اندازه گیری مقدارهای کم یونهای فلزی در آب و پساب با روش عاریسازی پتانسیومتری

علیرضا سردشتی*+ زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده علوم، گروه شیمی

چکیده: انواع آلاینده ها در پساب ها یافت می شوند، بنابراین نباید بدون پالایش به چرخه طبیعت باز گردانده شوند. پس از پالایش، رسوب های هضم شده ای به دست می آید که دارای مواد آلی مانند هیومیک اسید و فولویک اسید و مواد معدنی مانند یون های فلزهای سنگین می باشند. شستشوی این رسوب ها با هیدرو کلریک اسید ۲ مولار باعث حذف فولویک اسید و یون های فلزهای سنگین می شود. یون های فلزهای سنگین با روش عاری سازی پتانسیومتری شناسایی و تعیین مقدار می شوند. در این پژوهش رسوب های هضم شده ایستگاههای تصفیه و آب آشامیدنی شهرهای اکس لبن، انسی، مون پیله، شامبری فرانسه مورد تجزیه قرار گرفتند. مقدارهای یون های فلزهای سنگین با حساسیت بالا و دقت خوب توسط این روش اندازه گیری شدند. حد تشخیص مس در زمان بهینه الکترولیز (۲۲ دقیقه) با حساسیت بالا و دقت خوب توسط این روش اندازه گیری شدند. طرفیت تبادل کاتیونی این رسوب های دارای و مقدار آن در آب آشامیدنی این شهر ۱۲۸۲ تعیین شد. ظرفیت تبادل کاتیونی این رسوبهای دارای هیومیک اسید افزون بر روش ناپیوسته با روش تیتراسیون پتانسیومتری نیز تعیین شد و معلوم شد با اینکه اغلب نقطههای هیومیک اسید افزون بر روش ناپیوسته با روش خیلی متفاوتناد.

واژههای کلیدی: آلایندههای فلزی، آب و پساب، روش عاری سازی پتانسیومتری.

KEY WORDS: Metallic pollutant, Water and waste water, Potentiometeric stripping method.

مقدمه

رسوبهایی که از پسابهای شهری و روستایی وصنعتی بدون پالایش به چرخه طبیعت بر میگردند، خطر چشمگیری برای محیط زیست دارند. برای رفع آلودگی میبایست حجم آنها را با انجام روشهایی کاهش داد. زیرا نگهداری و یا حذف این رسوبها بسیار مشکل است و استفاده بهینه از آنها به دلیل حضور فلزهای سنگین محدود میباشد. مقدار نیتروژن در رسوب هضم شده برای رشد گیاه کافی است بهطوری که C/N در بازه میباشد. با کنترل مقدار فلزهای سنگین در این رسوبها، میبوان از آنها به عنوان کود در کشاورزی استفاده کرد [۱].

یونهای فلزهای سنگین را میتوان با مبادله کنندههای یونی و جاذبها از محیط آبی حذف نمود. در سال ۱۳۸۹ خانم علیپور تراب از باگاس نیشکر برای حذف کادمیوم از محیط ابی استفاده کرد که بهمراتب از کارایی بهتری نسبت به مبادله کنندههای یونی کلاسیک برخوردار میباشد [۲]. برای کنترل مقدار فلزهای سنگین نیاز به یک روش اندازه گیری دقیق میباشد.

روش عاری سازی پتانسیومتری در جریان صفر با انحلال کاتدی، روش حساسی است که در مقایسه با روش هایی که تا حدودی از نظر نظری با آن شباهت دارند متفاوت می باشد. اساس روش

⁺E-mail: sardashti@chem.usb.ac.ir

بر مبنای تغلیظ یون فلزی که مقدار آن خیلی کم است توسط یک کاهنده پتانسیواستاتیک بر روی الکترود کار (کربن شیشهای) میباشد. پتانسیلی که انحلال در آن صورت می گیرد برای هر یون فلزی اختصاصی است، یک جهش پتانسیل، پایان انحلال را برای آن یون فلزی نشان میدهد [۵ – π]. در سال ۱۹۷۶ میلادی خاکنر و گرانلی روش عاریسازی را برای تشخیص و تعیین فلزهای سنگین معرفی کردند که بر پایه راسب شدن و اکسایش یونهای فلزی روی سطح الکترود جیوه استوار میباشد [۶]. در سال ۱۹۷۹ میلادی جاگنر و ارن مقالهای را با عنوان در سال ۱۹۷۹ میلادی جاگنر و ارن مقالهای را با عنوان "عاریسازی پتانسیومتری یونهای فلزهای سنگین (روی، کادمیوم، سرب، مس) در آب دریا" به چاپ رسانند [۸ ، π].

