

اندازه‌گیری 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 آلاینده‌ها در پساب‌ها یافت می‌شوند، بنابراین نباید بدون پالایش به چرخه طبیعت بازگردانده شوند. پس از پالایش، رسوب‌های هضم شده‌ای به دست می‌آید که دارای مواد آلی مانند هیومیک اسید و فولویک اسید و مواد معدنی مانند یون‌های فلزهای سنگین می‌باشند. شستشوی این رسوب‌ها با هیدروکلریک اسید ۲ مولار باعث حذف فولویک اسید و یون‌های فلزهای سنگین می‌شود. یون‌های فلزهای سنگین با روش عاری‌سازی پتانسیومتری شناسایی و تعیین مقدار می‌شوند. در این پژوهش رسوب‌های هضم شده ایستگاه‌های تصفیه و آب آشامیدنی شهرهای اکس لبن، انسی، مون پیله، شامبری فرانسه مورد تجزیه قرار گرفتند. مقدارهای یون‌های فلزهای سنگین با حساسیت بالا و دقت خوب توسط این روش اندازه‌گیری شدند. حد تشخیص مس در زمان بهینه الکترولیز (۳۲ دقیقه) $10^{-1} \times 3/2$ مولار تعیین شد. مقدار مس در رسوب هضم شده ایستگاه تصفیه شهر مون پیله ۵/۲ میلی مول بر کیلوگرم خشک و مقدار آن در آب آشامیدنی این شهر ۲/۸۲ ppb 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 نمونه‌برداری در یک منطقه قرار دارند ولی خیلی متفاوتند.

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

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

مقدمه

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 آبی 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 اندازه‌گیری دقیق می‌باشد.

روش عاری‌سازی پتانسیومتری در جریان صفر با انحلال کاتدی، روش حساسی است که در مقایسه با روش‌هایی که تا حدودی از نظر نظری با آن شباهت دارند متفاوت می‌باشد. اساس روش

رسوب‌هایی که از پساب‌های شهری و روستایی صنعتی 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 به طوری که C/N در بازه ۱۰ می‌باشد. با کنترل مقدار فلزهای سنگین در این رسوب‌ها، می‌توان از آنها به عنوان کود در کشاورزی استفاده کرد [۱].

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: sardashti@chem.usb.ac.ir

علمی - پژوهشی

به همراه جیوه معلق رفع می‌شود. زیرا هم دامنه آندی و هم دامنه کاتدی آن گسترش می‌یابد. اکسایش فلز توسط H^+ موجود در محلول صورت می‌گیرد بدین ترتیب زمان انحلال کاتدی که متناسب با غلظت آنالیت است اندازه‌گیری می‌شود [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 نمونه‌های بیش از ده تصفیه خانه آب و پساب دیگر فرانسه با روش جذب اتمی شعله‌ای مقدار مس به‌طور متوسط $4/83$ میلی مول بر کیلوگرم گزارش شده است، دقت خوب این روش در اندازه‌گیری مقدار کم را نشان می‌دهد [۸]. روش حساس عاری‌سازی پتانسیومتری برای اندازه‌گیری فلزهای در حد آثار می‌باشد. حساسیت چشمگیر آن بر اجرای یک مرحله پیش تغلیظ مؤثر با یک شیوه اندازه‌گیری پیشرفته استوار است، که نسبت جواب به زمینه بالا می‌باشد. غلظت‌هایی در حدود 10^{-9} مولار با به‌کارگیری سامانه دستگاهی به نسبت کم هزینه اندازه‌گیری می‌کند.

