یادداشت فنی

بررسی اثر مداخله‌ای پرسولفات پتاسیم و پراکسید هیدروژن در میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی

عباس رضایی[۱] محمدتقی قانعیان[۲] سیدجمال‌الدین هاشمیان[۳]
غلامرضا موسوی[۴] قادر غنی‌زاده[۲]

(دریافت ۸۶/۱۰/۱ پذیرش ۸۷/۲/۱)

چکیده

در این تحقیق، اثر مداخله‌ای پرسولفات پتاسیم و پراکسید هیدروژن در آزمایش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) در حضور رنگ راکتیو آبی ۱۹ بررسی شد. آزمایش COD به طور گسترده برای تخمین میزان مواد آلی کربنه موجود در آب و فاضلاب استفاده می‌شود. این آزمایش می‌تواند تحت تأثیر عوامل مداخله‌گر معدنی نظیر کلراید، نیتریت، یون آهن ۲ ظرفیتی و سولفید قرار گیرد. مزاحمت کلراید و نیتریت به ترتیب به وسیله سولفات جیوه و اسید سولفامیک پیشگیری می‌شود. تا به حال به اثر مداخله‌ای پرسولفات و پراکسید هیدروژن در منابع استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب اشاره‌ای نشده است. نتایج این مطالعه نشان داد که نمونه‌های فاقد مواد آلی در حضور غلظتهای متفاوت پرسولفات پتاسیم و پراکسید هیدروژن دارای مقادیر مختلفی از COD هستند. بنابراین توصیه می‌شود تا به اثر مداخله‌ای پرسولفات پتاسیم و پراکسید هیدروژن در آزمایش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی توجه گردد.

واژه‌های کلیدی: اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، مواد مداخله کننده، پرسولفات پتاسیم، پراکسید هیدروژن، رنگ راکتیو آبی ۱۹.

Interference of Potassium Persulphate and Hydrogen Peroxide in the COD Test

Abbas Rezaeei[1] *Mohammad Taghi Ghaneian[1]* *Seyed Jamaleddin Hashemian[2]*
Gholamreza Mousavi[1] *Ghader Ghanizadeh[1]*

(Received Dec. 21, 2007 Accepted Apr. 20, 2008)

Abstract

In this research, potassium persulphate and hydrogen peroxide were investigated for their interference in the chemical oxygen demand (COD) test in the presence of reactive blue 19 dye. The chemical oxygen demand (COD) test is widely used for the estimation of the organic carbon content of water and wastewater. The test is prone to disturbance by such inorganic substances as nitrite, chloride, ferrous ion, and sulfide. The interference of chloride and nitrite may be prevented by adding mercuric sulfate and sulphamic acid, respectively. However, the interferences of persulphate and hydrogen peroxide are not mentioned in references. This research was carried out to show how persulphate and hydrogen peroxide interfere with the COD analysis. Results showed that samples containing various concentration of $K_2S_2O_8$ and with no organic substances H_2O_2 had different COD values. It is recommended that the interference of persulphate and hydrogen peroxide should be noticed when running the chemical oxygen demand tests.

Keywords: Chemical Oxygen Demand, Interfering Substances, Potassium Persulphate, Hydrogen Peroxide, Reactive blue 19 dye.

۱- دانشیار گروه بهداشت محیط ، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، rezaee@modaress.ac.ir
۲- دانشجوی دکترای گروه بهداشت محیط، دانشگاه تربیت مدرس
۳-دانشیار مؤسسه تحقیقات آب و انرژی، دانشگاه صنعتی شریف
۴- استادیار گروه بهداشت محیط، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس

1. Assoc. Prof. of Environmental Health, School of Medical of Scienc Tarbiat Modares University, rezaee@modaress.ac.ir
2. Ph.D. Student of Environmental Health, Tarbiat Modares University
3. Assist. Prof. of Institute of Water and Energy, Sharif University of Technology
4. Assist. Prof. of Environmental Health, School of Medical of Scienc Tarbiat Modares University