در سال ۱۹۸۰ میلادی، بوزان برای تعین مقدار کم آلوده کنندههای در آب روش ولتامتری عاریسازی آندی را کدیراک را آن، الکترود با استفاده از پالس دیفرانسیلی که الکترود کار آن، الکترود چرخان فیلم جیوه بود معرفی کرد. در این روش اندازهگیری همزمان آلوده کنندهها در مکانهای گوناگون به صورت یک آزمایشگاه سیار مورد استفاده قرار می گرفت، زیرا ۳ تا ۴ عنصر را با مقدارهای در حد نانوگرم پس از ۱۵ دقیقه الکترولیز با غلظتهای بالایی از عنصر با دقت (۲(cv) گزالی ۱٪ به طور متوالی اندازه گیری می کرد [۹].

در سال ۲۰۰۱ میلادی، روش عاریسازی پتانسیومتری در جریان ثابت، برای اندازه گیری یونهای فلزهای سنگین با استفاده از لایه نازک بیسموت سه ظرفیتی روی سطح الکترود کربن شیشهای توسط هوکاور و وانگ معرفی شد، که در ان فلزهای سنگین شناسایی و در حد آثار اندازه گیری میشدند. حد تشخیص برای یونهای کادمیوم و سرب به ترتیب ۱۳۵۲ برای ۱۳۷۸ گزارش شد در زمانهای کوتاه، رسوبگیری کادمیوم با RSD ۱۳۸۸ و رسوبگیری سرب با ۲۸۵ RSD انجام شده است. قدرت جداسازی پیکهای بالا و از تکرارپذیری خوبی برخوردار بود [۱۰].

تفاوت روش عاری سازی پتانسیومتری در جریان صفر با روش پتانسیومتری با اعمال جریان ثابت این است که یک پخش غیر پایای انتقال مواد را به سطح الکترود انجام می دهد. در حالی که روش عاری سازی پتانسیومتری، یک پتانسیومتری در پتانسیل کاتد با جریان صفر می باشد و انتقال مواد توسط یک پخش پایا به سطح الکترود صورت می گیرد. مقایسه روش عاری سازی پتانسیومتری با روش بوزان این است که نواقص مربوط به الکترود قطره جیوه و الکترود جامد با استفاده از یک الکترود ساکن و غیر متحرک

به همراه جیوه معلق رفع می شود. زیرا هم دامنه آندی و هم دامنه کاتدی آن گسترش می یابد. اکسایش فلز توسط $^{+}$ موجود در محلول صورت می گیرد بدین ترتیب زمان انحلال کاتدی که متناسب با غلظت آنالیت است اندازه گیری می شود [۱۱]. با این روش مقدار مس در رسوبهای ایستگاه تصفیه خانه اورلئان فرانسه ۵ میلی مول بر کیلوگرم به دست آمده است که در مقایسه با نمونه های بیش از ده تصفیه خانه آب و پساب دیگر فرانسه که با روش جذب اتمی شعلهای مقدار مس به طور متوسط با روش جذب اتمی شعلهای مقدار مس به طور متوسط در اندازه گیری مقدار کم را نشان می دهد [۸]. روش حساس عاری سازی پتانسیومتری برای اندازه گیری فلزهای در حد آثار می باشد. حساسیت چشمگیر آن بر اجرای یک مرحله پیش تغلیظ مؤثر با یک شیوه اندازه گیری پیشرفته استوار است، که نسبت جواب به زمینه بالا می باشد. غلظتهایی در حدود $^{-}$ ۱۰ مولار با به کار گیری سامانه دستگاهی به نسبت کم هزینه اندازه گیری می کند.

بخش تجربي

مواد

- HgCl $_{\rm Y}$ اسید استیک گلاسیال اسید نیترات سرب، مس، روی و کادمیوم از شرکت مرک اَلمان تهیه شدند.

