دو تیترا فوق میزان و نوع قلیائیت محلول مجهول را تشخیص دهید .

تذکر ۱ : مجهول ممکن است حاوی بی کربنات (HCO_3^-)، کربنات (CO_3^{2-})، هیدروکسید (OH^-) یا مخلوطی از این عوامل قلیایی باشد که شما با مقایسه حجم اسید مصرفی برای دو مرحله فوق پی به میزان و نوع قلیائیت موجود خواهید برد .

تذکر ۲ : همچنین یک نمونه ۵۰/۰۰ میلی لیتری از آب شیر آزمایشگاه را نیز به روش فوق تیترا کنید.

پرسش ها

۱۰) قلیائیت کل مجموع اشکال بی کربنات، کربنات و هیدروکسید است. در چه pH هر سه شکل قلیایی به طور همزمان در آب یافت می شود؟

۱۱) چطور قلیائیت کل آب را افزایش یا کاهش دهیم؟

۱۲) آیا قلیائیت با دما تغییر می کند؟

۱۳) اگر ۱/۲ میلی لیتر از اسید سولفوریک ۰/۰۱۵ نرمال برای تیترا کردن یک نمونه ۵۰ میلی لیتری آب تا رسیدن به pH=4.2 نیاز باشد، قلیائیت ساده آب چقدر است؟

آزمایش شماره ۵

تعیین سختی آب

مقدمه

سختی آب معیار سنتی ظرفیت آب برای رسوب دادن صابون است. آب سخت برای تولید چرم به مقدار قابل توجهی صابون نیاز دارد. جرم گیری لوله های آب گرم، دیگ ها و سایر لوازم خانگی به دلیل سختی آب است. سختی آب جزء تشکیل دهنده خاصی نیست بلکه ترکیبی متغیر و پیچیده از کاتیون ها و آنیون ها است. این پدیده توسط یون های فلزی چند ظرفیتی حل شده ایجاد می شود. در آب شیرین، عامل اصلی ایجاد سختی یون ها کلسیم و منیزیم است. یون های دیگر مانند استرانسیوم، آهن، باریوم و منگنز نیز در این امر نقش دارند. سختی معمولاً بر حسب میلی گرم CaCO_3 در لیتر یا ppm معادل CaCO_3 بیان می شود. درجه سختی آب آشامیدنی بر حسب غلظت معادل CaCO_3 به شرح زیر طبقه بندی شده است:

نرم	۰-۶۰ میلی گرم در لیتر
متوسط	۶۰-۱۲۰ میلی گرم در لیتر
سخت	۱۲۰-۱۸۰ میلی گرم در لیتر
بسیار سخت	< ۱۸۰ میلی گرم در لیتر

اگرچه سختی توسط کاتیون ایجاد می شود، اما ممکن است از نظر سختی کربناتی (موقت) و غیر کربناتی (دائمی) نیز مورد بحث قرار گیرد. سختی آب عمدتاً به دلیل وجود کربنات ها، بی کربنات ها، کلریدها و سولفات های کلسیم و منیزیم به صورت محلول است. این نمک ها باعث مصرف بیش از حد صابون مورد استفاده برای تمیز کردن می شوند. شایان ذکر است که افزایش سختی می تواند اثرات مخربی بر روی ماشین آلات صنعتی، آبریان و افرادی که از این آب استفاده می کنند داشته باشد و سبب می شود که مصرف آب به طور کلی و به ویژه در صنعت دشواری هایی به وجود آورد.

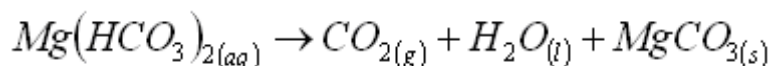
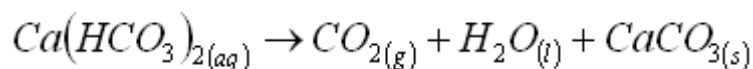
بر حسب آنکه آب در موقع نفوذ در زمین از لایه های آهکی و منیزیمی و گچی گذشته و یا نگذشته باشد سختی آب کم یا زیاد می شود. آبهای نواحی آهکی سختی زیادتری تا آبهای نواحی گرانیتی و یا شنی دارند. سختی آب در طی فصول سال هم ممکن است تغییر نماید. معمولاً سختی آبها در فصل کم باران و در فصل خشکی زیاد می شود

سازمان بهداشت جهانی (WHO) بیان نموده که: «به نظر نمی رسد شواهد قانع کننده ای مبنی بر اینکه سختی آب باعث اثرات نامطلوب سلامتی در انسان بشود وجود داشته باشد».

انواع سختی

سختی کل از دو جزء سختی موقت و دائمی تشکیل شده است. سختی موقت یا سختی کربناتی به مقدار کربنات ها و بی کربنات های موجود در محلول اطلاق می شود که با جوشاندن می توان آن ها را حذف یا با افزودن آهک به آب به راحتی می توان آن را رسوب داد. این نوع سختی مسئول ایجاد رسوب در لوله های آب گرم و کتری های می باشد. هنگامی که سختی کل از نظر

عددی بیشتر از قلیائیت کل است، مقدار سختی معادل قلیائیت کل را «سختی کربناتی» می نامند. بی کربنات کلسیم و بی کربنات منیزیم هر دو با حرارت دادن تجزیه می شوند و کربنات نامحلول اولیه مجدد تشکیل می شود. این اتفاق زمانی می افتد که آب جوشانده شود. واکنش های ترسیب به شرح زیر است:



همانطور که می بینید جوشاندن آب باعث رسوب کربنات کلسیم جامد یا کربنات منیزیم جامد می شود. این یون های کلسیم یا یون های منیزیم را از آب خارج می کند و سختی آن را از بین می برد. بنابراین سختی ناشی از بی کربناتها موقتی است. تشکیل کربنات کلسیم جامد یک فرآیند گرماگیر است. بنابراین، هنگامی که آب حاوی یون های کربنات و کلسیم گرم می شود، کربنات کلسیم می تواند بر روی دیواره های لوله ها، دیگ ها و وسایل خانگی مانند کتری رسوب کند. این می تواند طول عمر برخی از این وسایل را کاهش دهد.

اگر مقدار سختی بیش از قلیائیت کل باشد، سختی کربناتی آب معادل قلیائیت بوده و سختی دائم اختلاف بین سختی کل و قلیائیت است. سختی غیر کربناتی ناشی از تلفیق کاتیون ایجاد کننده سختی با آنیون های سولفات، کلرید یا نترات است و به عنوان سختی دائمی شناخته می شود زیرا با جوشاندن نمی توان آن را حذف کرد و به روش های خاصی برای نرم کردن (کاهش سختی) آب نیاز دارد.

واحدهای سختی

درجه سختی آب به طور کلی بر حسب میلی گرم کربنات کلسیم در هر لیتر آب بیان می شود. یعنی ۱ درجه سختی آب برابر ۱ میلی گرم کربنات کلسیم است. اما در کشورهای مختلف، مقدار یک درجه سختی آب با هم تفاوت دارد. برای نمونه:

- یک درجه سختی آب در فرانسه، برابر ۱۰ میلی گرم کربنات کلسیم در هر لیتر آب در نظر گرفته می شود.
- یک درجه سختی آب در انگلستان، برابر ۱۴/۳ میلی گرم کربنات کلسیم در هر لیتر آب در نظر گرفته می شود.
- یک درجه سختی آب در آلمان برابر ۱۷/۹ میلی گرم کربنات کلسیم در هر لیتر آب می باشد.
- یک درجه سختی آب در آمریکا، برابر ۱۷/۲ میلی گرم کربنات کلسیم در هر لیتر آب برآورد می شود.

تعیین سختی

روش های زیر جهت تعیین سختی استفاده می شود.

- (۱) روش O'Hehner
- (۲) روش تیتراسیون صابون
- (۳) روش کمپلکسومتری با EDTA

به دلیل دقت بیشتر، راحتی روش و سریعتر بودن رایج ترین روش تعیین سختی، روش تیتراسیون با EDTA است.

نمک دی سدیم اتیلن دی آمین تترا استات (Na_2EDTA) یون های کمپلکس پایدار با Ca^{2+} ، Mg^{2+} و سایر کاتیون های دو ظرفیتی ایجاد می کند و آنها را از محلول خارج می کند. هنگامی که مقدار کمی شناساگر اریو کروم بلک تی (Erichrome black T) در pH ۱۰ به آب حاوی یون های ایجاد کننده سختی اضافه می شود، محلول قرمز می شود و در صورت عدم وجود سختی رنگ آبی می شود. با افزودن EDTA، یون های موجود در نمونه آب شروع به تشکیل کمپلکس های پایدار می کند تا زمانی که همه یون ها از محلول خارج شوند و رنگ آب از قرمز به آبی تغییر کند که نشان دهنده نقطه پایانی است.



رنگ قرمز

رنگ آبی

سختی کلسیم را می توان با افزایش مقدار pH آب به ۱۲ تعیین کرد، که در آن یون های منیزیم رسوب می کنند و EDTA در هنگام واکنش با یون های کلسیم، کمپلکس پایداری را تشکیل می دهد، که منجر به تغییر رنگ از صورتی به ارغوانی در هنگام استفاده از مورکسید یا از ارغوانی به آبی با کالکن به عنوان شناساگر می شود.

شناساگرهای یون فلزی که در تیتراسیون EDTA استفاده می شوند عبارتند از:

اریو کروم بلک تی، مورکسید (نمک آمونیوم اسید پورپوریک)، کالکن، زینکون، زایلنون نارنجی و غیره

pH بهینه برای تعیین سختی کل آب ۱۰ است و توسط بافر $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$ تنظیم می شود.

بخش تجربی

وسایل و محلولهای مورد نیاز

ارلن ۲۵۰-بورت - پیپت حبابدار ۲۵-قیف - بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری - کاغذ صافی - محلول EDTA-معرف اریو کروم بلاک T - معرف کالکن - بافر آمونیاکی pH=۱۰ - بافر pH=۱۲

روش انجام آزمایش

ابتدا مجهول را در بالن حجمی ۲۵۰ میلی لیتری تحویل بگیرید (به حجم نرسانید) سپس به ترتیب زیر سختی کل، سختی دائم کل و سختی موقت کل و سختی کلسیمی و منیزیمی کل و سختی موقت و دائم کلسیمی و منیزیمی را اندازه گیری کنید.

سختی کل

۱- سختی کل: ۲۵/۰۰ میلی لیتر از نمونه آب سخت مورد آزمایش را به یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید

۲- ۲ میلی لیتر بافر آمونیاکی pH=۱۰ و یک نوک اسپاتول اریوکروم بلاک تی به محلول فوق اضافه کنید محلول حاصل ارغوانی می شود.

۳- محلول فوق را با EDTA که در اختیارتان گذاشته می شود تا مشاهده رنگ آبی تیتراسیون کنید.

۴- تیتراسیون فوق را دو بار دیگر تیتراسیون کنید.

۵- سختی دائم کل: ۱۰/۰۰ میلی لیتر آب سخت مورد آزمایش را در یک بشر خشک منتقل کنید و آنرا ۱۵ دقیقه بجوشانید تا بی کربنات های محلول در آن به کربنات نامحلول تبدیل شده و رسوب کند.

۶- محلول را سرد نموده و توسط قیف و کاغذ صافی در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری صاف نموده و با آب مقطر به حجم برسانید.

۷- ۲۵/۰۰ میلی‌لیتر از محلول فوق را به یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل نموده و ۲ میلی‌لیتر بافر آمونیاکی $\text{pH}=10$ و یک نوک اسپاتول اریوکروم بلاکتی اضافه نموده و تا زمان مشاهده رنگ آبی با EDTA تیترا نمائید.

۸- سختی موقت کل: برابر است با تفاوت سختی کل و سختی دائم

۹- با استفاده از مولاریته EDTA و حجم مصرف شده از آن در تیتراسیون، سختی کل، سختی دائم و سختی موقت را برحسب ppm کلسیم کربنات گزارش کنید.

سختی کلسیمی و منیزی می

۱- سختی کلکلسیمی: ۲۵/۰۰ میلی‌لیتر از نمونه آب سخت مورد آزمایش را به یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل کنید .

۲- ۲ میلی‌لیتر بافر $\text{pH}=12$ و یک نوک اسپاتول کالکن به محلول فوق اضافه کنید محلول حاصل ارغوانی می‌شود.

۳- محلول فوق را با EDTA که در اختیارتان گذاشته می‌شود تا مشاهده رنگ آبی تیترا نمائید.

۴- تیتراسیون فوق را دو بار دیگر تیترا کنید.