Archive of SID
www.SID.ir

۱- مقدمه

میزان مواد آلی موجود در نمونه‌های آب و فاضلاب با روشهای متعددی نظیر سنجش میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی قابل اندازه‌گیری است. اکسیژن مورد نیاز شیمیایی براساس مقدار معینی از اکسیدکنندهٔ دی‌کرومات $Cr_2O_7^{2-}$ (E°=۱/۳۳V) که با نمونه وارد واکنش شده و مواد اکسید شدنی را تحت تأثیر قرار می‌دهد، تعریف می‌گردد. این اکسیداسیون توسط دی‌کرومات، در حضور اسید سولفوریک انجام می‌شود. در اغلب مواقع ترکیبات آلی موجود در نمونه اکسید شده و یون دی‌کرومات به یون کرومیک(Cr^{3+}) احیا می‌گردد.

انجام آزمایش COD هنگامی مطرح می‌شود که به تعیین آلاینده‌های آلی فاضلاب و آبهای طبیعی نیاز داشته باشیم. در طی این آزمایش اکسیداسیون اغلب ترکیبات آلی در حد ۹۵ تا ۱۰۰ درصد مقدار تئوری می‌باشد. عوامل مختلفی به عنوان مداخله‌گر بر آزمایشCOD تأثیر می‌گذارند. برای مثال برخی از عوامل معدنی نظیر یون کلراید، بروماید، یداید، آهن دو ظرفیتی، سولفاید و منگنز در طی آزمایش COD اکسید شده و منجر به بروز خطا در نتایج آزمایش COD می‌شوند [۱-۴]. برخی از ترکیبات نظیر پیریدین و ترکیبات وابسته به آن نیز در برابر اکسیداسیون مقاومت نشان می‌دهند و ترکیبات آلی فرّار می‌توانند به طور نسبی براساس میزان تماسشان با اکسیدکننده، واکنش دهند. ترکیبات زنجیری آلیفاتیک در حضور کاتالیست سولفات نقره مورد اکسیداسیون مؤثر قرار می‌گیرند [۱].

مطالعات مختلفی در زمینه حذف رنگ با استفاده از فرآیندهای پراکسید هیدروژن/پرتو ماوراء بنفش و پرتو ماوراء بنفش/ دی اکسید تیتانیوم (توأم با پرسولفات و پراکسیدهیدروژن)صورت گرفته است، با این حال اثر مداخله‌ای پرسولفات و پراکسیدهیدروژن در ایجاد COD کاذب مثبت از جمله مسائل مهمی است که گزارش نشده است. در این مطالعه، اثر مداخله‌ای پرسولفات پتاسیم و پراکسیدهیدروژن بر روی میزان COD نمونه‌های سنتتیک مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روشها

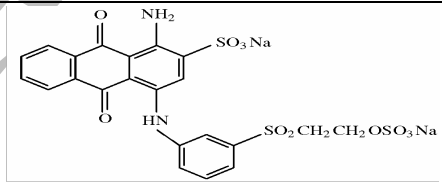
این تحقیق، یک مطالعه توصیفی- تحلیلی بوده که در آن فاضلاب مصنوعی از طریق حل نمودن پودر رنگ راکتیو آبی ۱۹ (ساخت شرکت دای استار آلمان) در آب مقطر تهیه شد. مشخصات رنگ مورد استفاده در جدول ۱ ارائه شده است [۵ و۶]. در این تحقیق، جهت بررسی تأثیر پرسولفات پتاسیم و پراکسید هیدروژن در میزان COD، محلولهای ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی مول در لیتر پرسولفات پتاسیم و محلول ۱۰ میلی مول در لیتر پراکسیدهیدروژن در آب مقطر و همچنین محلول ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر رنگ به صورت مجزا و توأم با ۵ میلی مول در لیتر پرسولفات پتاسیم تهیه و با استفاده از روش تقطیر برگشتی (بر مبنای روش ارائه شده در استاندارد متد) میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی محلول اندازه‌گیری شد [۱]. کلیه آزمایش‌ها به صورت سه بار تکرار انجام شد و مقادیر میانگین پارامترها به صورت نمودار ارائه شده است. مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق، محصول شرکت مرک[1] بود و برای تهیه محلولهای مورد نیاز از آب مقطر با میزان هدایت الکتریکی کمتر از ۳ میکروموس بر سانتی متر استفاده شد.