دستگاهها

pH متر تکوسل

TiTRA LAB TaCussel TiM 800

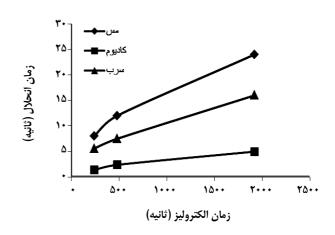
دستگاه پیمایش یونی

ISS820 Ion Scanning System

ساخت شركت راديومتر كپهناك الكترود كربن شيشه الكترود كالومل الكترود پلاتين سل الكتروشيميايي

نمونه آزمایشگاهی

رسوبهایی که پس از تصفیه زیستی از قسمت هضم کننده ایستگاه تصفیه آب و پساب خارج می شوند رسوب هضم شده نامیده می شود که بیشتر از مواد آلی و به صورت فولویک اسید و هیومیک اسید تشکیل شدهاند. یونهای فلزی مانند مس از راههای گوناگون مانند ضایعات کارخانههای ساخت سیم مسی و صنایع آب فلزکاری و سایر صنایع وارد پساب شده و روی رسوبها تثبیت می شود [۱۲]. برای آماده سازی نمونه یعنی رسوب هضم شده برای تیتراسیون پتانسیومتری، ابتدا



(te) نسبت به زمان الکتروليز (ts) نسبت به زمان الکتروليز (pt= $ppm\ Hg^{+}$ در برای $pm\ Hg^{+}$ توسط $pm\ Hg^{+}$ در برای Sensivity=0.6V) شرایط بهنیه (Sensivity=0.6V) و شرایط بهنیه ($E_{apl}=-1.1V,V_{enrg}=30\ Cm/min$

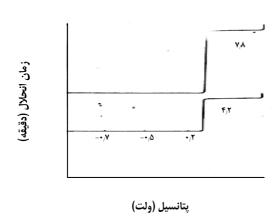
با هیدروکلریک اسید ۲ مولار برای حذف فلزهای سنگین به مدت دو ساعت هم زده شد، سپس فاز جامد از محلول (رسوب هضم شده متحول) جدا شده و چندین بار با آب دوبار تقطیر شسته شده به حال خود رها شد تا خشک شود.

روش معدني شدن رسوب هضم شده ايستگاه تصفيه

۵ گرم رسوب هضم شده تازه ایستگاه تصفیه در دمای اتاق خشک شد. نمونه خشک شده در یک هاون ساییده و الک شد و آنگاه با ۵ میلیلیتر پرسولفات آمونیم اشباع و ۵ میلی لیتر سولفوریک اسید ۱۸ مولار در یک کپسول چینی مخلوط شد و بهمدت ۴ ساعت در دمای ۳۰۰ سلسیوس گرما داده شد تا کلیه مواد آلی آن حذف شود و فقط خاکستر یونهای فلزی در کپسول باقی بماند. سپس محتویات کپسول چینی به وسیله هیدورکلریک اسید، غلیظ شسته شده و در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری قرار داده شد و با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد [۱].

روش اندازهگیری

به ML به محلول بافری دارای یون فلزی، 1 میلی لیتر محلول بافری دارای یون فلزی، 1 میلی لیتر محلول 1 با شد و بتانسیل 1 ولت را به سلول الکترو لیز تحمیل شد و زمان الکترولیز 1 دقیقه تنظیم شد. الکترود کار، کربن شیشه ای با سطح 1 1 به همراه جیوه معلق و الکترود مرجع کالومل اشباع بودند و از الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی استفاده شد.



هم زدن و گازدهی محلول به مدت ۳۰ ثانیه، پس از پایان الکترولیز قطع شد. این مرحله استراحت نام دارد، آنالیت به طور کامل در جیوه به طور یکنواخت حل می شد. انحلال کاتدی توسط هیدروکلریک اسید که به عنوان الکترولیت حامل نیز محسوب می شود، شروع می شد. پس از حل شدن کامل فلز ملغمه شده، رسم کرونوپتانسیوگرام توسط دستگاه ثبت کننده آغاز شد. مقدار یون فلزی در نمونه با روش استاندارد افزایشی از روی نمودار (C) تعیین می شود [۱۴].