۵- سختی دائم کلسیمی: ۲۵/۰۰ میلی‌لیتر از محلول جوشانده شده در مرحله قبل را به یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل نموده و ۲ میلی‌لیتر بافر $\text{pH}=12$ و یک نوک اسپاتول کالکن اضافه نموده و تا زمان مشاهده رنگ آبی با EDTA تیترا نمائید.

۶- سختی موقت کلسیمی: برابر است با تفاوت سختی کل و سختی دائم

۷- با استفاده از مولاریته EDTA و حجم مصرف شده از آن در تیتراسیون، سختی کل، سختی دائم و سختی موقت را برحسب ppm کلسیم کربنات برای کلسیم و منیزیم بطور جداگانه گزارش کنید.

پرسش

- ۱) علت سختی آب چیست؟
- ۲) سختی موقت چه تفاوتی با سختی دائمی دارد؟
- ۳) چرا در هنگام تعیین سختی محلول بافر اضافه می‌شود؟
- ۴) در بین آب آشامیدنی تصفیه شده، فاضلاب خام و آب دی یونیزه، کدام آب بیشترین سختی کربناته را دارد و چرا؟
- ۵) چند گرم MgCO_3 حل شده در هر لیتر سختی ۸۴ ppm معادل کربنات کلسیم می‌دهد؟

آزمایش شماره ۶

کاهش سختی آب به روش آهک - سودا

مقدمه

بشر همواره دارای مشکلاتی مربوط به تهیه آب مناسب جهت شرب می باشد. یکی از این مشکلات که در مناطق کوهستانی نیز گریبان گیر مردم است، وجود یون های منیزیم و کلسیم در آب می باشد که موجب افزایش سختی آب و در نتیجه کاهش کیفیت آن شده است. از طرف دیگر گسترده صنعت و پیشرفت فناوری باعث گردیده تهیه آب برای صنعت نیز دارای تنوع و دگرگونی های زیادی گردد. امروزه صنایع بدلیل استفاده از دستگاه های بسیار خاص و گران قیمت نیازمند آبی با تصفیه ای بخصوص می باشند. در این راستا بایستی از روش هایی ویژه مانند ترسیب، تعویض یونی و یا روش های غشایی جهت بهبود کیفیت آب استفاده شود.

فرایندهای نرم سازی به منظور کاهش سختی آب به کار می روند. یکی از روش نرم سازی ترسیب یا ته نشینی شیمیایی است که آن را می توان به ۳ روش انجام داد.

۱- فرآیند آهک - سودا

۲- فرآیند سود سوزآور

۳- فرآیند فسفات سدیم

یکی از این فرایندها روش کاهش سختی با افزایش آهک (لاپم) و سودا است. در این روش با استفاده از مواد شیمیایی، سختی آب تحت واکنش های شیمیایی قرار می گیرد و رسوب می نماید، که در نتیجه سختی آب کاهش می یابد. بالا بردن pH بالای ۹/۶، سختی بی کربنات کلسیم محلول را به کربنات کلسیم نامحلول تبدیل می کند. افزایش pH بیش از ۱۰/۶ بی کربنات منیزیم محلول را به هیدروکسید منیزیم نامحلول تبدیل می کند. حذف کامل منیزیم اغلب نیاز به pH برابر ۱۱ یا بالاتر دارد. جامداتی که در این فرآیند رسوب می کنند، در نتیجه با ته نشینی و معمولاً فیلتراسیون از آب جدا می شوند.

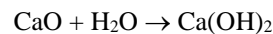
غلظت اسید کربنیک موجود و pH نقش مهمی در رسوب این دو جامد دارد. سختی کربنات را می توان با افزودن یون های هیدروکسید و افزایش pH حذف کرد که در نتیجه یون های بی کربنات به فرم کربنات در pH بالای ۱۰ تبدیل می شوند. در اثر افزایش غلظت کربنات، رسوب های کربنات کلسیم تشکیل می شود. کلسیم باقیمانده یعنی سختی غیر کربناتی را نمی توان با تنظیم ساده pH حذف کرد. بنابراین، سودا (کربنات سدیم) باید اضافه شود تا این کلسیم باقیمانده رسوب کند. منیزیم به دلیل رسوب هیدروکسید منیزیم حذف می شود. در فرآیند آهک و سودا زنی، آهک برای افزایش pH اضافه می شود در حالی که کربنات سدیم برای تامین منبع یون کربنات اضافه می شود.

آهک و سودا زنی در فرآیندهای به صورت سرد، گرم و داغ کاربرد فراوان دارند. در فرآیند سرد عمل ترسیب در درجه حرارت معمولی آب انجام می گیرد و در روش گرم نیز رسوبگذاری در دمائی حدود 50°C صورت می پذیرد. نرم کردن آب به روش آهک-سودا داغ، در درجه حرارت جوش آب 100°C بوده و راندمان حذف سختی بسیار بالاست.

لازم به ذکر است که در روش کاهش سختی آب با استفاده از آهک زنی، سختی آب به صورت صد در صد و کامل از بین نمی رود پس همیشه در پایان مقداری از خاصیت سختی در آب پایدار است.

واکنش های آهک

آهک معمولاً به صورت هیدراته برای حذف سختی های کربناته و غیر کربناته مورد استفاده قرار می گیرد. اما در بعضی از دستگاه های بزرگ استفاده از آهک به صورت CaO مقرون به صرفه تر است. بنابراین در بیشتر مواقع لازم است آهک را قبل از استفاده بصورت هیدروکسید درآورد.



افزایش بازده فرایند نرم سازی

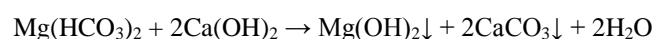
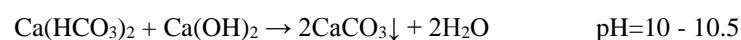
pH محیط یکی از عامل های موثر در فرایند نرم سازی است. طبق نتایج به دست آمده بهترین pH برای آهک زنی ۱۰ الی ۱۰٫۵ است. در ضمن افزایش قلیائیت کربناتی سبب کاهش حلالیت کلسیم کربنات می شود. چنانچه pH در حوضچه آهک زنی حدود ۱۰٫۵ باشد، سختی منیزیمی به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد و Mg(OH)_2 به عنوان یک ماده منعقد کننده عمل می کند. در pH های کمتر از ۱۰ لازم است یک ماده منعقد کننده مورد استفاده قرار گیرد. مقدار بهینه آب آهک و سودا بستگی به قلیائیت های (M) و (P) و همچنین سختی آب دارد و قابل محاسبه است. علاوه بر pH، وجود لجن در محیط به دلیل در اختیار قرار دادن هسته اولیه بلور باعث بالا رفتن راندمان آهک زنی می شود.

اگر پس از اتمام فرآیند نرم شدن آب دارای قلیائیت بیش از حد باشد، احتمال ته نشین شدن کربنات کلسیم در لوله ها وجود دارد. آب نرم شده با H_2SO_4 یا CO_2 مخلوط می شود تا این رسوب از آب نرم شده خارج شود. این واکنش را کربنیزه کردن مجدد می نامند.

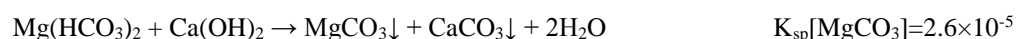
علاوه بر فرآیند کربنیزه کردن مجدد، افزودن مقدار کمی پلی فسفات (۰/۵ تا ۵ میلی گرم در لیتر) ممکن است از این رسوب پس از تصفیه جلوگیری کند. در صورت درخواست برای حفظ سختی دائمی در آب، سودا نباید بعد از نرم شدن استفاده شود. این برنامه به عنوان عملیات نرم کردن جزئی تعریف شده است.

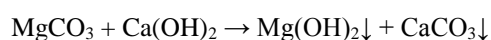
حذف سختی موقت

استفاده از آب آهک روش عمومی برای کاهش سختی موقت آب است. آب آهک (کلسیم هیدروکسید) با کلسیم بی کربنات و منیزیم بی کربنات واکنش می دهد و رسوب کلسیم کربنات و منیزیم هیدروکسید تولید می کند. واکنش های اصلی به صورت زیر است:



با توجه به واکنش های بالا، آب آهک لازم برای کاهش سختی منیزیمی دو برابر مقدار آب آهک لازم برای کاهش سختی کلسیم است. در مرحله اولی کلسیم هیدروکسید با منیزیم بی کربنات، تولید منیزیم کربنات می کند و در مرحله بعد منیزیم کربنات همراه با کلسیم هیدروکسید تولید رسوب منیزیم هیدروکسید می کند.



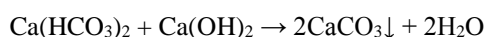
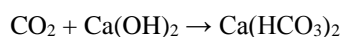


$$K_{sp}[\text{Mg(OH)}_2]=4.0 \times 10^{-14}$$

لذا مشخص است که حلالیت هیدروکسید منیزیم کمتر است.

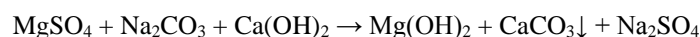
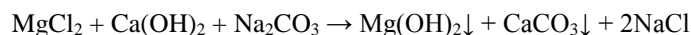
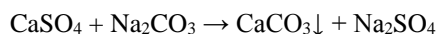
گاز کربنیک (CO_2) موجود در آب با آهک واکنش داده و مقداری از آن حذف می شود.

در صورتی که مقدار CO_2 از ۲۰ ppm بیشتر باشد در ابتدا با دمیدن هوا مقدار آن کاهش داده می شود و سپس باقیمانده با آب آهک حذف می گردد.

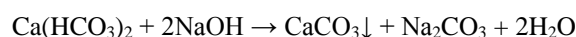


حذف سختی دائم

برای کاهش سختی غیر کربناتی آب از روش افزایش آهک/سودا (Na_2CO_3) استفاده می شود. در سختی موقت با اضافه کردن یک ماده قلیائی مثلا آهک و یا سود، بی کربنات موجود در محیط به کربنات تبدیل می شود و کربنات تولید شده، باعث رسوب کردن کلسیم و کاهش سختی کلسیمی می شود. همان گونه که مشخص است با اضافه نمودن سدیم کربنات، یون کربنات وارد آب گردیده و سپس کلسیم کربنات تولید می گردد.



روش دیگر در نرم سازی آب، استفاده از سود سوز آور است که در موارد خاص به کار می رود. برتری استفاده از سود سوز آور این است که با کلسیم بی کربنات تولید سدیم کربنات می کند که خود این ماده در حذف سختی دائم موثر است.



حذف سیلیس

یکی از مهمترین مزایای فرآیند آهک-سودا حذف سیلیس می باشد. بگونه ای که در ازا حذف ۱۰۰ ppm منیزیم در این فرآیند مقدار ۱۲ ppm سیلیس حذف می گردد. برای حذف سیلیس در صورت عدم وجود منیزیم کافی بایستی ترکیباتی حاوی منیزیم، مثل اکسید منیزیم (MgO) به محیط واکنش اضافه نمود که باعث افزایش TDS نمی شود. واکنش سیلیس با منیزیم به صورت استوکیومتری نمی باشد بلکه واکنش از نوع جذب می باشد که معمولا سیلیس به صورت لجن و با فرمول $\text{Mg(OH)}_2 \cdot \text{SiO}_2$ رسوب می کند.

حذف سیلیس توسط اکسید منیزیم با بالا رفتن درجه حرارت افزایش می یابد. بطوریکه در فرآیندهای سرد، گرم و داغ راندمان عمل آن، خوب و عالی می باشد. لازم به ذکر است که در فرآیندهای نوع سرد و گرم جهت افزایش راندمان، می توان املاح منیزیم را به همراه املاح آهن به کار برد.

محاسبه مقدار آهک لازم

روش های مختلفی برای محاسبه آهک لازم پیشنهاد شده است که در منطقی ترین روش مقدار آهک را می توان با استفاده از موارد زیر تخمین زد. (تمام مقادیر بر حسب معادل کربنات است):

1. CO_2 آزاد
 2. بی کربناتی که به کربنات تبدیل می شود و اگر آهک زنی کامل باشد همه بی کربنات به کربنات تبدیل می شود.
 3. هیدروکسید اضافی مورد نظر در آب خروجی از سیستم
 4. سختی منیزیم که می خواهیم حذف کنیم
- نکته: اگر pH در حوضچه آهک زنی به حدود ۱۰/۵ افزایش یابد نه فقط باعث حذف سختی منیزیم می شود بلکه با تشکیل $Mg(OH)_2$ عملا ماده منعقد کننده به آب اضافه می شود چون هیدروکسید منیزیم به خوبی نقش یک منعقد کننده را بازی می کند. از این رو می توان حتی در مقدار ماده منعقد کننده مصرفی هم صرفه جویی کرد و به علاوه در مورد مصرف سیلیکا هم موثر است. در صورتی که pH کمتر از ۱۰ باشد، احتیاج به ماده منعقد کننده ای مثل آلوم و غیره خواهد بود تا ته نشینی ذرات معلق کامل شود.

