

جمهوری اسلامی ایران
سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور

دستورالعمل کنترل و خنثی‌سازی آرسنیک، سولفید و سیانید در آزمایشگاه‌های فرآوری

ضابطه شماره ۶۵۱

وزارت صنعت، معدن و تجارت
معاونت امور معادن و صنایع معدنی
دفتر نظارت و بهره‌برداری

www.mimt.gov.ir

سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور

امور نظام فنی و اجرایی

nezamfanni.ir

شماره: ۹۵/۲۴۷۶	بخشنامه به دستگاه‌های اجرایی، مهندسان مشاور و پیمانکاران
تاریخ: ۱۳۹۵/۰۱/۱۱	
موضوع: دستورالعمل کنترل و خنثی‌سازی آرسنیک، سولفید و سیانید در آزمایشگاه‌های فرآوری	
به استناد ماده (۲۳) قانون برنامه و بودجه و مواد (۶) و (۷) آیین‌نامه استانداردهای اجرایی طرح‌های عمرانی- مصوب سال ۱۳۵۲ و در چارچوب نظام فنی و اجرایی کشور (موضوع تصویب‌نامه شماره ۴۲۳۳۹/ت/۳۳۴۹۷هـ- مورخ ۱۳۸۵/۴/۲۰ هیأت محترم وزیران)، به پیوست ضابطه شماره ۶۵۱ امور نظام فنی و اجرایی، با عنوان «دستورالعمل کنترل و خنثی‌سازی آرسنیک، سولفید و سیانید در آزمایشگاه‌های فرآوری» از نوع گروه سوم ابلاغ می‌شود. رعایت مفاد این ضابطه در صورت نداشتن ضوابط بهتر، از تاریخ ۱۳۹۵/۰۷/۰۱ الزامی است. امور نظام فنی و اجرایی این سازمان دریافت‌کننده نظرات و پیشنهادهای اصلاحی در مورد مفاد این ضابطه بوده و اصلاحات لازم را اعلام خواهد کرد.  احمد باقر نوبخت	

اصلاح مدارک فنی

خواننده گرامی:

امور نظام فنی و اجرایی سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور، با استفاده از نظر کارشناسان برجسته مبادرت به تهیه این نشریه نموده و آن را برای استفاده به جامعه مهندسی کشور عرضه نموده است. با وجود تلاش فراوان، این اثر مصون از ایرادهایی نظیر غلط‌های مفهومی، فنی، ابهام، ابهام و اشکالات موضوعی نیست.

از این‌رو، از شما خواننده گرامی صمیمانه تقاضا دارد در صورت مشاهده هرگونه ایراد و اشکال فنی مراتب را به صورت زیر گزارش فرمایید:

- ۱- شماره بند و صفحه موضوع مورد نظر را مشخص کنید.
 - ۲- ایراد مورد نظر را به صورت خلاصه بیان دارید.
 - ۳- در صورت امکان متن اصلاح شده را برای جایگزینی ارسال نمایید.
 - ۴- نشانی خود را برای تماس احتمالی ذکر فرمایید.
- کارشناسان این امور نظرهای دریافتی را به دقت مطالعه نموده و اقدام مقتضی را معمول خواهند داشت. پیشاپیش از همکاری و دقت نظر جنابعالی قدردانی می‌شود.

نشانی برای مکاتبه: تهران، میدان بهارستان، خیابان صفی‌علیشاه، سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور،

امور نظام فنی و اجرایی، مرکز تلفن ۳۳۲۷۱

Email: info@nezamfanni.ir

nezamfanni.ir

پیشگفتار

نظام فنی و اجرایی کشور (مصوبه شماره ۴۲۳۳۹/ت ۳۳۴۹۷ هـ مورخ ۱۳۸۵/۴/۲۰ هیات وزیران) به کارگیری معیارها، استانداردها و ضوابط فنی در مراحل تهیه و اجرای طرح و نیز توجه لازم به هزینه‌های نگهداری و بهره‌برداری در قیمت تمام شده طرح‌ها را مورد تاکید جدی قرار داده است و این امور به استناد ماده ۲۳ قانون برنامه و بودجه و نظام فنی و اجرایی کشور وظیفه تهیه و تدوین ضوابط و معیارهای فنی طرحهای توسعه‌ای کشور را به عهده دارد.

با توجه به تنوع بسیار زیاد کانی‌ها و فرایندهای مختلف فیزیکی و شیمیایی که برای به دست آوردن مواد با ارزش موجود در کانسنگ به کار می‌رود، صنعت فرآوری مواد معدنی یکی از بزرگترین مصرف‌کنندگان مواد شیمیایی است. خنثی سازی و کنترل پسماندهای عملیات فرآوری از مسایل مهم این صنعت است. بیشتر پسماندهای شیمیایی تولید شده شامل اسیدها، بازها، نمک‌های محلول، کلکتورها، بازداشت‌کننده‌ها، کف‌سازها و حلال‌های آلی استخراج‌کننده هستند که دفع صحیح آن‌ها در آزمایشگاه‌های فرآوری مواد معدنی یکی از اصول مهم مدیریت پسماندها در حفظ محیط زیست است.