نتحهها وابحث

در این پژوهش یونهای فلزی Cu^{+} Cu^{+} Cu

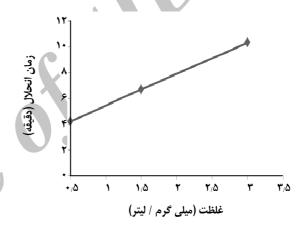
علمی ـ پژوهشی

های سنگین در آب دریاچه بورشه (شهر ساحلی اکس لبن)، ۱ = pH توسط $pH=1$ در شرایط بهنیه	جدول ۱_اندازهگیری یونهای فلز
١/١ ولت، زمان الكترولية ٣٢- دقيقه، سرعت ثبت ١- سانتيمتر ير دقيقه، حساسيت ١/٤ ولت).	(بتانسیل تحمیلی=۱

يون فلزى	زمان انحلال(ثانیه)	غلظت (pbb)
Cu ⁺	74	٧/١۵
Cd ^{+Y}	۶	7/77
Pb ^{+Y}	٨	W/SV

جدول ۲_اندازه گیری یونهای فلزهای سنگین در اَب اَشامیدنی (شهر مون پیله) , ۱ = pH توسط ۴ ppmHg+۲ در شرایط بهنیه (پتانسیل تحمیلی=۱/۱ ولت، زمان الکترولیز =۳۲ دقیقه، سرعت ثبت ۱= سانتیمتر بر دقیقه، حساسیت ۶/۰ ولت).

یون فلزی	زمان انحلال(ثانیه)	غلظت (pbb)
Cu ⁺	١٢	7/47
Pb ^{+Y}	۵	1/80



شکل ۳ـ تغییرهای زمان انحلال کاتدی نسبت به غلظت یون مس برای تعیین غلظت یون مس در رسوب هضم شده ایستگاه تصفیه آب و پساب شهر مون پلیه (تفسیر شکل ۲).

شکل ۴_ تیتراسیون پتانسیومتری ۵/۷۵ گرم لجن هضم شده ایستگاه مون پیله(۲۵/۰۹٪ خشک) در حجم ۱۲۰ میلی لیتر اب دوبار تقطیر توسط سود یک مولار.

(کنار دریاچه انسی) که فقط ۴۰ کیلومتر با آن فاصله دارد δ میلی مول بر کیلوگرم خشک تعیین شدند (جدول δ). غلظت یون مس در رسوب هضم شده ایستگاه تصفیه آب و پساب شهر مون پلیه δ میلی مول بر کیلوگرم تعیین شد. پس از تثبیت مون پلیه مول بر کیلوگرم تعیین شد. پس از تثبیت تصفیه آب و پساب شهر مون پلیه فرانسه در حجم δ 0 میلی لیتری (δ 0 بیاب شهر مون پلیه فرانسه در حجم δ 1 میلی مول بر گرم و غلظت یون مس در رسوب هضمشده δ 1 میلی مول بر گرم و غلظت یون مس در فاز آبی δ 1 میلی گرم بر لیتر با خطای نسبی و غلظت یون مس در فاز آبی δ 1 میلی گرم بر لیتر با خطای نسبی δ 2 با رسوب هضم شده از ضریب توزیع بالایی برخوردار است. شکل δ 1 نشان می دهد که ظرفیت تبادل کاتیونی هیومیک اسید

موجود در رسوب هضم شده ایستگاه تصفیه مون پیله با روش تیتراسیون پتانسیومتری توسط سود یک مولار برای گروه عاملی کربوکسیل بنزوئیک 1/4 میلی مول بر گرم و برای گروه عاملی فنلی 1/4 میلی مول بر گرم میباشد که به طور کامل با میزان تثبیت 1/4 میلی لیتر محلول ppm یون مس روی 1/4 گرم رسوب هضم شده 1/4 1/4 خشک) در 1/4 1/4 تطبق می کند 1/4 1/4

نتيجهگيري

این روش ساده و کم هزینه برای اندازه گیری فلزهایی که در جیوه حل می شوند به کار می رود. عنصرهای چند ظرفیتی مانند،

همانند پلاروگرافی است. مقدار جریان به چگونگی اجرای الکترولیز بستگی دارد، چون حجم نمونه کم (از T·mL ا، ۲۱ سطح اندک الکترود کربن شیشه ای متناسب می باشد. در نتیجه می توان از زمانهای الکترولیز کوتاه تری استفاده نمود تا حساسیت روش همچنان حفظ شود. مهم ترین برتری های این روش تجهیزات ساده، کم هزینه و کار کردن آسان با آن می باشد. از اشکال های آن نسبت به روش جذب اتمی، هوازدایی است که زمان اندازه گیری طولانی می شود. این روش برای بررسی تعادل های یون های فلزی در آبها، خاکها و رسوبهای تصفیه شده زیستی استفاده می شود زیرا مقدارهای یون های فلزی واسطه و سنگین در نمونه های طبیعی در حد آثار می باشد [۱۵ و ۸ و ۷].