هرچند امروزه با توسعه روش های دیگر کاهش سختی، آهک زنی با هدف فقط کاهش سختی جذابیت خود را از دست داده است ولی باید توجه داشت که که فواید آن هنوز قابل توجه است از جمله:

1. کاهش فلزات سنگین و ترکیبات فلزی و نیز ترکیبات آلی
 2. کاهش موثر باکتری ها، ویروس ها و جلبک ها
 3. کاهش همزمان آهن و منگنز، سرب و کروم و نیز سیلیکا
- و در پایان لازم به ذکر است که اگر در تصفیه خانه های آب آشامیدنی از آهک زنی برای کاهش سختی آب استفاده می کنند باید توجه داشته باشند که کلر زنی حتما پس از کاهش pH آب به زیر ۸/۷ انجام شود چون قدرت باکتری کشی کلر در pH های بالا کاهش می یابد.

بخش تجربی

وسایل و محلولهای مورد نیاز

ارلن ۲۵۰-بورت -پپیت حبابدار ۲۵-قیف -بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری -کاغذ صافی -هیتر و همزن مغناطیسی - مگنت -محلول EDTA-معرف اریو کروم بلاک T-بافر آمونیاکی $pH = 10$ - سدیم کربنات-کلسیم هیدروکسید

روش انجام آزمایش

- ابتدا مجهول را در ظرف پلی اتیلنی تحویل بگیرید سپس به ترتیب زیر سختی کل، سختی دائم و سختی موقت نمونه آب را پس از نرم کردن محاسبه نمایید .

نرم کردن آب

-ابتدا ۲۰۰ میلی لیتر از نمونه آبی که در اختیارتان گذارده شده در یک بشر ۴۰۰ میلی لیتری ریخته و به آن ۰/۱ گرم سدیم کربنات و ۰/۰۱ گرم کلسیم هیدروکسید افزوده و به مدت ۱۵ دقیقه بر روی هیتر و همزن مغناطیسی قرار داده در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد هم بزنید .

سپس آنرا سرد نموده و صاف کنید بر روی آب زیر صافی به ترتیب زیر عمل کنید .

سختی کل

۱-: ۲۵/۰۰ میلی لیتر از نمونه آب سخت مورد آزمایش را به یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید

۲- ۲ میلی لیتر بافر آمونیاکی $\text{pH} = 10$ و یک نوک اسپاتول اریوکروم بلاکتی به محلول فوق اضافه کنید محلول حاصل ارغوانی می شود.

۳- محلول فوق را با EDTA که در اختیارتان گذاشته می شود تا مشاهده رنگ آبی تیترا نمایید.

۴- تیتراسیون فوق را دو بار دیگر تیترا کنید.

سختی دائم کل

۱-: ۱۰۰/۰۰ میلی لیتر آب سخت مورد آزمایش را در یک بشر خشک منتقل کنید و آنرا ۱۵ دقیقه بجوشانید تا بی کربنات های محلول در آن به کربنات نامحلول تبدیل شده و رسوب کند.

۲- محلول را سرد نموده و توسط قیف و کاغذ صافی در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری صاف نموده و با آب مقطر به حجم برسانید.

۳- ۲۵/۰۰ میلی لیتر از محلول فوق را به یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل نموده و ۲ میلی لیتر بافر آمونیاکی $\text{pH} = 10$ و یک نوک اسپاتول اریوکروم بلاکتی اضافه نموده و تا زمان مشاهده رنگ آبی با EDTA تیترا نمایید.

سختی موقت کل

-سختی موقت کل برابر است با تفاوت سختی کل و سختی دائم

با استفاده از مولاریته EDTA و حجم مصرف شده از آن در تیتراسیون، سختی کل، سختی دائم و سختی موقت را برحسب ppm کلسیم کربنات گزارش کنید.

پس از تعیین سختی کل و دائم و موقت نمونه آب نرم شده و مقایسه آن با نتایج سختی قبل از نرم کردن آب میزان نرم شدن آب را محاسبه نموده در مورد آن بحث کنید .

پرسش ها

۱۴) چرا در فرآیند نرم کردن با آهک- سودا، آهک اضافی مصرف می شود؟

۱۵) سختی کربناتی چه اثری بر مقدار آهک و سودای مصرفی دارد؟

۱۶) در چه صورت حذف کامل سختی از آب ضروری است؟

۱۷) دما چه تاثیری بر فرآیند نرم کردن با آهک- سودا دارد؟

آزمایش شماره ۷

کاهش سختی آب به روش تبادل یون

مقدمه

مانطور که اشاره شد، آب بصورت طبیعی حاوی املاح و ناخالصی های متعددی است. وجود بسیاری از این املاح برای انسان مشکل ساز نیست. حتی آب دارای مقدار محدودی نمک و املاح برای سلامتی انسان از آب کاملاً خالص مفیدتر است. اما در برخی موارد بهتر است این ناخالصی ها از آب حذف شوند. سختی یکی از متداولترین انواع املاح محلول در آب به شمار می رود. سختی یک مفهوم رایج برای نشان دادن مقدار کلسیم و منیزیم محلول در آب است. این یون ها می توانند در شرایطی با برخی دیگر از یون ها ترکیب و تشکیل رسوباتی را دهند که عمدتاً در جاهایی مانند کتری آب جوش، داخل لوله ها و آبگرمکن ها قابل مشاهده هستند.

یکی از بهترین روش ها برای جداسازی یونهای محلول در آب، استفاده از رزین و روش تبادل یون است. رزین های تبادل یونی مواد پلیمری جامد هستند که بارهای مثبت و منفی ثابتی را در خود نگه می دارند. این بارها با کاتیون ها یا آنیون های متحرک در فرآیندی به نام تبادل یونی مبادله می شوند. در طول کل فرآیند، خنثی بودن بار الکتریکی هم در فاز مایع متحرک و هم در فاز جامد ثابت حفظ می شود. این فرآیند از طریق فرآیندی به نام احیاء، برگشت پذیر است که به رزین اجازه می دهد چندین بار استفاده شود.

فرآیند کاهش سختی آب به روش تبادل یون به معنی جایگزینی کاتیون های کلسیم (Ca^{2+}) و منیزیم (Mg^{2+}) با کاتیون های دیگر مانند سدیم (Na^+) است. این کار باعث جلوگیری از رسوب گذاری در سیستم ها و تجهیزاتی است که با آب در تماس است.

فرآیند تبادل یون

تبادل یون، مبادله برگشت پذیر یون موجود بر روی بستر یک جامد نامحلول با یون دیگری با بار مشابه موجود در محلولی است که جامد را احاطه کرده است. واکنش به ویژه برای نرم کردن یا حذف املاح آب، تصفیه مواد شیمیایی و جداسازی مواد استفاده می شود. تبادل یونی معمولاً فرآیند خالص سازی محلول های آبی با استفاده از رزین تبادل یونی پلیمری جامد را توصیف می کند. به طور دقیق تر، این اصطلاح طیف وسیعی از فرآیندها را در بر می گیرد که در آن یون ها بین دو الکترولیت مبادله می شوند. جدا از استفاده از آن برای تصفیه آب آشامیدنی، این تکنیک به طور گسترده ای برای تصفیه و جداسازی انواع مواد شیمیایی مهم صنعتی و دارویی استفاده می شود. اگرچه این اصطلاح معمولاً به کاربردهای رزین های مصنوعی (ساخت بشر) اشاره دارد، اما می تواند شامل بسیاری از مواد دیگر مانند خاک نیز باشد.

مبادله کننده های یونی معمولی، رزین های تبادل یونی (پلیمر متخلخل یا ژل عامل دار)، زئولیت ها، مونت موریلونیت، خاک رس و هوموس خاک هستند. مبادله کننده های یونی یا مبادله کننده های کاتیونی هستند که یون های با بار مثبت (کاتیون ها) را مبادله می کنند یا مبادله کننده های آنیونی که یون های دارای بار منفی (آنیون ها) را مبادله می کنند. مبادله کننده های آمفوتریک نیز وجود دارند که قادر به تبادل کاتیون ها و آنیون ها به طور همزمان هستند. با این حال، تبادل همزمان کاتیون ها و آنیون ها اغلب در بسترهای مختلط انجام می شود که حاوی مخلوطی از رزین های تبادل آنیونی و کاتیونی هستند یا محلول را از چندین ماده مختلف مبادله کننده یونی عبور می دهند.

مبادله کننده های یونی بسته به خواص فیزیکی و ساختار شیمیایی مبادله کننده یونی و خود یون، می توانند ترجیحات اتصالی برای یون ها یا دسته های خاصی از یون ها داشته باشند. این می تواند به اندازه، بار یا ساختار یون ها بستگی داشته باشد. نمونه های رایج یون هایی که می توانند به مبادله کننده های یونی متصل شوند عبارتند از:

- H^+ (پروتون) و OH^- (هیدروکسید).
- یون های تک اتمی (یعنی تک ظرفیتی) با بار منفرد مانند Na^+ ، K^+ و Cl^- .
- یون های تک اتمی دو ظرفیتی (یعنی دو ظرفیتی) مانند Ca^{2+} و Mg^{2+} .
- یون های معدنی چند اتمی مانند SO_4^{2-} و PO_4^{3-} .
- بازهای آلی، معمولاً مولکول های حاوی گروه عاملی آمین NR_2H^+ -
- اسیدهای آلی، اغلب مولکول های حاوی گروه های عاملی $-COO^-$ (اسید کربوکسیلیک).
- بیومولکول هایی که می توانند یونیزه شوند: اسیدهای آمینه، پپتیدها، پروتئین ها و غیره.

رزین های تبادل یونی

رزین تبادل یونی یا پلیمر تبادل یونی رزین یا پلیمری است که به عنوان محیطی برای تبادل یون عمل می کند. این یک بافت (یا ساختار نگهدارنده) نامحلول است که معمولاً به شکل ریزدانه های کوچک (با شعاع ۰/۲۵-۱/۴۳ میلی متر)، معمولاً سفید یا زرد، ساخته شده از یک بستر پلیمری آلی است. دانه ها معمولاً متخلخل هستند و سطح بزرگی را روی آنها و داخل آنها فراهم می کنند که در آن بدام افتادن یون ها همراه با آزاد شدن یون های دیگر و به عبارت دیگر فرآیند تبادل یونی اتفاق می افتد.

انواع مختلفی از رزین های تبادل یونی وجود دارد. اکثر رزین های معمولی تبادل یونی بر پایه پلی استایرن با اتصالات عرضی هستند. سایت های واقعی تبادل یون پس از پلیمریزاسیون ایجاد می شوند. علاوه بر این، در مورد پلی استایرن، اتصال عرضی با کوپلیمریزاسیون استایرن و چند درصد دی وینیل بنزن صورت می گیرد. اتصال عرضی ظرفیت تبادل یونی رزین را کاهش می دهد و زمان مورد نیاز برای انجام فرآیندهای تبادل یونی را طولانی می کند اما استحکام رزین را بهبود می بخشد. اندازه ذرات نیز بر پارامترهای رزین تأثیر می گذارد. ذرات کوچکتر سطح بیرونی بزرگتری دارند، اما باعث از دست دادن سر بزرگتر در فرآیندهای ستونی می شوند.

رزین های تبادل یونی علاوه بر اینکه به عنوان مواد دانه ای شکل ساخته می شوند، به صورت غشا نیز تولید می شوند. این غشاهای تبادل یونی، که از رزین های تبادل یونی با اتصالات عرضی بسیار زیاد ساخته شده اند، اجازه عبور یون ها را می دهند، اما آب را عبور نمی دهند و برای الکترودیالیز استفاده می شوند.

