

اندازه‌گیری میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) آب به روش هضم برگشتی باز

اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (Chemical Oxygen Demand) معیاری برای سنجش اکسیژن هم ارز ترکیبات آلی آب و یا فاضلاب است که بتوانند توسط یک اکسیدکننده قوی تجزیه شوند. شیوه هضم و اکسیداسیون برگشتی با کمک محلول دی کرومات پتاسیم که نسبت به سایر اکسید کننده‌ها ترکیب قویتری می‌باشد بر دیگر روش‌ها برتری داشته و انجام آن ساده‌تر است. با توجه به این که بیشتر ترکیب‌های آلی در اثر جوشاندن با مخلوطی از اسیدهای کرومیک و سولفوریک اکسید می‌شوند، در تعیین COD به روش هضم برگشتی باز، نمونه در محلول اسیدی قوی همراه با مقدار مشخصی دی کرومات پتاسیم هضم برگشتی می‌شود. پس از هضم، باقیمانده دی کرومات پتاسیم احیاء نشده با محلول سولفات آهن آمونیاکی تیتر می‌شود تا مقدار دی کرومات پتاسیم تعیین شود. در پایان میزان مواد آلی اکسید شده بر حسب اکسیژن هم ارز، محاسبه می‌شود. در این روش، بیشتر مواد آلی تا حدود ۹۵ تا ۱۰۰ درصد میزان تئوری اکسید می‌شوند.

ممکن است یون‌های مزاحمی از جمله کلرید، برمید و یدید در نمونه‌ها موجود باشند که در حضور کاتالیست سولفات نقره و سولفات جیوه، کمپلکس تشکیل داده و رسوب می‌کنند. بهتر است نمونه‌ها در ظروف شیشه‌ای جمع‌آوری شوند و در اولین فرصت اندازه‌گیری COD انجام شود. چنانچه زمان نمونه برداری تا آزمایش طولانی باشد، نمونه‌ها بایستی با اسید سولفوریک غلیظ تا pH حدود ۲ یا کمتر اسیدی و تثبیت شوند. نکته: از آنجایی که میزان COD محلول‌های آزمایشی به طور نسبی پایین می‌باشند، بایستی کلیه خطاهای احتمالی از جمله تمیز نبودن ظروف، استاندارد نبودن محلول‌ها و ... به حداقل رسانده می‌شد تا نتایج دقیقتری بدست آید.

محلول‌های مورد نیاز آزمایش COD

۱- محلول استاندارد دی کرومات پتاسیم ۰/۰۴۱۷ مولار

برای تهیه محلول فوق ابتدا مقداری از پودر دی کرومات پتاسیم را در دمای 103°C به مدت ۲ ساعت خشک کرده و ۱۲/۲۵۹ گرم از آن با دقت وزن نموده و سپس به بالن ژوژه انتقال داده و به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رسانده می‌شود.

۲- واکنشگر اسید سولفوریک- سولفات نقره

۵/۵ گرم پودر سولفات نقره به یک کیلوگرم (حدود ۵۵۵ میلی‌لیتر) اسید سولفوریک غلیظ اضافه شده و ۴۸ ساعت به آن فرصت داده می‌شود تا سولفات نقره به طور کامل در اسید حل شود.

۳- محلول تیتروکننده سولفات آهن آمونیاکی (FAS) استاندارد ۰/۲۵ مولار (محلول موهر)

برای تهیه محلول فوق ۹۸ گرم از آهن (II) آمونیوم سولفات ۶ آبه را در مقداری آب مقطر حل شده و سپس ۲۰ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ به آن اضافه می‌شود. پس از سرد شدن محلول فوق در بالن تا ۱۰۰۰ میلی لیتر رقیق می‌شود.

۴- پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) استاندارد

ابتدا نمک پتاسیم هیدروژن فتالات در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد خشک می‌شود. ۰/۴۲۵ گرم از ماده خشک شده در آب مقطر حل و در بالن ۱ لیتری با آب مقطر به حجم رسانده می‌شود. میزان COD تئوری محاسبه شده برای یک میلی لیتر این محلول حدود ۵۰۰ میلی‌گرم در هر لیتر O₂ می‌باشد.

۵- محلول شناساگر فروئین

۱/۴۸۵ گرم از ۱، ۱۰- فنانتروئین تک آبه و ۰/۶۹۵ گرم سولفات آهن ۷ آبه در مقداری آب مقطر حل شده و در بالن تا ۱۰۰ میلی لیتر رقیق می‌شود.

روش انجام آزمایش COD

ابتدا به بالن‌های ۲۵۰ میلی لیتری چند عدد گلوله شیشه‌ای (سنگ جوش) انداخته و بعد با دقت مقدار ml ۵ محلول دی کرومات پتاسیم ۰/۰۴۱۷ مولار ریخته و سپس به ترتیب حدود ۰/۲ گرم سولفات جیوه (جهت حذف یون کلرید احتمالی موجود در نمونه) و ml ۱۰ (در صورت آلوده بودن فاضلاب بایستی رقیق شود) از نمونه آزمایشی به آن می‌افزاییم. سپس به آرامی ml ۱۵ واکنشگر اسید سولفوریک - سولفات نقره به آن اضافه کرده و هم زده می‌شد تا حرارت ایجاد شده باعث بخار شدن محلول نشود.

مراحل ذکر شده برای یک نمونه شاهد (آب مقطر به جای نمونه) نیز انجام می‌شد. در ادامه بالن‌ها را در روی شوف بالن‌ها قرار داده و مبردهای رفلاکس مربوطه وصل شده و جریان آب سرد به داخل مبردها باز می‌شد و سپس سیستم حرارت دهی روشن شده و به مدت ۲ ساعت حرارت داده می‌شد تا مواد آلی به طور

کامل هضم شوند. در پایان این مدت، حدود ۴۰ ml آب مقطر از بالای مبردها برای شستشو اضافه شده و سپس بالن‌ها از مبردها جدا شده و تا رسیدن به دمای محیط خنک می‌شوند. در شکل زیر نمای دستگاه اندازه‌گیری COD در این کار پژوهشی نشان داده شده است.



در ادامه به محلول و نمونه شاهد ۳ تا ۴ قطره شناساگر فروئین افزوده و تا تغییر رنگ از سبز-آبی به قهوه‌ای مایل به قرمز با محلول FAS ۰/۲۵ نرمال بوسیله بورت دیجیتالی تیترومی شود. بورت دیجیتالی مورد استفاده توانایی قرائت حجم به دقت ۰/۰۱ ml را دارا می‌باشد، بنابراین نقطه تشخیص پایان تیتراسیون با حداقل خطا تشخیص داده می‌شود. حجم مصرفی محلول FAS یادداشت و میزان COD با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود.

$$\text{COD (mg/litO}_2\text{)} = \frac{(A - B) \times N \times 8000}{V}$$

در معادله بالا:

A: حجم تیتروکننده FAS مصرفی برای نمونه شاهد (میلی‌لیتر)

B: حجم تیتروکننده FAS مصرفی برای نمونه مورد اندازه‌گیری (میلی‌لیتر)

N: نرمالیتیه محلول FAS

V: حجم نمونه مورد اندازه‌گیری (میلی‌لیتر)

منبع:

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (Method No: 5220)