۳- نتایج

یون پرسولفات با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۰۱ ولت و پراکسید هیدروژن با پتانسیل اکسیداسیون ۱/۷۷ ولت، در حضور پرتو ماوراء بنفش قادر به معدنی ساختن ترکیبات آلی موجود در

[1] Merck

جدول ۱- مشخصات رنگ راکتیو آبی ۱۹

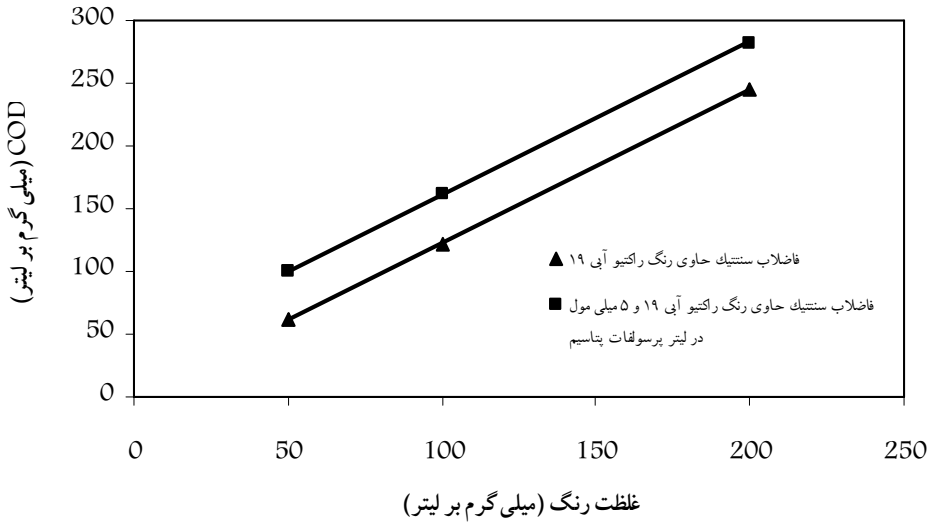
ساختار شیمیایی	
نام تجاری	رمازول برلیانت بلوR
نام علمی	راکتیو آبی ۱۹
فرمول شیمیایی	$C_{22}H_{16}O_{11}N_2S_3Na_2$
طول موج حداکثر جذب	۵۹۲nm

Archive of SID
www.SID.ir

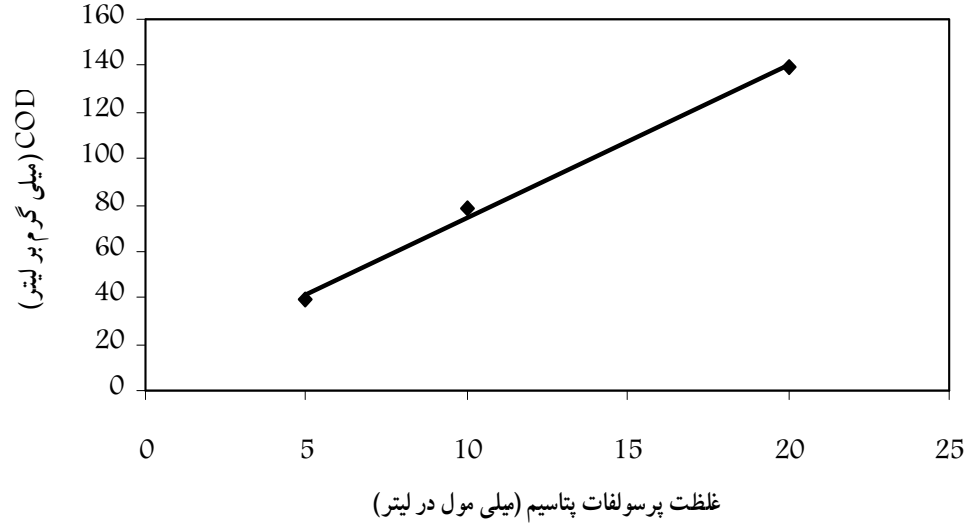
فاضلاب می‌باشند[۷ و ۸]. علی رغم قدرت اکسیدکنندگی این دو ترکیب، در طی مطالعات حذف رنگ نتایجی مبنی بر مقادیر COD بیش از میزان واقعی و احیا شدن دی کرومات توسط این دو عامل مشاهده شد. لذا به منظور بررسی نقش پرسولفات در ایجاد COD کاذب، میزان COD غلظتهای ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر رنگ مورد نظر به صورت مجزا و توأم با غلظت ۵ میلی مول در لیتر پرسولفات پتاسیم اندازه‌گیری شد (شکل ۱).