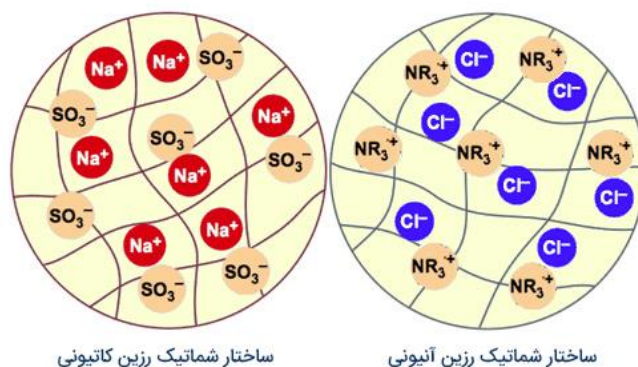
چهار نوع اصلی از رزین های تبادل یونی دارای گروه های عاملی متفاوت به شرح زیر هستند:

- اسیدی قوی، به طور معمول دارای گروه های اسید سولفونیک، به عنوان مثال. سدیم پلی استایرن سولفونات،
- بازی قوی، به طور معمول دارای گروه های آمینه چهارتایی، به عنوان مثال، گروه های تری متیل آمونیوم،
- اسیدی ضعیف، معمولاً دارای گروه های کربوکسیلیک اسید،
- بازی ضعیف، به طور معمول دارای گروه های آمین نوع اولیه، دوم و/یا سوم، به عنوان مثال. پلی اتیلن آمین

رزین های تبادل یونی تخصصی نیز مانند رزین های کیلیت کننده (ایمینودی استیک اسید، رزین های مبتنی بر تیواوره و بسیاری دیگر) شناخته می شوند.

رزین های آنیونی و رزین های کاتیونی دو رزین رایج مورد استفاده در فرآیند تبادل یونی هستند. در حالی که رزین های آنیونی یون های دارای بار منفی را جذب می کنند، رزین های کاتیونی یون های دارای بار مثبت را جذب می کنند.

ساختار داخلی رزین ها از شبکه پلیمری تشکیل شده که تعدادی یون های ثابت و غیر قابل متحرک در آن قرار گرفته اند. برای حفظ تعادل الکتریکی ساختار رزین، به همان نسبت یون با بار الکتریکی مخالف بصورت شناور و قابل جدا شدن از رزین در کنار آنها قرار گرفته اند. این یون های متحرک بر خلاف یون های ثابت می توانند از ساختار رزین جدا و یا به داخل آن وارد شوند. برای درک بهتر این موضوع می توانید شکل زیر را مشاهده کنید.



شکل فوق ساختار شماتیک رزین های آنیونی و کاتیونی را نشان می دهد. خطوط مشکی رنگ، ساختار پلیمری رزین را نشان می دهد که متخلخل و حاوی آب است. یونهای ثابت رزین کاتیونی نشان داده شده از نوع سولفونات (SO_3^-) هستند که به ساختار پلیمری رزین متصل شده اند. یونهای متحرک این رزین همانطور که در شکل مشخص است، کاتیون سدیم (Na^+) می باشد. بسیاری از رزین های کاتیونی که برای استفاده در سختی گیری آب تولید می شوند، دارای همین ساختار اشاره شده هستند.

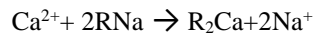
ساختار رزین های آنیونی نیز به همین صورت است. رزین آنیونی شکل بالا از یونهای ثابت آمونیوم با فرمول NR_3^+ (فرمول دقیقتر $-CH_2-N(CH_3)_3^+$) و آنیون متحرک کلراید (Cl^-) تشکیل شده است. این ساختار نیز یکی از متداولترین ساختارهای رزین های آنیونی محسوب می شود.

استفاده از رزین های تبادل یونی در دو فرآیند مهم کاهش سختی آب بسیار متداول است. در ادامه به توضیح بیشتر این فرآیند پرداخته می شود.

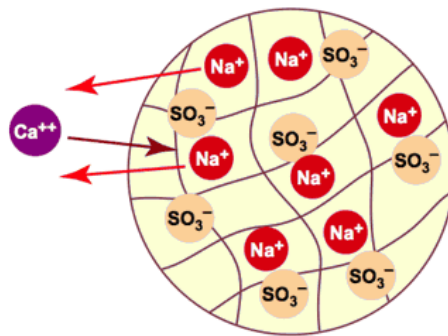
کاهش سختی

رزین های تبادل یونی برای جایگزینی یون های منیزیم و کلسیم موجود در آب سخت با یون های سدیم استفاده می شوند. هنگامی که رزین تازه است، حاوی یون های سدیم در محل های فعال خود است. هنگام تماس با محلولی حاوی یون های منیزیم و کلسیم (اما با غلظت کم یون های سدیم)، یون های منیزیم و کلسیم ترجیحاً از محلول به سمت محل های فعال روی رزین مهاجرت می کنند و با یون های سدیم جایگزین می شوند. این فرآیند با غلظت بسیار کمتری از یون های منیزیم و کلسیم در محلول نسبت به محلول اولیه به تعادل می رسد.

هر کدام از یون های کلسیم و منیزیم با توجه به دو ظرفیتی بودن بار الکتریکی، با دو یون سدیم تک ظرفیتی جای خود را تعویض می کنند. این تعویض یون را می توان با فرمول شیمیایی زیر نشان داد:



نحوه انجام این تبادل یونی در شکل زیر نمایش داده شده است.



دلیل اصلی تبادل یون رزین در سختی گیری، تمایل بیشتر رزین به جذب سختی بجای یون سدیم است. به زبان ساده تر، رزین یون کلسیم و منیزیم را به یون سدیم ترجیح می دهد. به همین دلیل است که وقتی این نوع رزین در معرض آب حاوی یون های کلسیم و منیزیم قرار می گیرد، آنها را به سرعت جایگزین یون متحرک خود یعنی یون سدیم می کند.

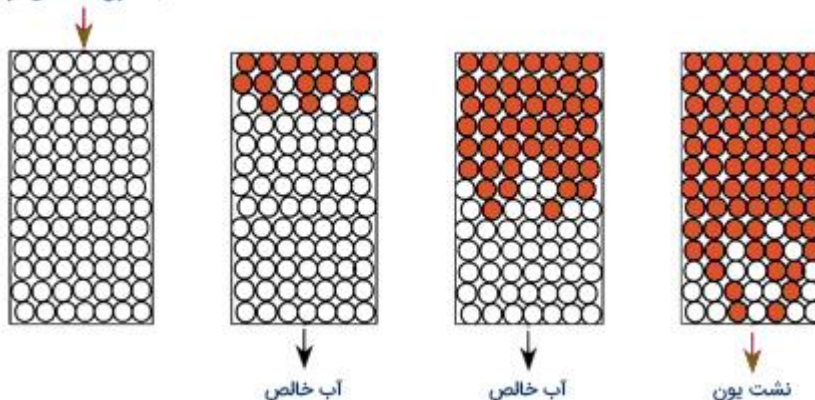
نکته بسیار مهمی که در مورد سختی گیری با رزین تبادل یونی وجود دارد، این است که طبق آنچه در مورد عملکرد رزین در این فرآیند گفته شد، عملاً یونهای سختی با یون سدیم جایگزین می شوند. بنابراین، در سختی گیر رزینی هر چند مقدار سختی کل آب کاهش می یابد، اما مقدار کل املاح موجود در آب که معمولاً با شاخص TDS اندازه گیری می شود، تغییر قابل ملاحظه ای نمی کند. در این فرآیند تنها ترکیب املاح در آب تغییر می کند.

طبیعتاً فرآیند سختی گیری بصورت دائم نمی تواند ادامه پیدا کند. زمانی که رزین تمامی یونهای متحرک سدیم خود را از دست داده و با یون های کلسیم و منیزیم جایگزین کرده باشد، رزین اصطلاحاً به حالت "اشباع" می رسد. زمانی که رزین اشباع شود، یا می بایست با رزین تازه تعویض شود و یا "احیاء" شود.

عملکرد ستون رزین

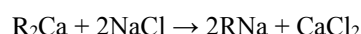
رزین های تبادل یونی چه در سطح آزمایشگاهی و چه در سطح صنعتی، بصورت "ستون" رزین مورد استفاده قرار می گیرند. آب حاوی ناخالصی های یونی از بالای لوله ای حاوی رزین وارد شده و به تدریج پس از عبور از دانه های رزین از پایین آن خارج می شود. شکل زیر این فرآیند را بصورت شماتیک نشان می دهد. همانطور که در شکل مشخص است، آب ضمن عبور از ستون رزین بتدریج با دانه های رزین، تبادل یون انجام داده و رزین ها از بالا به پایین شروع به از دست دادن یون متحرک خود و اشباع شدن می کنند. پس از گذشت مدت زمانی (عکس سمت راست)، عمده رزین ها اشباع شده و آب حاوی یون از سمت دیگر خارج می شود. در این شرایط، فرآیند باید متوقف شده و رزین اشباع با رزین تازه تعویض و یا احیاء شود.

آب حاوی ناخالصی یونی



احیاء رزین

یکی از مزایای استفاده از رزین، امکان برگشت پذیری آن پس از رسیدن به حالت اشباع است. به فرآیند برگشت پذیری رزین برای استفاده مجدد از آن، اصطلاحاً "احیاء" گفته می شود. واکنش شیمیایی فرآیند احیاء دقیقاً معکوس واکنش شیمیایی تبادل یون رزین است. به عنوان مثال، فرآیند احیای رزین سختی گیر با یون سدیم (Na^+) موجود در محلول نمک طعام (NaCl) و مطابق فرمول شیمیایی زیر صورت می گیرد:



فرآیند احیاء زمانی به درستی صورت می گیرد که غلظت ماده احیاء کننده خیلی بالا (حدوداً ۱۰۰۰ برابر غلظت در آب معمولی) باشد. به عنوان مثال، محلول آب و نمک احیاء می بایست با حداقل غلظت نمک ۱۰٪ (حدود ۱۰۰ گرم بر لیتر) آماده و مورد استفاده قرار گیرد.

همانطور که از فرمول واکنش احیاء مشخص است، پساب خروجی فرآیند احیاء حاوی نمک های مختلفی است. تولید نمک در پساب احیای رزین ها، از جهت زیست محیطی یکی از معایب و محدودیت های استفاده از رزین در تصفیه آب به شمار می رود.

محدودیت های استفاده از رزین

در تصفیه آب با رزین های تبادل یونی، سه محدودیت و شرط مهم وجود دارد:

- برای اثربخش بودن فرآیند تبادل یون، تمایل رزین به جذب یون مدنظر در آب می بایست بیشتر از تمایل به حفظ یون متحرک موجود در ساختار رزین باشد.
- فرآیند تبادل یون برای شرایطی مؤثر است که غلظت محلول حاوی یون ناخالصی پایین باشد. در این حالت مدت زمان لازم برای اشباع ستون رزین به اندازه ای طولانی خواهد بود که استفاده از آن توجیه پیدا می کند. در حالتی که غلظت یون های محلول خیلی زیاد باشد، مدت زمان اشباع ستون رزین بسیار کم و میزان استفاده از مواد احیاء کننده به حدی افزایش می یابد که عملاً این روش توجیه اقتصادی خود را از دست می دهد. در شرایط مذکور استفاده از روش های اسمز معکوس (RO) و تقطیر بیشتر از رزین های تبادل یونی کاربرد خواهند داشت.
- ناخالصی های غیر یونی محلول در آب را نمی توان با روش تبادل یونی از آب حذف کرد. برای جداسازی این ناخالصی ها می توان بسته به نوع آنها از مواد فیلتراسیونی مانند کربن فعال، جاذب های پلیمری و یا مولکولار سیو بهره برد.

بخش تجربی

وسایل و محلولهای مورد نیاز

ستون تبادل گر کاتیونی سدیمی -محلول نمک طعام ۵ درصد-ارلن ۲۵۰-بورت -پیپت حبابدار ۲۵-بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری -محلول EDTA-معرف اریو کروم بلاک T-بافر آمونیاکی $\text{pH}=10$ -محلول نقره نیترات

روش انجام آزمایش

آماده سازی ستون:

- (۱) جهت بازیابی ستون و تبدیل آن به فرم سدیمی ۲۵ میلی لیتر محلول NaCl ۵ درصد که از قبل تهیه شده است از روی ستون عبور داده شود.
- (۲) خروج محلول آب نمک به صورت قطره قطره صورت گیرد تا زمان کافی جهت بازیابی ستون تأمین گردد.
- (۳) شستشوی ستون با عبور سریع ۵۰ میلی لیتر آب مقطر بدون یون انجام شود. (۵ بار به مقدار ۱۰ میلی لیتر آب مقطر به طور سریع از ستون عبور می دهیم).
- (۴) جهت اطمینان از شستشوی کامل ستون ، قطره ای از خروجی آن بر روی شیشه ساعت ریخته و با افزودن یک قطره نقره نیترات عدم حضور کلر را بررسی کنید.