تاریخ دریافت : ۱۳۹۱٬۴٫۲۱ ؛ تاریخ پذیرش : ۱۳۹۲/۶٫۴

جدول $^+$ +/ $^+$ رسوب معدنی شده حاصل از ۵ گرم رسوب هضم شده ($^+$ ۲۰/۱۲۵) ایستگاه تصفیه خانه شهر انسی فرانسه ($^+$ ۲۰/۱۲۵) توسط $^+$ وسط $^+$ ۴۰۰ به توسط و شده ($^+$

يون فلزى	غلظت در رسوب معدنی نسبت به مواد خشک (mmol/kg)
Cu ^{+۲}	4/٢
Cd ^{+۲}	1
Pb ^{+Y}	۲/۴
Zn ^{+۲}	۵

برای جلوگیری از اشباع شدن لایه جیوه یا تداخل از روش تشکیل برای جلوگیری از اشباع شدن لایه جیوه یا تداخل از روش تشکیل ترکیبهای بین فلزی باید پیش الکترولیز مقدماتی ضعیف تری را نسبت به ولتامتری خطی انجام داد. تکرارپذیری این روش برای غلظتهای خیلی کم بسیار مناسب می باشد. نقش انتخابی آن غلظتهای خیلی کم بسیار مناسب می باشد. نقش انتخابی آن

مراجع

[1] Masschelein W.J., Genot J., La Boue en that Que Facteur de Concetration et de Fixation Des Polluants, *Trib Cebedeau*, **34** (450), p. 245 (1981).

[۲] علیپور تراب، شیرین؛ حذف کادمیوم از پسابهای کشاورزی با استفاده از باگاس نیشکر، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲) **۲۹**، ص. ۹۹ (۱۳۸۹)

- [3] Bard A.J., Faulkner L.R., "Electrochemical Methods Fundamentals and Applications", 2nd ed., John and Sons Inc,ch.11, pp. 458-464(1991) .
- [4] Jagner D., Graneli A., Potentiometric Strpping Analysis, Anal. Chim. Acta, 83, p.19 (1976).
- [5] Estela J.M., Tomas C., Cladera A., Cerda V., Potentiometric Stripping Analysis: A Review, *Critical Review in Analytical Chemistry*, **25**(2), p. 91 (1995).
- [6] Jagner D., Aren K., Potentiometric Strpping Analysis for Zinc, Cadmium, Lead and Cooper in Sea Water, *Analytica chimica Acta*, **107**, p. 29 (1979).
- [7] Jagner D., Computerised Flow Potentiometric Strpping Analysis, *Trends in Anal Chem.*, **2** (3), p. 53 (1983).
- [8] Rumeau M., "Dosage Des Metaux Lourds Dans Les Boues D'epuration Par Chronopotentionmetrie", Congres Barcolne (1981).
- [9] Bouzanne M., Dosage de Micropollants Mineraux Des Eau (Cu,Pb,Cd,Zn) Par Voltamperometrie de Redissolution Anodique Impulsionnele Electrode Tournante a Film de Mercure, *Analusis*, **9**(10), p. 461 (1981).
- [10] Hocevar Samo. B., wang J., Deo R.P., Ogorevc B., Potentiometric Strpping Analysis at Bismuth-Film Electrode, *Electroanalysis*, **14**(2) ,p. 112 (2002).

علمی ــ پژوهشی

- [11] Kappes Thomas., Hauser Peter. C., Potentiometric Detection of Alkali, *Anal. Chem*, **70**, p.482 (1982).
- [12] Moller U., Acquired Experiences from Suldge Treatment, *Trib Cebedeau*, **34** (451), p. 241 (1981) .
- [13] Sardachti A., Aptitude A.L, Echange D., "Ions Des Boues des Stations d'epuration, These de 3eme Cycle", Grenoble, France (1984).
- [14] Wang J., "Stripping Analysis Principles", VCH Pubishers Deerfield Beach. F **34**, pp. 291-309(1985).
- [15]Sardashti A., Mohammadian.moghadam S., Determination of Cationic Exchange Capacity of Extracted Humic acid from Naharkhoran Forest Gorgan's Soil for the pb⁺²,Cd⁺² and Ni⁺² by Using Batch Method, *Journal of Irannain Chemical Society*, **26**(3), p. 9 (2007).