در طی آزمون COD تغییر رنگ قابل توجهی در مخلوط نمونه، دی کرومات و اسید مشاهده نشد. برخلاف نمونه‌های حاوی پرسولفات، در نمونه‌های حاوی پراکسید هیدروژن ، به منظور اندازه‌گیری COD، بلافاصله با افزودن دی کرومات پتاسیم رنگ محتویات بالن تقطیر COD سبز شد و با اضافه کردن اسید مجدداً رنگ به زرد مایل به نارنجی تغییر کرد. میزان COD محلول رنگ برای زمان واکنش ۵ دقیقه در حضور پرسولفات پتاسیم (۵ میلی مول در لیتر) حدود ۳۸/۸ میلی‌گرم بر لیتر بیشتر از COD فاضلاب سنتتیک خام است (شکل ۱).

به منظور بررسی تأثیر غلظتهای مختلف پرسولفات بر میزان COD، محلولهای ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی مول در لیتر پرسولفات پتاسیم در آب مقطر تهیه و میزان COD محلول اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت پرسولفات میزان COD کاذب ناشی از آن نیز افزایش می‌یابد (شکل ۲). به منظور بررسی تأثیر زمان ماند بر میزان COD کاذب، محلول ۱۰ میلی مول در لیتر پراکسیدهیدروژن و پرسولفات پتاسیم در آب مقطر تهیه و در زمانهای ماند ۵ و ۶۰ دقیقه، میزان COD محلول اندازه‌گیری شد. بر