نرم کردن آب سخت:

- (۱) ابتدا دقیقاً ۵۰/۱۰۰ میلی لیتر از نمونه آب سخت که در آزمایش قبلی میزان سختی آن اندازه گیری شده است، از روی ستون های پر شده با تبادل گرهای رزینی سدیمی بصورت قطره قطره و با سرعت ثابت (یک قطره در ثانیه) عبور داده شود. محلول زیر ستون در داخل بالن حجم سنجی ۱۰۰ میلی لیتری جمع آوری شود .
- (۲) بالن به حجم رسانده شود و ۲۵ میلی لیتر از آن توسط پیپت به ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شده و مطابق آزمایش قبلی سختی آن اندازه گیری شود.
- (۳) تیتراسیون را دو بار دیگر تکرار کنید.
- (۴) سختی کل آب خروجی از رزین محاسبه شود و با سختی کل به دست آمده در آزمایش قبل مقایسه شود. و میزان نرم شدن آب بررسی گردد.
- (۵) یکبار دیگر ۵۰/۱۰۰ میلی لیتر از نمونه آب سخت که در آزمایش قبلی میزان سختی آن اندازه گیری شده است، از روی ستون های پر شده با تبادل گرهای رزینی سدیمی به سرعت عبور داده شود. محلول زیر ستون در داخل بالن حجم سنجی ۱۰۰ میلی لیتری جمع آوری شود .
- (۶) بالن به حجم رسانده شود و ۲۵ میلی لیتر از آن توسط پیپت به ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شده و مطابق آزمایش قبلی سختی آن اندازه گیری شود.
- (۷) تیتراسیون دوبار تکرار شود.
- (۸) سختی کل آب خروجی از رزین محاسبه شود و با سختی کل به دست آمده در آزمایش قبل مقایسه شود. و میزان نرم شدن آب بررسی گردد.

نکات مورد توجه:

- ۱- ستون قبل از انجام آزمایش باید آماده‌سازی شود به این معنی که با مقادیر زیاد آب مقطر بدون یون شستشو داده شود.
- ۲- پس از عبور آب سخت از روی ستون می‌توان با مقدار کمی (حدود ۱۰) میلی‌لیتر آب مقطر بدون یون ستون را شستشو داده و آنرا در بالن ژوژه جمع آوری نمود.
- ۳- پس از شستشوی رزین با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر جهت بررسی عدم وجود NaCl ، خروجی ستون را با AgNO_3 تست کنید در صورت ایجاد AgCl شستشو را ادامه دهید..

پرسش‌ها

- ۱۸) چه عواملی ظرفیت تبادل یونی رزین را تعیین می‌کند؟
- ۱۹) ظرفیت تبادل یک رزین تبادل یونی به عنوان تعداد مول محل‌های باردار در هر گرم رزین خشک تعریف می‌شود. نحوه اندازه‌گیری ظرفیت تبادل رزین تبادل آنیون را با استفاده از NaOH استاندارد، HCl استاندارد یا هر معرف دیگری که می‌خواهید، شرح دهید؟
- ۲۰) مزیت اصلی روش تبادل یون نسبت به روش آهک و سودا زنی در کاهش سختی چیست؟
- ۲۱) دما چه تاثیری بر فرآیند تبادل یون دارد؟

آزمایش شماره ۸

تعیین اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی (BOD)

مقدمه

آنالیز کیفیت آب با هدف حفاظت آب‌ها در برابر هر نوع آلودگی و ارائه مبانی لازم برای اصلاح کیفیت آنها و کنترل فرآیند تصفیه آب و فاضلاب امری حیاتی و ضروری است. یکی از چالش‌های اصلی در جهان حل مشکلات و تصفیه کردن آب است، به این دلیل که یکی از اصلی‌ترین دلایل مرگ و میر در جهان به دلیل آلودگی‌های آب‌های سطحی و زیر زمینی است. آلاینده‌های موجود در آب را به دو دسته آلاینده‌های آلی و معدنی تقسیم می‌کنند. آلاینده‌های آلی در آب، گروه وسیعی از ترکیبات شیمیایی هستند که حاوی کربن باشند. به استثنای ترکیبات معدنی کربن دار مانند مونوکسید کربن، کربن دی‌اکسید، کربنات، بی‌کربنات و سیانید. مواد آلی آب‌ها از مواد آلی طبیعی، مانند مواد گیاخاکی تا ترکیبات آلی سنتزی مانند شوینده‌ها، آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها و حلال‌ها گسترده و متنوع است. ترکیبات آلی به روش‌های مختلف روی کیفیت آب تأثیر می‌گذراند. مثلاً تولید رنگ، بو و طعم در آب، کاهش اکسیژن محلول آب‌های سطحی، تداخل در بعضی از فرآیندهای تصفیه آب و تشکیل محصولات جانبی گندزدایی آب.

منشا ترکیبات آلی در آب عبارتند از:

۱. واپاشی بقایای گیاهی و جانوری
۲. زه آب‌های کشاورزی
۳. فاضلاب‌ها و پساب‌های شهری و صنعتی
۴. رواناب‌های شهری و پسماند‌ها

از شاخص‌های که به طور عمومی بیانگر مواد آلی آب می‌باشد میتوان به موارد زیر اشاره کرد:

- شاخص کل ترکیبات آلی (TOC)
- شاخص اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)
- شاخص اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی (BOD)

اندازه‌گیری شاخص BOD

BOD یک روش متداول برای اندازه‌گیری مقدار مواد آلی در آب است که متقاضی اکسیژن بوده و اغلب به صورت BOD بیان می‌شود. این آزمون براساس این فرض منطقی بنا نهاده شده که تمام مواد آلی زیست تجزیه پذیر در نمونه آب، توسط ریزجانداران و با مصرف O_2 ملکولی به CO_2 و H_2O تجزیه می‌شوند استفاده از مواد شیمیایی به جای باکتری‌ها برای اکسیداسیون مواد آلی به روش COD معروف است. از آنجایی که در تست BOD معمولاً کلیه مواد آلی اکسید نمی‌شوند، ولی با استفاده از مواد شیمیایی همه مواد آلی و معدنی قابل اکسید شدن، اکسید می‌شوند، لذا میزان COD معمولاً از BOD بیشتر می‌باشد.

در حضور اکسیژن آزاد، باکتری های هوازی از مواد آلی موجود در آب به عنوان "غذا" استفاده می کنند. تست BOD تخمینی از "غذا" موجود در نمونه است. هر چه "غذا" بیشتر در آب وجود داشته باشد، اکسیژن محلول (DO) بیشتری مورد نیاز خواهد بود. آزمون BOD معیاری از قدرت آب است که میزان اکسیژن مصرفی باکتری ها را برای تثبیت ماده آلی تحت شرایط کنترل شده زمان و دما اندازه گیری می کند.

تست BOD برای اندازه گیری میزان آب ورودی به تصفیه خانه ها، تعیین کارایی آن (از نظر حذف BOD) و کنترل فرآیندهای تصفیه استفاده می شود. همچنین برای تعیین اثرات دبی بر روی آب های پذیرنده استفاده می شود. یکی از معایب مهم تست BOD مدت زمان (۵ روز) مورد نیاز برای به دست آوردن نتایج است. هنگامی که یک اندازه گیری از تمام مواد مصرف کننده اکسیژن در یک نمونه انجام می شود، نتیجه "اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی کل" (TBOD) یا اغلب به سادگی "اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی" (BOD) نامیده می شود. از آنجایی که آزمایش در یک دوره پنج روزه انجام می شود، اغلب به عنوان BOD پنج روزه یا BOD₅ نامیده می شود.

در بسیاری از تصفیه خانه های بیولوژیکی، پساب تاسیسات حاوی تعداد زیادی ارگانسیم های نیترات ساز است که در طول فرآیند تصفیه ایجاد می شوند. این ارگانسیم ها می توانند به دلیل تبدیل ترکیبات نیتروژن دار (آمونیاک و نیتروژن آلی) به اشکال پایدارتر (نیتريت ها و نیترات ها) نیاز به اکسیژن داشته باشند. حداقل بخشی از این نیاز به اکسیژن معمولاً در BOD پنج روزه اندازه گیری می شود. گاهی اوقات اندازه گیری فقط نیاز اکسیژن توسط ترکیبات آلی (کربن دار) به استثنای اکسیژن مورد نیاز ترکیبات نیتروژن دار، سودمند است. برای انجام این کار، ارگانسیم های نیترات ساز را می توان با افزودن یک بازدارنده نیترات ساز به نمونه ها از استفاده از اکسیژن منع کرد. نتیجه "اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی کربنی" یا CBOD نامیده می شود.

اهمیت اندازه گیری BOD در آب

مبنای اندازه گیری BOD بر پایه ی سنجش اکسیژن محلول در روخانه ها و جریان ها می باشد. سرعت مصرف اکسیژن توسط متغیرهایی همچون دما، pH، حضور برخی انواع میکروارگانسیم های خاص، نوع مواد آلی و معدنی در آب تحت تاثیر قرار می گیرد. مقادیر بالاتر BOD به معنای سرعت بالاتر مصرف اکسیژن در آب می باشد که منجر به کاهش اکسیژن در دسترس جمعیت آبزیان می گردد. این روند منجر به ایجاد استرس، کمبود اکسیژن و حتی مرگ موجودات آبی خواهد شد.

منابع ایجاد کننده BOD شامل ورود لایه سطحی خاک، بقایای برگ و چوب، کودهای حیوانی، خروجی صنایع چوب و کاغذ، تصفیه خانه های پساب، صنایع غذایی، دامداری، نقص در عملکرد سیستم تصفیه و سیلاب روان آب های شهری به جریان آب می باشد.

اهمیت اندازه گیری BOD در فرایند تصفیه پساب به روش بیولوژیک

اندازه گیری میزان BOD و محاسبه درصد حذف BOD در فرایند تصفیه پساب به روش بیولوژیک، مرحله تصفیه هوازی جهت سنجش کارایی فرایند تصفیه مورد بررسی قرار می گیرد. کارایی فرایند تصفیه بر حسب شرایط طراحی، سن و مقدار لجن فعال، شرایط هوا دهی و سایر پارامترهای در نظر گرفته شده، ارزیابی می گردد.

جهت کنترل صحیح فرایند تصفیه، دقت به موارد زیر ضروری می باشد:

- تنظیم pH ورودی به تصفیه خانه در مرحله پیش تصفیه که بهترین pH، حالت خنثی و برابر ۷/۳ می باشد.

- وجود مواد معدنی به مقدار کافی یعنی نیتروژن و فسفر. در فاضلاب باید نسبت کربن به نیتروژن به فسفر برابر ۱۰۰ به ۶ به ۱ باشد. به همین منظور به فاضلاب نیتروژن و فسفر می افزاییم. همچنین وجود مقادیر مناسبی از کلسیم، منیزیم و آهن نیز برای میکروارگانیسم ها ضروری است.
- عدم وجود مواد سمی که موجب مرگ میکروارگانیسم ها می باشد.
- وجود اکسیژن به مقدار کافی که توسط هوادهی این مقدار تامین می شود.

روش های اندازه گیری BOD

روش اندازه گیری شاخص BOD به صورت اندازه گیری دو مرحله ای اکسیژن محلول می باشد. در مرحله اول اکسیژن محلول بلافاصله پس از نمونه برداری و در مرحله دوم پس از پنج روز قرار گرفتن در انکوباتور مورد اندازه گیری قرار می گیرد تا به شاخص مصرف اکسیژن توسط میکروارگانیسم ها جهت تجزیه و اکسایش مواد آلی موجود در نمونه در مدت انکوبات دست یافت.

دقیق ترین روش اندازه گیری BOD به صورت نتایج پنج روزه آزمایشگاهی می باشد که در این حالت دقت اندازه گیری برابر ۱۰٪ ± می باشد.

از اولین روش های اندازه گیری اکسیژن روش تیتراسیون وینکلر ارایه شده در سال ۱۸۸۸ می باشد. روش های متنوعی مانند روش الکتروشیمیایی کلارک در سال ۱۹۵۹ مطرح شده است و همچنان روش های جایگزین جهت افزایش دقت اندازه گیری در کنار سادگی عملکرد و کاهش خطای انسانی رو به توسعه است.

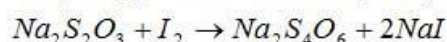
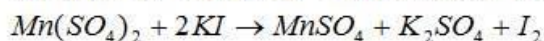
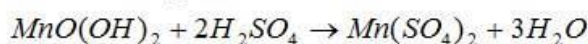
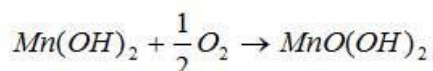
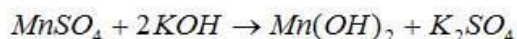
روش وینکلر

در این روش با استفاده از یکسری از مواد شیمیایی و خاصیت آنها می توانیم میزان اکسیژن محلول را اندازه گیری کرد.

واکنش های مربوطه به شرح زیر است

سولفات منگنز در مجاورت با محلول های یدور پتاسیم ایجاد هیدرات منگنز غیر محلول نموده و در اثر وجود اکسیژن محلول در آب به هیدروکسید منگنز تبدیل می گردد. با اسیدی نمودن محیط به وسیله اسید سولفوریک، هیدروکسید منگنز به سولفات تبدیل شده و در مجاورت یدور پتاسیم ید آزاد می نماید.