بخش تجربی

مواد

هیدروکلریک اسید- استیک گلاسیال اسید - $HgCl_2$ - نیترات سرب، مس، روی و کادمیوم از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

دستگاه‌ها

pH متر تکوسل

TiTRA LAB TaCussel TiM 800

دستگاه پیمایش یونی

ISS820 Ion Scanning System

ساخت شرکت رادیومتر کپنهاگ- الکتروود کربن شیشه-

الکتروود کالومل- الکتروود پلاتین- سل الکتروشیمیایی

نمونه آزمایشگاهی

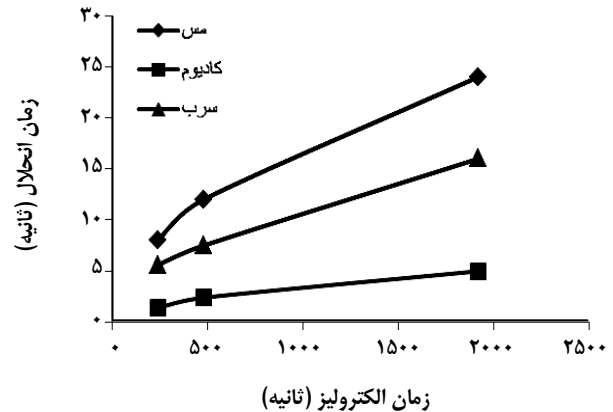
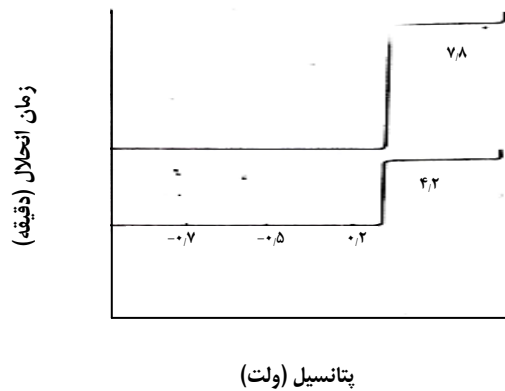
رسوب‌هایی که پس از تصفیه زیستی از قسمت هضم کننده ایستگاه تصفیه آب و پساب خارج می‌شوند رسوب هضم شده نامیده می‌شود که بیشتر از مواد آلی و به صورت فولویک اسید و هیومیک اسید تشکیل شده‌اند. یون‌های فلزی مانند مس از راه‌های گوناگون مانند ضایعات کارخانه‌های ساخت سیم مسی و صنایع آب فلزکاری و سایر صنایع وارد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

بر مبنای تغلیظ یون فلزی که مقدار آن خیلی کم است توسط یک کاهنده پتانسیواستاتیک بر روی الکتروود کار (کربن شیشه‌ای) می‌باشد. پتانسیلی که انحلال در آن صورت می‌گیرد برای هر یون فلزی اختصاصی است، یک جهش پتانسیل، پایان انحلال را برای آن یون فلزی نشان می‌دهد [۵ - ۳]. در سال ۱۹۷۶ میلادی جاگنر و گرانی روش عاری‌سازی را برای تشخیص و تعیین فلزهای سنگین معرفی کردند که بر پایه راسب شدن و اکسایش یون‌های فلزی روی سطح الکتروود جیوه استوار می‌باشد [۶]. در سال ۱۹۷۹ میلادی جاگنر و ارن مقاله‌ای را با عنوان "عاری‌سازی پتانسیومتری یون‌های فلزهای سنگین (روی، کادمیوم، سرب، مس) در آب دریا" به‌چاپ رسانند [۸، ۷].

در سال ۱۹۸۰ میلادی، بوزان برای تعیین مقدار کم آلوده کننده‌های Cu, Pb, Cd, Zn در آب روش ولتامتری عاری‌سازی آندی را با استفاده از پالس دیفرانسیلی که الکتروود کار آن، الکتروود چرخان فیلم جیوه بود معرفی کرد. در این روش اندازه‌گیری همزمان آلوده‌کننده‌ها در مکان‌های گوناگون به‌صورت یک آزمایشگاه سیار مورد استفاده قرار می‌گرفت، زیرا ۳ تا ۴ عنصر را با مقدارهای در حد نانوگرم پس از ۱۵ دقیقه الکتروولیز با غلظت‌های بالایی از عنصر با دقت (cv) ۲٪ الی ۱٪ به‌طور متوالی اندازه‌گیری می‌کرد [۹].