یکی از آلاینده‌های موجود در پساب‌های صنعتی سیانید است. سیانید ماده‌ای سمی است و در صورت آلوده شدن منابع آب سطحی، زیرزمینی و خاک به این آلاینده، خطرات زیادی متوجه اکوسیستم منطقه می‌شود. سیانید موجود در پساب‌های صنعتی به عنوان آلوده‌کننده سمی تلقی می‌شود و باید میزان مجاز آلودگی پساب‌های سیانیدی در حد مجاز باشد. ترکیبات گوگردی در صنعت فرآوری مواد معدنی به صورت سولفیدها، سولفیت‌ها و سولفات‌ها ظاهر می‌شوند و به دلیل درجه سمی بودن بالای آن‌ها، یکی از معیارهای مهم اندازه‌گیری در آب و پساب‌ها هستند. کانی‌های سولفیدی به ویژه پیریت و کالکوپیریت منبع تولید زهاب‌های اسیدی هستند. درجه سمی بودن سولفیدها، به میزان آزادسازی سولفید هیدروژن بستگی دارد. یکی دیگر از آلاینده‌های سمی موجود در پساب‌های صنعتی، آرسنیک است. آلودگی آرسنیک ناشی از فعالیت‌های استخراجی و فرآوری کانی‌های آرسنیک دار است. این عنصر بیشتر همراه با سرب، قلع، آنتیموان، مس، روی، آهن، منگنز، اورانیوم، طلا و نقره به صورت ترکیبات معدنی یافت می‌شود. تمام مواد شیمیایی مورد استفاده که در این ضابطه از آن نام برده شده باید دارای استاندارد آزمایشگاهی باشند و هر جا از آب نام برده شده، منظور آب مقطر یا آب دوبار تقطیر شده است. کلیه ظروف آزمایشگاهی مورد استفاده نیز باید از کلاس A باشند.

ضابطه حاضر تحت عنوان "دستورالعمل کنترل و خنثی‌سازی آرسنیک، سولفید و سیانید در آزمایشگاه‌های فرآوری" در چارچوب برنامه تهیه ضوابط و معیارهای معدن و به منظور رعایت موارد و مسایل زیست‌محیطی تهیه شده است.

با همه‌ی تلاش انجام شده قطعا هنوز کاستی‌هایی در متن موجود است که این‌شاء... کاربرد عملی و در سطح وسیع این ضابطه توسط مهندسان موجبات شناسایی و برطرف نمودن آن‌ها را فراهم خواهد نمود. در پایان، از تلاش‌ها و جدیت جناب آقای مهندس غلامحسین حمزه مصطفوی و کارشناسان امور نظام فنی و اجرایی همچنین جناب آقای دکتر جعفر سرقینی مجری محترم طرح تهیه ضوابط و معیارهای فنی بخش معدن کشور در وزارت صنایع و معادن، کارشناسان دفتر نظارت و بهره‌برداری معادن و متخصصان همکار در امر تهیه و نهایی نمودن این ضابطه، تشکر و قدردانی می‌نماید. امید است شاهد توفیق روزافزون همه‌ی این بزرگواران در خدمت به مردم شریف ایران اسلامی باشیم.

غلامرضا شافعی

معاون فنی و توسعه امور زیربنایی

فروردین ۱۳۹۵

مجری طرح

آقای جعفر سرقینی

معاون امور معادن و صنایع معدنی - وزارت صنایع و معادن

اعضای شورای عالی به ترتیب حروف الفبا

فرزانه آقا رمضانعلی	سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور	کارشناس ارشد مهندسی صنایع
سیف ا... امیری	وزارت صنعت، معدن و تجارت	کارشناس ارشد مهندسی صنایع
بهروز برنا	سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور	کارشناس مهندسی معدن
محمد پریزادی	سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور	کارشناس ارشد مهندسی معدن
عبدالعلی حقیقی	سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور	کارشناس ارشد زمین‌شناسی
جعفر سرقینی	وزارت صنعت، معدن و تجارت	دکتری مهندسی فرآوری مواد معدنی
علیرضا غیاثوند	وزارت صنعت، معدن و تجارت	کارشناس ارشد زمین‌شناسی اقتصادی
حسن مدنی	دانشگاه صنعتی امیرکبیر	کارشناس ارشد مهندسی معدن