ید آزاد شده را با تیوسولفات سدیم اندازه گیری نموده و از روی آن مقدار اکسیژن محلول را محاسبه می نمایند. لازم به ذکر است که میزان ید با میزان اکسیژن محلول رابطه مستقیم دارد، بنابر این هر چه رنگ محلول زرد تر باشد! میزان اکسیژن محلول بیشتر خواهد بود. این فعل و انفعالات در فرمول های زیر خلاصه می شود:



فرمول آزمایش BOD

میزان اکسیژن محلول از رابطه زیر محاسبه می شود

$$DO\left(\frac{m\ lgr}{lit}\right) = \frac{N_t * V_t * 8000}{V_s}$$

برای استفاده از رابطه بالا حجم نمونه (V_s)، میزان نرمالیده ماده تیترا شونده (N_t) و میزان حجمی (V_t) که از آن استفاده شده مورد نیاز است.

در نهایت میزان اکسیژن محلول در ابتدای کار و میزان اکسیژن بعد از پنج روز را در رابطه زیر قرار داده و با استفاده از حجم کل نمونه (V_R)، BOD را محاسبه می کنیم.

$$BOD = \frac{DO - DO_5}{\frac{V_s}{V_R}}$$

مزاحمت های اندازه گیری BOD

در تمامی روش های اندازه گیری BOD حضور موارد زیر باعث اختلال در اندازه گیری می شوند که باید مورد توجه قرار گیرند:

- نمونه هایی که در آن کلرزی صورت گرفته و کلر باقی مانده وجود دارد، اندازه گیری BOD با خطا همراه است. در این نمونه ها جهت اندازه گیری BOD نیاز به راه کار متفاوتی وجود دارد
- در صورتی که نمونه حاوی فلزات سنگین، فنول ها، سیانید و مواد سمی باشد، این مواد با از بین بردن میکرو ارگانیسم ها باعث اختلال در اندازه گیری BOD می گردد.

بخش تجربی

وسایل و محلول های مورد نیاز

بطری مخصوص - پپیت مدرج - محلول منگنز سولفات - محلول قلیایی سدیم آزید - سولفوریک اسید غلیظ - محلول سدیم تیو سولفات - چسب نشاسته

روش انجام آزمایش

دو عدد بطری مخصوص را از نمونه آب پر کرده درب یکی را بسته و در محل مناسبی قرار دهید تا پس از گذشت ۵ روز DO آنرا اندازه گیری کنیم و بطری دوم را طبق مراحل زیر مورد آزمایش و اندازه گیری DO قرار دهید.

۱- به مقدار ۲ میلی لیتر از محلول منگنز سولفات در زیر سطح نمونه آب اضافه نمایید .

۲- به مقدار ۲ میلی لیتر از محلول قلیایی سدیم آزید در زیر سطح نمونه آب اضافه نمایید. رسوب $Mn(OH)_2$ بصورت لخته ای ایجاد خواهد شد .

۳- چند دقیقه بطری را بصورت آرام قرار دهید تا رسوب کامل شود .

۴- به مقدار ۲ میلی لیتر از محلول سولفوریک اسید غلیظ در زیر سطح محلول اضافه کرده تا رسوب کاملا حل گردد .

۵-محتوی بطری را در یک ارلن تخلیه نموده و میزان ید تولید شده را با محلول سدیم تیو سولفات تیترا نمایید . معرف این تیتراسیون چسب نشاسته می باشد که در نزدیکی نقطه پایانی به محلول اضافه شده و با ید موجود در محلول رنگ آبی ایجاد می کند .

پایان تیتراسیون زمانی است که رنگ حاصل از پیوند ید و چسب نشاسته کاملا زایل شود .

پرسش ها

۲۲) علت دانه افشانی در آزمایش BOD چیست؟

۲۳) علت رقیق کردن نمونه فاضلاب در آزمایش BOD چیست؟

۲۴) عیب اصلی روش وینکلر در تعیین BOD چیست؟

۲۵) دما چه تاثیری بر میزان BOD دارد؟

آزمایش شماره ۹

تعیین اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)

مقدمه

بعضی از مواد آلی نسبت به تجزیه شدن بیولوژیکی مقاومت دارند. تانیک اسیدها و لیگنین، سلولز و فنل ها غالباً در سیستم های آب های طبیعی یافت می شوند. این اجزای گیاهان چوبی به قدری آهسته تجزیه می شوند که معمولاً تجزیه ناپذیر فرض می شوند. مولکول هایی با پیوندهای شیمیایی قوی (بعضی از پلی ساکاریدها) و ساختارهای حلقوی (بنزن) تقریباً غیرقابل تجزیه بیولوژیکی هستند. برای نمونه، ماده تمیز کننده الکیل بنزن سولفونات (ABS) را می توان نام برد که حلقه بنزن آن تجزیه نمی شود. ABS، به عنوان یکی از سورفکتانت ها، باعث ایجاد کف در تصفیه خانه های فاضلاب شده و کدورت آب را با پایدار کردن سوسپانسیون کلونیدی زیاد می کند. وقتی که کارخانه های سازنده سورفکتانت ها مبادرت به ساخت الکیل سولفونات خطی (LAS) که تجزیه پذیر است، نمودند این مشکل به طرز مطلوبی کم شد. بسیاری از مواد آلی مربوط به نفت و پلاستیک و پردازش آن نیز دارای بنزن بوده و غیرقابل تجزیه بیولوژیکی هستند.

از آنجایی که بعضی از مواد آلی برای آرگانیسرها سمی می باشند، غیر قابل تجزیه بیولوژیکی هستند. این مواد شامل آفت کش های آلی، بعضی مواد شیمیایی صنعتی و ترکیبات هیدروکربن که با کلر ترکیب شده اند، می باشد.

در فرایندهای مربوط به اندازه گیری شاخص های کیفی آب و پساب و فرایندهای تصفیه آب، یکی از موارد مهمی که اغلب مورد بررسی قرار می گیرد، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) می باشد. در شیمی محیط زیست، سنجش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) به طور غیر مستقیم معمولاً برای اندازه گیری مقدار ترکیبات آلی در آب استفاده می شود. اکثر کاربردهای COD مربوط به تعیین میزان آلاینده های آلی موجود در آبهای سطحی (به عنوان مثال دریاچه ها و رودخانه) یا پساب، می باشد. میزان COD اندازه گیری مفیدی از کیفیت آب ارائه می کند. COD بر اساس میلی گرم در لیتر (mg/L) بیان می شود و جرم اکسیژن مصرف شده در هر لیتر محلول را نشان می دهد.

تاریخچه تعیین COD

برای سال های بسیاری، یک اکسید کننده قوی مانند پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$) برای اندازه گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی استفاده می شد. اندازه گیری اکسیژن مصرفی از پرمنگنات، جایگزین نیاز به اکسیژن مواد آلی نامیده می شدند. اثر پرمنگنات پتاسیم در اکسید کنندگی ترکیبات آلی بسیار متنوع است و در بسیاری از موارد نیاز به اکسیژن بیولوژیکی (BOD) اندازه گیری شده اغلب بسیار بیشتر از COD اندازه گیری شده می شود. این نشان داده بود که پرمنگنات پتاسیم قابل اعتماد نیست و جواب های یکسانی نمی دهد و برای اکسید کردن موثر تمام ترکیبات آلی در آب مناسب نیست. در واقع پرمنگنات یک عامل اکسید کننده نسبتاً ضعیف برای تعیین COD بود.

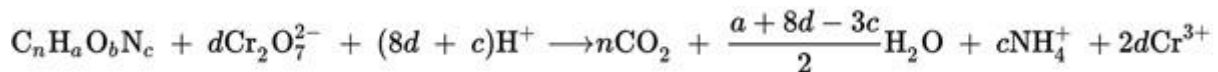
از آن زمان، دیگر عوامل اکسید کننده: مانند سولفات سرب، یدید پتاسیم، و دی کرومات پتاسیم برای تعیین COD مورد استفاده قرار گرفت. از این بین، دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) نشان داده شده که موثرترین آنها است، نسبتاً ارزان است، قابل اعتماد بوده و به طور کامل تقریباً تمام ترکیبات تقریباً آلی را اکسید می کند.

نمای کلی روش تعیین COD

مبنای آزمایش COD این است که تقریباً تمام ترکیبات آلی را می توان به طور کامل به دی اکسید کربن با یک عامل اکسید کننده قوی در محیط اسیدی تبدیل کرد. دی کرومات نمی تواند آمونیاک را به نیترات اکسیده تبدیل کند، بنابراین نیتریفیکاسیون در آزمون اکسیژن مورد نیاز شیمیایی COD استاندارد گنجانده نشده است.

استفاده از دی کرومات پتاسیم

دی کرومات پتاسیم عامل اکسید کننده قوی تحت شرایط اسیدی است. (اسیدیته معمولاً با افزودن اسید سولفوریک به دست می آید) واکنش دی کرومات پتاسیم با ترکیبات آلی طی این فرمول است :



که

$$d = 2n/3 + a/6 - b/3 - c/2$$

اکسید کننده یک محلول ۰/۲۵ N از دی کرومات پتاسیم است که برای اندازه گیری COD نمونه استفاده می شود، اگر چه میزان کمتر از ۵۰ میلی گرم بر لیتر از غلظت دی کرومات پتاسیم ترجیح داده می شود .

در این روند از اکسید کردن مواد آلی موجود در نمونه آب، پتاسیم دی کرومات کاهش می یابد و Cr^{3+} تشکیل می شود. مقدار Cr^{3+} بعد از تکمیل اکسیداسیون مشخص می شود و به عنوان یک معیار غیر مستقیم از مواد آلی نمونه آب است.

استفاده از پرمنگنات

ماده آلی موجود در نمونه به طور کامل توسط پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$) در حضور اسید سولفوریک (H_2SO_4) اکسید می شود. سپس اکسیدان باقی مانده به طور کامل توسط اگزالات سدیم ($H_2C_2O_4$) کاهش می یابد. اگزالات سدیم باقیمانده توسط محلول پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$) تیتر می شود. مقدار O_2 مورد نیاز برای اکسید شدن نمونه با استفاده از این مقادیر محاسبه می شود.

اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) توسط پرمنگنات پتاسیم با فرمول زیر محاسبه می شود:

$$COD (mg/L) = (S - B) F (1000/V) 0.2$$

جایی که

S = مقدار کل محلول پرمنگنات پتاسیم ۰/۲۵ نرمال مصرف شده در تیتراسیون برگشتی (میلی لیتر)؛

B = مقدار کل محلول پرمنگنات پتاسیم ۰/۲۵ نرمال مصرف شده در تیتراسیون مجدد نمونه شاهد (میلی لیتر)

F = فاکتور محلول پرمنگنات پتاسیم ۰/۲۵ نرمال

V = حجم نمونه آب آزمایشی (میلی لیتر)

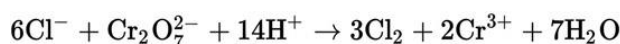
۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر را در یک ارلن ۳۰۰ میلی لیتری قرار دهید و ۱۰ میلی لیتر اسید سولفوریک (۱+۲) اضافه کنید. سپس ۱۰ میلی لیتر محلول اگزالات سدیم ۰/۲۵ نرمال را با دقت اضافه کنید (برای استانداردسازی)، و با محلول پرمنگنات پتاسیم

۰/۲۵ نرمال تیتر کنید، در حالی که دما را در ۶۰ تا ۸۰ درجه سانتیگراد نگه داشته اید. آزمایش نمونه شاهد باید به طور جداگانه با محلول تهیه شده با افزودن ۱۰ میلی لیتر اسید سولفوریک (۱+۲) به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر انجام شود و نتایج باید تصحیح شود. از حجم اصلاح شده میلی لیتر (M) ضرب (F) پرمنگنات پتاسیم ۰/۲۵ نرمال با فرمول زیر محاسبه می شود.

$$F = 10/M$$

دخالته مواد غیر آلی در اندازه گیری COD

نمونه هایی از آب ممکن است حاوی سطوح بالایی از مواد معدنی (غیر آلی) اکسید شونده باشند که ممکن است برای تعیین COD دخالت و ایجاد مزاحمت کنند. معمولاً کلرید به دلیل غلظت بالای آن در فاضلاب باعث دخالت جدی می شود و واکنش آن با دی کرومات پتاسیم از معادله زیر پیروی می کند:



نیتریت NO_2^- و آهن دو ظرفیتی Fe^{2+} مزاحم هستند که اگر به وجود آنها در آب مشکوک بودید، تیتراسیون با پرمنگنات در حالت سرد انجام دهید.