در سال ۲۰۰۱ میلادی، روش عاری‌سازی پتانسیومتری در جریان ثابت، برای اندازه‌گیری یون‌های فلزهای سنگین با استفاده از لایه نازک بیسموت سه ظرفیتی روی سطح الکتروود کربن شیشه‌ای توسط هوکاور و وانگ معرفی شد، که در آن فلزهای سنگین شناسایی و در حد آثار اندازه‌گیری می‌شدند. حد تشخیص برای یون‌های کادمیوم و سرب به ترتیب $0/2 \mu g/L$ و $0/8 \mu g/L$ گزارش شد. در زمان‌های کوتاه، رسوبگیری کادمیوم با RSD ۱/۵٪ و رسوبگیری سرب با RSD ۲/۵٪ انجام شده است. قدرت جداسازی پیک‌های بالا و از تکرارپذیری خوبی برخوردار بود [۱۰].

تفاوت روش عاری‌سازی پتانسیومتری در جریان صفر با روش پتانسیومتری با اعمال جریان ثابت این است که یک پخش غیر پایای انتقال مواد را به سطح الکتروود انجام می‌دهد. درحالی که روش عاری‌سازی پتانسیومتری، یک پتانسیومتری در پتانسیل کاتد با جریان صفر می‌باشد و انتقال مواد توسط یک پخش پایا به سطح الکتروود صورت می‌گیرد. مقایسه روش عاری‌سازی پتانسیومتری با روش بوزان این است که نواقص مربوط به الکتروود قطره جیوه و الکتروود جامد با استفاده از یک الکتروود ساکن و غیر متحرک



شکل ۲- تغییر زمان انحلال کاتدی Cu^{+2} نسبت به پتانسیل در زمان الکترولیز ۳۲ دقیقه (۲ mL) رسوب معدنی شده حاصل از مخلوط ۵ گرم رسوب هضم شده ایستگاه شهر مون پیله (۲۳/۵۴٪) به اضافه Cu^{+2} (۱۰۰۰ ppm) (۳۰ ml با $\text{pH}=6/75$) ($\text{pH}=1$) توسط ppm Hg^{+2} ۰.۴۰۰.

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 می‌شود. انحلال کاتدی توسط هیدروکلریک اسید که به عنوان الکترولیت حامل نیز محسوب می‌شود، شروع می‌شود. پس از حل شدن کامل فلز ملغمه شده، رسم کرونیپتانسیوگرام توسط دستگاه ثبت کننده آغاز شد. مقدار یون فلزی در نمونه با روش استاندارد افزایشی از روی نمودار $t=f(C)$ تعیین می‌شود [۱۴].

نتیجه‌ها و بحث

در این پژوهش یون‌های فلزی Cu^{+2} ، Zn^{+2} ، Pb^{+2} ، Cd^{+2} در نمونه‌های طبیعی متعلق به تصفیه خانه‌های شهرهای شامبری، اکس لبن، انسی و مون پیلیه فرانسه مورد بررسی قرار گرفتند. ابتدا شرایط بهینه اندازه‌گیری مانند زمان انحلال و سرعت ثبت تعیین شدند. شکل ۱ تعیین زمان بهینه الکترولیز را نشان می‌دهد که زمان بهینه الکترولیز ۳۲ دقیقه با خطای کمتری تعیین شده است. شکل ۲ اندازه‌گیری زمان انحلال کاتدی و شکل ۳ تعیین غلظت یون مورد نظر را با توجه به زمان انحلال کاتدی را نشان می‌دهند. مقدار مس در آب دریاچه بورشه ۷/۱۵ میکروگرم بر لیتر و در آب آشامیدنی شهر مون پیله ۲/۸۲ میکروگرم بر لیتر تعیین شدند (جدول‌های ۱و۲). غلظت یون روی در رسوب هضم شده ایستگاه تصفیه آب و پساب شهر شامبری ۳ میلی مول بر کیلوگرم خشک و در رسوب هضم شده ایستگاه تصفیه آب و پساب شهر انسی

شکل ۱- تغییرهای زمان انحلال کاتدی (ts) نسبت به زمان الکترولیز (te) برای ۲۰ mL آب دریاچه اکس لبن ($\text{pH}=1$) توسط ppm Hg^{+2} ۴ در شرایط بهینه ($E_{\text{ap1}}=-1.1\text{V}$, $V_{\text{enrg}}=30\text{ Cm/min}$ و $\text{Sensivity}=0.6\text{V}$).