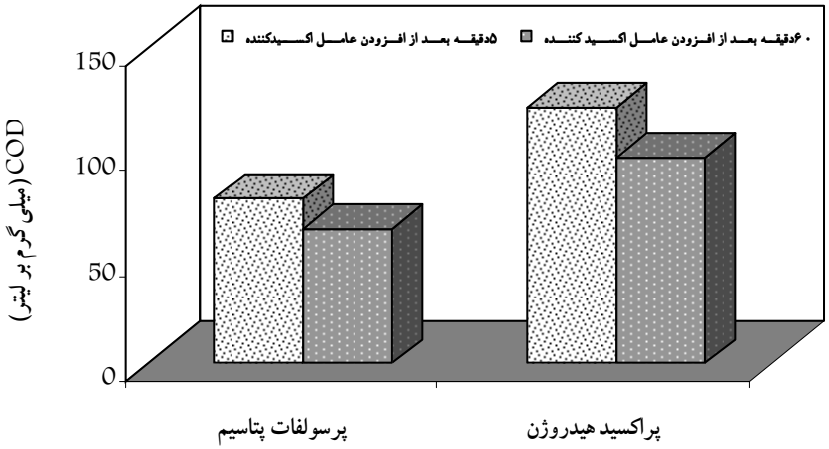


شکل ۱- تأثیر پرسولفات پتاسیم در ایجاد COD کاذب مثبت



شکل ۲- تأثیر غلظت پرسولفات بر میزان COD

www.SID.ir



شکل ۳-تأثیر زمان ماند بر میزان COD کاذب ناشی از پرسولفات و پراکسیدهیدروژن

این اساس با گذشت زمان و کاهش میزان پرسولفات و پراکسید هیدروژن فعال در محیط واکنش، میزان COD کاذب ناشی از آنها نیز کاهش می‌یابد (شکل ۳). نتایج نشان داد محلول ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی مول در لیتر پرسولفات پتاسیم در آب مقطر به ترتیب ۳۸/۸۳، ۷۸/۵۶ و ۱۳۹/۲ میلی‌گرم بر لیتر COD کاذب ایجاد کرده، از طرفی محلول ۱۰ میلی مول در لیتر پراکسید هیدروژن ۱۲۱/۳۵ میلی‌گرم بر لیتر COD کاذب مثبت ایجاد کرد. بر این اساس حضور مقادیر مازاد و فعال پراکسید هیدروژن و پرسولفات منجر به ایجاد COD کاذب شده و با گذشت زمان میزان این COD کاهش می‌یابد.

۴- بحث

با توجه به مطالب ارائه شده در منابع استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب و گزارش برخی از محققان، عواملی نظیر یون کلراید، بروماید، یداید، آهن دو ظرفیتی ، سولفاید و منگنز در طی آزمایش COD اکسید شده و منجر به بروز خطای مثبت در نتایج آزمایش COD می‌شوند[۱و۲]. در صورت فیلتراسیون نمونه‌های فاضلاب قبل از آزمایش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، ممکن است مواد آلی موجود در ساختار فیلتر به فاضلاب آزاد شود که منجر به ایجاد مقادیر بیش از میزان واقعی COD می‌گردد [۹]. دی اکسید گوگرد موجود در فاضلاب بعضی از صنایع، از عوامل دیگری است که باعث ایجاد نتایج مثبت کاذب در آزمایش COD می‌شود [۱۰]. علی رغم انجام مطالعات متعدد در زمینه مزاحمت عوامل مختلف در آزمایش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، مزاحمت یون پرسولفات و پراکسید هیدروژن در این آزمایش مورد توجه قرار نگرفته است. لذا در این مطالعه، در راستای اثبات اثر مداخله‌ای پرسولفات پتاسیم و پراکسیدهیدروژن در آزمایش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، با توجه به فرمول رنگ مورد نظر و ارائه رابطه اکسیداسیون آن، میزان اکسیژن مورد نیاز تئوریکی(THOD) رنگ راکتیو آبی ۱۹ محاسبه گردید که رابطه آن در زیر ارائه شده است:

$$C_{22}H_{16}O_{11}N_2S_3Na_2 + 28O_2 \longrightarrow 22CO_2 + 5H_2O + 2NO_3^- + 3SO_4^{=} + 2Na^+ + 6H^+ \quad (۱)$$

با توجه به واکنش فوق هر مول رنگ برای اکسیداسیون کامل به ۲۸ مول اکسیژن نیاز دارد و به عبارتی THOD هر میلی‌گرم رنگ راکتیو آبی ۱۹ ، ۱/۴۳ میلی‌گرم می‌باشد. از طرفی میزان COD فاضلاب سنتتیک حاوی پرسولفات و پراکسیدهیدروژن، حتی از میزان THOD رنگ مورد نظر نیز بیشتر است. پرسولفات و پراکسید هیدروژن دارای دو اتم اکسیژن با ظرفیت (۱-) هستند. از اینرو می‌توانند با تبدیل به اکسیژن (۲-) نقش اکسیدکننده ایفا کنند. به علاوه اکسیژن (۱-) می‌تواند به اکسیژن مولکولی(درجه اکسیداسیون صفر) تبدیل شود، در این صورت نقش احیاکنندگی دارد. واکنشهای کلی احیای دی کرومات در حضور پراکسیدهیدروژن و پرسولفات به صورت زیر ارائه شده است:

$$Cr_2O_7^{-2} + 3H_2O_2 + 8H^+ \longrightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O + 3O_2 \quad (۲)$$

$$Cr_2O_7^{-2} + 3S_2O_8^{-2} + 8H^+ \longrightarrow 2Cr^{+3} + 6HSO_4^- + H_2O + 3O_2 \quad (۳)$$