بخش تجربی

وسایل و محلولهای مورد نیاز

بورت - پیپت حبابدار ۲۵-ارلن - استوانه مدرج - هیتر - محلول پتاسیم پرمنگنات - محلول اکسالیک اسید - محلول سولفوریک اسید

روش انجام آزمایش

- ۱۰۰/۰۰ میلی لیتر نمونه مجهول را در ارلن ریخته و ۵ میلی لیتر محلول سولفوریک اسید را به آن اضافه می کنیم. دهانه ی ارلن را با شیشه ساعت پوشانده و محلول را به مدت ۵ دقیقه می جوشانیم. در ضمن جوشیدن ۲۰/۰۰ میلی لیتر محلول پتاسیم پرمنگنات به آن اضافه می کنیم. بعد از ۵ دقیقه ۲۰/۰۰ میلی لیتر محلول اکسالیک اسید نیز به آن اضافه کنیم تا محلول کاملاً بیرنگ شود.
- محلول فوق را سپس با پتاسیم پرمنگنات تیتر می کنیم تا رنگ صورتی ظاهر شود. مقدار حجم پتاسیم پرمنگنات را اندازه گیری می کنیم و آن را یادداشت می کنیم. برای اطمینان بیشتر آزمایش را تکرار می کنیم.
- ۱۰۰/۰۰ میلی لیتر نیز محلول آب مقطر را به عنوان محلول شاهد به روش قبل تیتر می کنیم.

پرسش ها

- ۲۶) علت جوشاندن نمونه در آزمایش COD چیست؟
- ۲۷) علت اضافه کردن محلول سولفوریک اسید به نمونه چیست؟
- ۲۸) مزیت اصلی روش تعیین COD با پتاسیم پرمنگنات چیست؟

آزمایش شماره ۱۰

تعیین کلر باقیمانده در آب آشامیدنی

مقدمه

از آنجا که بهداشت آب می تواند بطور جدی تحت تاثیر یک حادثه قرار گیرد، بهترین کار ضد عفونی منابع آب می باشد. عمومی ترین راه ضد عفونی استفاده از کلر است. اصولا چرا ضد عفونی مهم است، چرا کلر استفاده می شود، چطور کار می کند، چطور میزان آن اندازه گیری می شود و کجا و چه وقت آزمایش باید انجام شود.

حوادث ممکن است به منابع آب آسیب رسانده و منجر به آلودگی آن ها شوند. بنابراین بسیار مهم است که آب آشامیدنی در برابر آلودگی محافظت شود. روش متعددی برای بهبود کیفیت آب وجود دارند. اغلب فرآیندهای تصفیه آب شامل مرحله ضد عفونی به عنوان آخرین گام تصفیه می باشند.

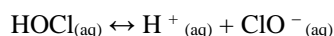
خیلی از بیماری هایی که اجتماعات متاثر می کنند توسط میکروارگانیسم های موجود در آب آشامیدنی منتقل می شوند. این بیماری ها، بیماری های منتقله از طریق آب معرفی می شوند. ضد عفونی فرآیندی است که این میکروارگانیسم ها را تخریب کرده و مانع ایجاد عفونت می گردد. روش هایی برای ضد عفونی آب وجود دارد، اما کلرزی عمومی ترین آنهاست. وقتی کلر به آب اضافه می شود غشای میکروارگانیسم ها را تخریب کرده و آن ها را می کشد. هر چند، فرآیند فقط وقتی موثر است که کلر در تماس مستقیم با ارگانیسم باشد. اگر آب دارای گل و لای باشد، باکتری هایی که در آن پنهان شده اند ممکن است تحت تاثیر قرار نگیرند.

وقتی کلر به آب اضافه می شود به مواد آلی حمله کرده و آن ها را تخریب نماید. اگر کلر کافی به آب اضافه شود مقداری از آن بعد از اینکه تمام میکروارگانیسم های محتمل تخریب شدند باقی می ماند. این همان چیزی است که کلر آزاد نامیده می شود. کلر آزاد در آب باقی می ماند تا کاملا تجزیه شود یا آلودگی های جدید را تخریب نماید. پس از آزمایش آب و تایید وجود مقداری کلر باقیمانده ثابت می شود که اغلب ارگانیسم های خطرناک آب حذف شده اند و احتمالا آب برای نوشیدن ایمن است. این فرآیند اندازه گیری کلر باقیمانده نام دارد.

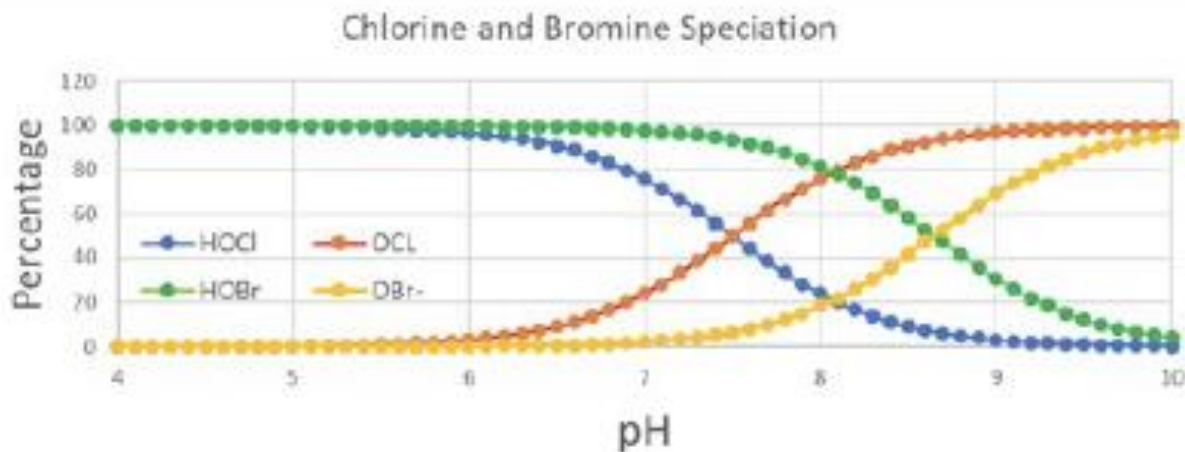
کلر آزاد یا کلر باقی مانده به مجموعه اسید هیپوکلرو و یون هیپوکلرید موجود در آب گفته می شود. ملاک بررسی و قضاوت در خصوص میزان کلر باقیمانده در آب آشامیدنی، بر اساس استاندارد کلر آزاد باقیمانده است. برای اندازه گیری کلر آزاد یا کلر باقی مانده روش های مختلفی وجود دارد که هر یک از آنها خود مزایا و معایب مختلفی دارد.

هیپوکلریت سدیم به عنوان منبع کلر

کلر به صورت اسید هیپوکلرو و یون هیپوکلریت در آبهایی وجود دارد که حاوی ترکیبات نیتروژن آلی یا معدنی نیستند. نسبت این دو گونه به pH آب و دمای آن بستگی دارد. در pH بالاتر از ۸/۵، یون هیپوکلریت گونه غالب است.



غلظت کلر آزاد مجموع استوکیومتری این دو گونه بدون توجه به pH و دمای آب است. برخی ممکن است تصور کنند که کلر آزاد باید فقط حاوی اسید هیپوکلرو باشد زیرا اعتقاد بر این است که قدرت ضد عفونی کنندگی یون هیپوکلریت کمتر از اسید هیپوکلرو است.



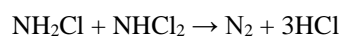
شکل ۱. گونه شناسی کلر و برم به عنوان تابعی از pH

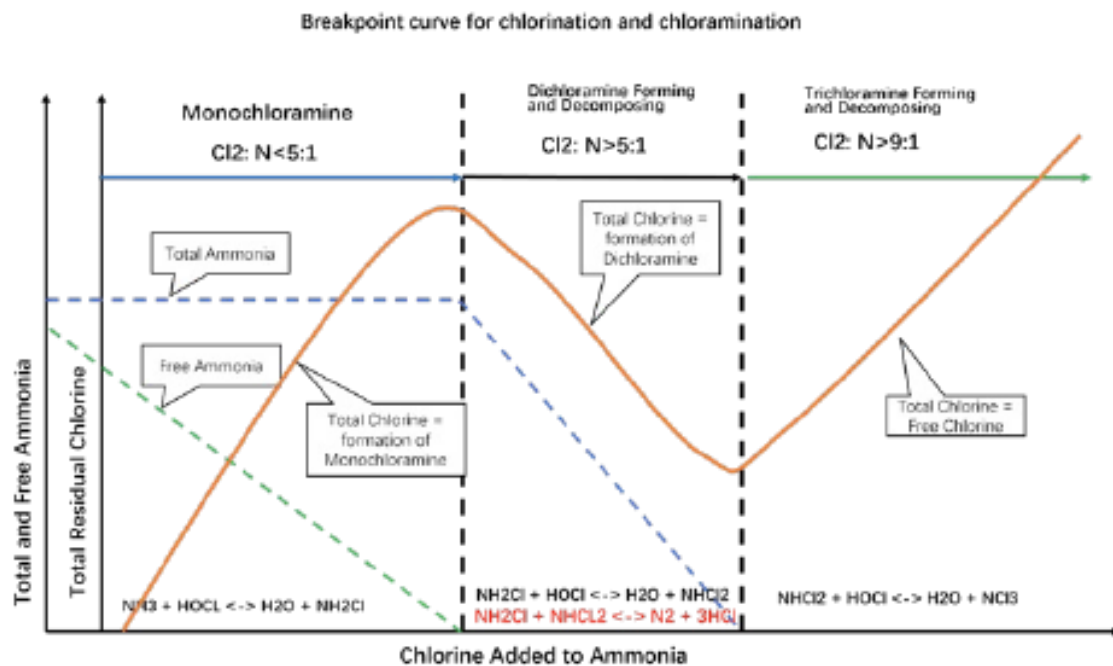
مونوکلروآمین

هیپوکلریت سدیم با یون های آمونیوم به سرعت در محدوده pH معمول در آب های شهری و صنعتی واکنش می دهد. زمانی که نسبت مولی کلر به آمونیوم کمتر از ۱:۱ باشد، یا نسبت کلر به نیتروژن (Cl_2/N , ppm/ppm) کمتر از ۵:۱ باشد، مونوکلروآمین NH_2Cl ، تنها گونه کلروآمین است که تولید می شود. مونوکلروآمین از نظر شیمیایی یک گونه کاملاً مشخص است، اگرچه شکل خالص آن برای جداسازی پایدار نیست.

فراتر از مونوکلروآمین و نقطه شکست

وقتی نسبت کلر به آمونیوم بیشتر از ۱ باشد دی کلروآمین شروع به تشکیل می کند. این معمولاً به عنوان نقطه شکست فرآیند کلرزنی نامیده می شود. همانطور که دی کلروآمین در حال شکل گیری است، یک سری واکنش های مجدد اتفاق می افتد که منجر به تجزیه دی کلروآمین به گاز نیتروژن و کلرید غیر اکسید کننده می شود. به همین دلیل است که منحنی نقطه شکست افت می کند - با پمپاژ کلر بیشتر به یک سیستم، پتانسیل اکسایش کاهش (ORP) ثبت شده یا کل کلر به جای افزایش کاهش می یابد. این کاهش نتیجه هیچ روش اندازه گیری استفاده شده نیست. این یک کاهش واقعی از کل گونه های اکسید کننده به دلیل واکنش تجزیه در زیر است. وقتی این اتفاق در یک جریان آبی حاوی کلر کل بیش از ۱۰ ppm رخ می دهد، حباب های نیتروژن تولید می شوند و با چشم غیر مسلح قابل مشاهده هستند.