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 معدنی شدن رسوب هضم شده ایستگاه تصفیه

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 به مدت 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 هیدروکلریک 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

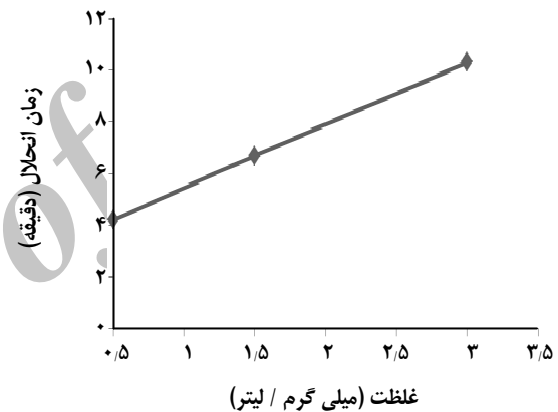
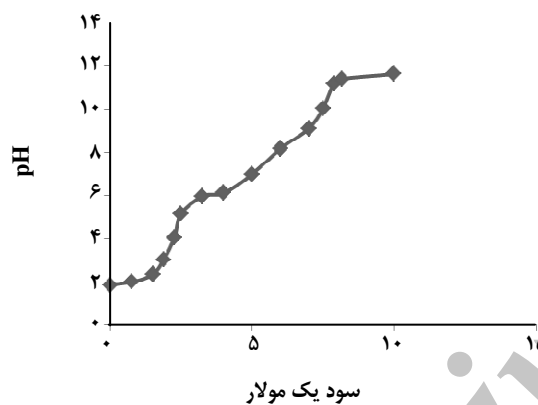
به ۲۰ mL محلول بافری دارای یون فلزی، ۰/۲ میلی‌لیتر محلول HgCl_2 ۴۰۰ ppm افزوده شد. محلول توسط گاز آرگون از هوا عاری شد پتانسیل ۱/۱- ولت را به سلول الکترو لیز تحمیل شد و زمان الکترولیز ۳۲ دقیقه تنظیم شد. الکتروود کار، کربن شیشه‌ای با سطح 8 mm^2 به همراه جیوه معلق و الکتروود مرجع کالومل اشباع بودند و از الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی استفاده شد.

جدول ۱- اندازه گیری یون های فلزهای سنگین در آب دریاچه بورشه (شهر ساحلی اکس لبن)، $\text{pH} = 1$ توسط $\text{ppmHg}^{+2} 4$ در شرایط بهینه (پتانسیل تحمیلی = $1/1$ ولت، زمان الکترولیز = ۳۲ دقیقه، سرعت ثبت = ۱ سانتیمتر بر دقیقه، حساسیت $0/6$ ولت).

غلظت (ppb)	زمان انحلال (ثانیه)	یون فلزی
۷/۱۵	۲۴	Cu^{+2}
۲/۳۳	۶	Cd^{+2}
۳/۶۷	۸	Pb^{+2}

جدول ۲- اندازه گیری یون های فلزهای سنگین در آب آشامیدنی (شهر مون پیله)، $\text{pH} = 1$ توسط $\text{ppmHg}^{+2} 4$ در شرایط بهینه (پتانسیل تحمیلی = $1/1$ ولت، زمان الکترولیز = ۳۲ دقیقه، سرعت ثبت = ۱ سانتیمتر بر دقیقه، حساسیت $0/6$ ولت).

غلظت (ppb)	زمان انحلال (ثانیه)	یون فلزی
۲/۸۲	۱۲	Cu^{+2}
۱/۶۵	۵	Pb^{+2}



شکل ۴- تیتراسیون پتانسیومتری $5/75$ گرم لجن هضم شده ایستگاه مون پیله (۹۰٪ خشک) در حجم 120 میلی لیتر آب دوبار تقطیر توسط سود یک مولار.