با توجه به روابط ۲ و ۳، حضور پراکسیدهیدروژن و پرسولفات در آزمایش COD، منجر به احیای دی کرومات شده، میزان دی کرومات باقی مانده کاهش یافته و در نتیجه میزان COD محاسبه شده بیش از مقدار COD ناشی از مواد آلی می‌گردد. نتایج مطالعه حاضر نشان داد که حضور مقادیر اضافی پرسولفات و پراکسید هیدروژن با دی کرومات پتاسیم در آزمایش COD وارد واکنش شده و منجر به ارائه مقادیری بیش از میزان واقعی COD می‌گردد.

Archive of SID

www.SID.ir

۵- نتیجه گیری

با توجه به کاربرد گسترده آزمایش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی به عنوان یکی از مهم ترین پارامترهای سنجش میزان مواد آلی آب و فاضلاب و ارزیابی عملکرد فرایندهای تصفیه، توجه به نقش مقادیر مازاد و فعال پراکسیدهیدروژن و پرسولفات در ایجاد مقادیر اکسیژن مورد نیاز شیمیایی مثبت کاذب، ضروری بوده و لازم است تا در هنگام کاربرد فرایندهای پراکسید هیدروژن/پرتو ماوراء بنفش، پرسولفات/پرتو ماوراء بنفش و یا هر یک از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته که در آن پراکسیدهیدروژن و یا پرسولفات کاربرد دارد، به اثر مداخله‌ای این دو ترکیب در آزمون COD توجه گردد.

۶- مراجع

1- APHA., AWWA., WPCF.(2005). *Standard methods for examination of water and wastewater*, 21st Ed., Washington, D.C.

2- Vaidya, B., Watson, S. W., Coldiron, S. J., and Porter, M. D. (1997). "Reduction of chloride ion interference in chemical oxygen demand (COD) determinations using bismuth-based adsorbents." *Analytica Chimica Acta*, 357, (1-2), 167-175.

3- Belkin, S., Brenner, A., and Abeliovich, A. (1992). "Effect of inorganic constituents on chemical oxygen demand I. Bromides are unneutralizable by mercuric sulfate complexation." *Water Res*., 26 (12), 1577-1581.

4- Belkin, S., Brenner, A., and Abeliovich, A. (1992). "Effect of inorganic constituents on chemical oxygen demand II. Organic carbon to halogen ratios determine halogen interference." *Water Res*., 26 (12), 1582-1588.

5- Kurbus, T., Slokar, Y. M., and Marechal, A. M. (2002). "The study of the effects of the variables on H_2O_2/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II." *Dyes Pigments*, 54, 67-78.

6- Lee, Y. H., and Pavlostathis, S. G. (2004). "Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions." *Water Res*, 38 (7), 1838-1852.

7-Villanueva, S. F., and Martínez, S. S. (2007). "TiO_2-assisted degradation of acid orange 7 textile dye under solar light." *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91, 1492-1495.

8- Aleboyeh, A., Aleboyeh, H., and Moussa, Y. (2003). "Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange." *Dyes Pigments.*, 57, 67-75.

9- Khan, E., and Subramania-Pillai, S. (2007). "Interferences contributed by leaching from filters on measurements of collective organic constituents." *Water Res.,* 41, 1841-1850.

10- Watts, R. J., and Dean Adams, V. (1983). "The elimination of sulfur dioxide interference in the low level chemical oxygen demand analysis." *Water Res.,* 17(6), 715-718.

Archive of SID

www.SID.ir