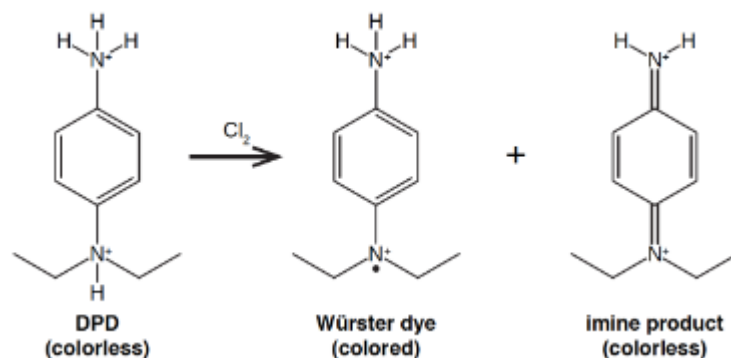




شکل ۲. منحنی نقطه شکست

روش‌های DPD آزاد و کل

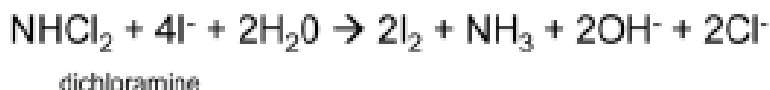
DPD مخفف N,N-دی اتیل پارا فنیلین دی آمین (N,N-diethyl-p-phenylenediamine) است. DPD با کلر واکنش می دهد تا گونه های قرمز رنگی را در pH بین ۵/۰ تا ۶/۵ تشکیل دهد که می تواند با یک اسپکتروفتومتر یا رنگ سنج مبتنی بر LED در طول موج حدود ۵۶۰ نانومتر آنالیز شود. معرف DPD حاوی بافر لازم را می توان به صورت یک مخلوط جامد یا مایع فرموله کرد. معرف مایع نسبت به مخلوط جامد پایداری کمتری دارد. برای کاربردهای در مسیر خط، از دو معرف DPD استفاده می شود. DPD حاوی معرف مایع تا pH بسیار پایین اسیدی می شود تا از اکسید شدن DPD توسط اکسیژن جلوگیری شود. معرف مایع دوم یک بافر است. غلظت کلر آزاد تعیین شده با روش DPD آزاد، مجموع استوکیومتری اسید هیپوکلرو و یون هیپوکلریت بدون توجه به pH نمونه است.



شکل ۳. واکنش DPD با یک اکسید کننده مانند کلر و تشکیل رنگ

روش کلر آزاد DPD می تواند تا ۰/۰۱ ppm کلر را تعیین کند. چالش برای تجزیه کلر با مقدار بسیار کم، تنوع ناشی از پس زمینه رنگ معرف است.

کل کلر، مجموع کل کلر آزاد و تمام کلرآمین ها از جمله مونوکلرآمین، دی کلرآمین و سایر کلرآمین های آلی است. DPD می تواند مانند واکنش یدید کلر با یدید واکنش دهد. بیشتر کلرآمین ها می توانند با یدید واکنش داده و ید تشکیل دهند. بسته معرف کل DPD حاوی یدید برای تعیین غلظت کل کلرآمین ها از جمله مونوکلرآمین و دی کلرآمین از طریق شیمی ید است.



شکل ۴. تبدیل کلرآمین به ید

DPD بدون یدید نیز به آرامی با برخی از کلرآمین ها از جمله مونوکلرآمین واکنش نشان می دهد، به خصوص زمانی که دمای نمونه بالاتر از ۲۱ درجه سانتیگراد باشد. به همین دلیل، روش DPD آزاد به طور کامل فقط برای کلر آزاد انتخابی نیست. اگر غلظت کلرآمین بالا باشد، رنگ معرف کلر آزاد تشکیل می شود. DPD را می توان تقریباً با تمام ضدعفونی کننده های اکسید کننده رایج و سایر اکسید کننده ها مانند اکسیژن و MnO_2 اکسید کرد.

می توانید غلظت Cl_2 (یا هر اکسید کننده ای!) را با مقدار رنگ ورستر (Würster) تشکیل شده مرتبط کنید. مقدار رنگ ورستر تشکیل شده را می توان با استفاده از قانون بیر تعیین کرد که جذب نور توسط رنگ را به غلظت آن مرتبط می کند.

$$A = \epsilon b C$$

A به عنوان جذب نور اندازه گیری شده در طول موج λ ، C به عنوان غلظت ماده، و حاصل ضرب ϵb به صورت خطی غلظت را به جذب مرتبط می کند. ضریب جذب ϵ در همان طول موج جذب اندازه گیری شده تعریف می شود و با نحوه افزایش جذب ماده با غلظت تعیین می شود. طول مسیر b مسافتی است که نور در محلول طی می کند که در این آزمایش ۱ سانتی متر است.

دو نکته را باید در نظر داشت:

۱. جذب یک کمیت بدون واحد است، بنابراین حاصل ضرب ϵb دارای واحدهای عکس غلظت است.

۲. در این مطالعه از طول موج حداکثر جذب رنگ ورستر استفاده خواهد شد.

در این آزمایش، جذب نور توسط رنگ ورستر را که از طریق واکنش نشان داده شده در شکل ۳ تولید شده است، اندازه گیری خواهید کرد. با استفاده از استوکیومتری واکنش، منحنی استاندارد برای تعیین غلظت Cl_2 در نمونه های آب حاوی غلظت مشخص از کلر رسم خواهد شد.

محلول های استاندارد Cl_2 به سختی تهیه می شوند و ناپایدار هستند. اما می توانیم DPD را با هر اکسید کننده قوی اکسید کنیم. در این آزمایش از $KMnO_4$ استفاده خواهید کرد. فقط باید تفاوت تعداد الکترون های مبادله شده توسط $KMnO_4$ در مقایسه با Cl_2 را تصحیح کنید.

معادل مولی $KMnO_4$ به Cl_2 برابر با ۵ به ۲ است. با استفاده از این نتیجه برای تبدیل مولاریته $KMnO_4$ به $mg/L Cl_2$ غلظت معادل مولی Cl_2 برابر است با:

$$[\text{Cl}_2]_{\text{equiv}} = [\text{KMnO}_4] \left(\frac{5 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol KMnO}_4} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^-} \right) \left(\frac{70.90 \text{ g Cl}_2}{\text{mol Cl}_2} \right) \left(\frac{1000 \text{ mg}}{\text{g}} \right)$$

به عنوان مثال، یک محلول استاندارد تهیه شده با رقیق کردن ۲۰۰/۰ میکرولیتر از محلول $4.000 \times 10^{-4} \text{ M KMnO}_4$ به ۱۰۰/۰ میلی لیتر می دهد.

$$[\text{KMnO}_4] = 4.000 \times 10^{-4} \text{ M} \left(\frac{200.0 \times 10^{-6} \text{ L}}{.1000 \text{ L}} \right) = 8.000 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2]_{\text{equiv}} = 8.000 \times 10^{-7} \frac{\text{mol KMnO}_4}{\text{L}} \left(\frac{5 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol KMnO}_4} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^-} \right) \left(\frac{70.90 \text{ g Cl}_2}{\text{mol Cl}_2} \right) \left(\frac{1000 \text{ mg}}{\text{g}} \right) = 0.1418 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

روش های اندازه گیری کلر آزاد و مونوکلر آمین غیر از DPD

روش های تجزیه کلر آزاد را می توان تقریباً به چهار دسته تقسیم کرد:

۱. روش های تیتراسیون
۲. روش های اسپکتروفتومتری مبتنی بر معرف که DPD پرکاربردترین معرف برای تعیین اسپکتروفتومتری کلر است.
۳. روش اسپکتروفتومتری مستقیم. اسید هیپوکلرو دارای نوار جذب مشخصی در حدود ۲۸۰ نانومتر است. نوار مونوکلر آمین در ۲۴۵ نانومتر است در حالی که دی کلر آمین دارای باند قوی در ۲۰۳ نانومتر و باند ضعیف در ۲۹۰ نانومتر است. این نوارهای جذب UV را می توان برای تعیین اسپکتروفتومتری مستقیم کلر آزاد، مونوکلر آمین و دی کلر آمین استفاده کرد.
۴. روش های مبتنی بر الکتروشیمیایی. روش الکتروشیمیایی مبتنی بر این ویژگی است که اسید هیپوکلرو را می توان در الکتروود طلا یا پلاتین احیا کرد. سنسورهای کلر را می توان بیشتر به دو دسته تقسیم کرد. دسته اول سنسورهای آمپرومتری مبتنی بر غشاء دارای یک غشای متخلخل هستند که الکتروود حسگر و الکتروولیت داخلی را از نمونه آب حاوی کلر جدا می کند. دسته دوم سنسورهای آمپرومتری از نوع طلای عریان که الکتروولیت داخلی ندارند و الکتروود حسگر در تماس مستقیم با گونه های کلر است که در نمونه آب تعیین می شود. در سنجش آمپرومتری مبتنی بر غشاء، سیگنال سنسور متناسب با سرعت انتشار اسید هیپوکلرو و یون های هیپوکلریت از طریق غشای حسگر است. سرعت انتشار این دو یون کاملاً متفاوت است. بنابراین، سیگنال سنسور تابعی از pH نمونه است. برای گزارش غلظت کلر آزاد به صورت کل اسید هیپوکلرو و یون هیپوکلریت، که با روش DPD آزاد قابل مقایسه باشد، باید یک جبران pH در سنسور آمپرومتری اعمال شود. در سنجش آمپرومتری غیر غشایی، سیگنال حسگر متناسب با سرعت انتشار اسید هیپوکلرو و یون های هیپوکلریت از آب عمده به طور مستقیم به سطح الکتروود حسگر است. مانند سنسور مبتنی بر غشاء، یک جبران pH برای غلظت کلر آزاد مورد نیاز است.

بخش تجربی

روش انجام آزمایش

محلول ها و نمونه

- نمونه های آب باید در بطری نمونه و به طور کامل پر شده و در بسته باشد تا از خروج گاز Cl_2 جلوگیری شود و نمونه باید در اسرع وقت مورد تجزیه قرار گیرد.

- محلول بافر فسفات: ۲۴ گرم دی سدیم هیدروژن فسفات بدون آب، Na_2HPO_4 و ۴۶ گرم پتاسیم دی هیدروژن فسفات بی آب KH_2PO_4 را در آب مقطر حل کنید. ۸۰۰ میلی گرم دی سدیم اتیلن دی آمین تتراستات دی هیدرات (EDTA) را در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کنید. این دو محلول را با هم ترکیب کرده و با آب مقطر تا ۱ لیتر رقیق کنید. ۲۰ میلی گرم جیوه HgCl_2 به عنوان نگهدارنده اضافه کنید.
- محلول نشانگر: یک گرم DPD را در آب مقطر بدون کلر حاوی ۸ میلی لیتر H_2SO_4 رقیق و ۲۰۰ میلی گرم EDTA. حل و تا ۱ لیتر رقیق کنید و در یک بطری رنگی با درب شیشه ای نگهداری کنید. هنگام تغییر رنگ آن را دور بریزید.
- محلول اسید سولفوریک رقیق (۱ به ۳): به آرامی یک قسمت از H_2SO_4 غلیظ را به سه قسمت آب مقطر اضافه کنید.
- یدید پتاسیم بلوری (KI).
- محلول پرمنگنات پتاسیم مادر: ۰/۸۹۱ گرم KMnO_4 را در یک بالن حجمی منتقل و تا ۱ لیتر رقیق کنید.
- محلول استاندارد پرمنگنات پتاسیم: ۱۰,۰۰۰ میلی لیتر از محلول پرمنگنات پتاسیم موجود را به ۱۰۰ میلی لیتر با آب مقطر در یک بالن حجمی رقیق کنید. یک میلی لیتر از این محلول رقیق شده تا ۱۰۰ میلی لیتر با آب مقطر معادل ۱/۰۰ میلی گرم در لیتر کلر است.

منحنی استاندارد

- مجموعه ای از استانداردهای پرمنگنات که محدوده کلر معادل ۰/۰۵ تا ۴ میلی گرم در لیتر را پوشش می دهد، تهیه کنید.
- ۵ میلی لیتر بافر فسفات را به یک ارلن منتقل کنید.
- ۵ میلی لیتر معرف DPD به آن اضافه کنید.
- ۱۰۰ میلی لیتر پرمنگنات استاندارد اضافه کنید.
- سل دستگاه را با مخلوط حاصل پر نموده و در ۵۱۵ نانومتر میزان جذب را ثبت کنید.

تجزیه نمونه

- ۰/۵ میلی لیتر بافر فسفات را به یک ارلن منتقل کنید.
- ۰/۵ میلی لیتر معرف DPD اضافه کنید.
- تقریباً ۰/۱ گرم KI اضافه کنید.
- ۱۰ میلی لیتر نمونه اضافه کنید.
- بگذارید ۲ دقیقه بماند.
- سل دستگاه را با مخلوط حاصل پر نموده و در ۵۱۵ نانومتر میزان جذب را ثبت کنید.

محاسبات

- میزان جذب محلول های پرمنگنات استاندارد را در مقابل غلظت رسم کنید.
- بهترین خط را از میان نقاط به روش حداقل مربعات بکشید.
- میزان جذب نمونه را در معادله خط قرار داده و غلظت کلر آن را محاسبه کنید.

(۲۹) علت تعیین کلر باقیمانده چیست؟

(۳۰) علت اضافه کردن محلول سولفوریک اسید و KI به نمونه چیست؟

(۳۱) مزیت اصلی روش تعیین کلر باقیمانده با DPD چیست؟