موجود در رسوب هضم شده ایستگاه تصفیه مون پیله با روش تیتراسیون پتانسیومتری توسط سود یک مولار برای گروه عاملی کربوکسیل بنزوئیک $1/73$ میلی مول بر گرم و برای گروه عاملی فنلی $2/43$ میلی مول بر گرم می باشد که به طور کامل با میزان تثبیت 80 میلی لیتر محلول 1000 ppm یون مس روی 5 گرم رسوب هضم شده (۵۴٪ خشک) در $\text{pH} = 6/75$ تطبق می کند [۱۵، ۱۳].

نتیجه گیری

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

شکل ۳- 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 پیله (تفسیر شکل ۲).

(کنار دریاچه انسی) که فقط 40 کیلومتر با آن فاصله دارد 5 میلی مول بر کیلوگرم خشک تعیین شدند (جدول ۳). غلظت یون مس در رسوب هضم شده ایستگاه تصفیه آب و پساب شهر مون پیله $5/2$ میلی مول بر کیلوگرم تعیین شد. پس از تثبیت 50 ppm Cu^{+2} 5 ml روی 5 گرم رسوب تازه 16 ٪ مواد خشک ایستگاه تصفیه آب و پساب شهر مون پیله فرانسه در حجم 250 میلی لیتری ($\text{pH} = 6/75$)، غلظت یون مس در رسوب هضم شده $1/69$ میلی مول بر گرم و غلظت یون مس در فاز آبی $0/1$ میلی گرم بر لیتر با خطای نسبی $0/25$ ٪ تعیین شدند. بنابراین واکنش تبادل یونی مس با رسوب هضم شده از ضریب توزیع بالایی برخوردار است. شکل ۴ نشان می دهد که ظرفیت تبادل کاتیونی هیومیک اسید

همانند پلاروگرافی است. مقدار جریان به چگونگی اجرای الکترولیز بستگی دارد، چون حجم نمونه کم (از ۱ mL تا ۲۰ mL) با سطح اندک الکتروود کربن شیشه‌ای متناسب می‌باشد. در نتیجه می‌توان از زمان‌های الکترولیز کوتاه‌تری استفاده نمود تا حساسیت روش همچنان حفظ شود. مهم‌ترین برتری‌های این روش تجهیزات ساده، کم هزینه و کار کردن آسان با آن می‌باشد. از اشکال‌های آن نسبت به روش جذب اتمی، هوازادایی است که زمان اندازه‌گیری طولانی می‌شود. این روش برای بررسی تعادل‌های یون‌های فلزی در آب‌ها، خاک‌ها و رسوب‌های تصفیه شده زیستی استفاده می‌شود زیرا مقادیر کم یون‌های فلزی واسطه و سنگین در نمونه‌های طبیعی در حد آثار می‌باشد [۷ و ۸].

جدول ۳- ۰/۲ mL رسوب معدنی شده حاصل از ۵ گرم رسوب هضم شده (۲۰/۱۲۵٪) ایستگاه تصفیه خانه شهر انسی فرانسه (pH=۱) توسط 400 ppm Hg^{+2}

یون فلزی	غلظت در رسوب معدنی نسبت به مواد خشک (mmol/kg)
Cu^{+2}	۴/۲
Cd^{+2}	۱
Pb^{+2}	۲/۴
Zn^{+2}	۵

Fe^{+3} یا u^{+5} که نمی‌توانند خوب ملغمه شوند، زیاد حساس نمی‌باشد. برای جلوگیری از اشباع شدن لایه جیوه یا تداخل از روش تشکیل ترکیب‌های بین فلزی باید پیش الکترولیز مقدماتی ضعیف تری را نسبت به ولتاژتری خطی انجام داد. تکرارپذیری این روش برای غلظت‌های خیلی کم بسیار مناسب می‌باشد. نقش انتخابی آن

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

مراجع

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

- [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] Sardashti A., Aptitude A.L, Echange D., "Ions Des Boues des Stations d'épuration, These de 3eme Cycle", Grenoble, France (1984).
- [14] Wang J., "Stripping Analysis Principles", VCH Publishers 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).

Archive of SID