اعضای کارگروه فرآوری به ترتیب حروف الفبا

احمد امینی	سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور	کارشناس ارشد مهندسی فرآوری مواد معدنی
عبدالعلی حقیقی	سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور	کارشناس ارشد زمین‌شناسی
بهرام رضایی	دانشگاه صنعتی امیرکبیر	دکترای مهندسی فرآوری مواد معدنی
فرشته رشچی	دانشگاه تهران	دکترای مهندسی متالورژی
علی عمران عبدالله‌پور		کارشناس ارشد مهندسی معدن

اعضای کارگروه تنظیم و تدوین به ترتیب حروف الفبا

آقای مهدی ایران‌نژاد	دانشگاه صنعتی امیرکبیر	دکترای مهندسی فرآوری مواد معدنی
بهرام رضایی	دانشگاه صنعتی امیرکبیر	دکترای مهندسی فرآوری مواد معدنی
علیرضا غیاثوند	وزارت صنعت، معدن و تجارت	کارشناس ارشد زمین‌شناسی اقتصادی
حسن مدنی	دانشگاه صنعتی امیرکبیر	کارشناس ارشد مهندسی معدن
بهزاد مهرابی	دانشگاه خوارزمی	دکترای زمین‌شناسی اقتصادی

اعضای گروه هدایت و راهبری پروژه

خانم فرزانه آقارضانعلی	رئیس گروه امور نظام فنی و اجرایی
آقای علیرضا غیاثوند	رئیس گروه ضوابط و معیارهای معاونت امور معادن و صنایع معدنی
آقای اسحق صفرزاده	کارشناس معدن امور نظام فنی و اجرایی

پیش‌نویس این گزارش توسط خانم مهندس زهرا مصحفی شبستری و آقای مهندس عبا... سمیعی بیرق تهیه شده و پس از بررسی و تایید توسط کارگروه فرآوری، به تصویب شورای عالی برنامه رسیده است.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول - کلیات.....
۳	۱-۱- آشنایی.....
۳	۲-۱- تعاریف و مفاهیم.....
۷	فصل دوم- نمونه برداری از ترکیبات حاوی آرسنیک، سولفید و سیانید.....
۷	۱-۲- آشنایی.....
۷	۲-۲- محل نمونه برداری.....
۷	۳-۲- ابزار و وسایل نمونه برداری.....
۷	۴-۲- ظرف های نگهداری نمونه.....
۸	۵-۲- نگهداری نمونه.....
۸	۱-۵-۲- نگهداری نمونه های حاوی آرسنیک.....
۸	۲-۵-۲- نگهداری نمونه های حاوی سولفید.....
۸	۳-۵-۲- نگهداری نمونه های حاوی سیانید.....
۸	۶-۲- مشخصات نمونه بردار.....
۹	۷-۲- روش نمونه برداری.....
۹	۸-۲- روش های جدایش مواد مزاحم در محلول های حاوی سیانید.....
۹	۱-۸-۲- جدایش مواد اکسید کننده.....
۱۰	۲-۸-۲- جدایش سولفید.....
۱۰	۳-۸-۲- جدایش عوامل مزاحم دیگر.....

۱۱	فصل سوم- روش‌های اندازه‌گیری و خنثی‌سازی آرسنیک.....
۱۳	۱-۳- آشنایی.....
۱۳	۲-۳- حد مجاز آرسنیک.....
۱۳	۳-۳- تعیین غلظت آرسنیک با روش تقطیر و تیتراسیون.....
۱۴	۱-۳-۳- انجام آزمایش.....
۱۴	۲-۳-۳- محاسبات.....
۱۵	۴-۳- تعیین غلظت آرسنیک با روش‌های طیف‌سنجی جذب اتمی.....
۱۵	۱-۴-۳- تعیین غلظت آرسنیک با روش تولید هیدرید.....
۱۵	۲-۴-۳- واکنش‌گرها.....
۱۵	۳-۴-۳- انجام آزمایش.....
۱۶	۵-۳- تعیین غلظت آرسنیک با روش طیف‌سنجی نوری-روش آبی مولیدن.....
۱۶	۱-۵-۳- واکنش‌گرها.....
۱۷	۲-۵-۳- انجام آزمایش.....
۱۷	۳-۵-۳- محلول آرسنیک استاندارد.....
۱۷	۴-۵-۳- انجام آزمایش.....
۱۸	۵-۵-۳- منحنی واسنجی (کالیبراسیون).....
۱۹	۶-۳- روش‌های خنثی‌سازی آرسنیک.....
۱۹	۱-۶-۳- اکسیداسیون-احیا.....
۱۹	۲-۶-۳- ترسیب.....
۱۹	۳-۶-۳- جذب سطحی و تبادل یونی.....

۱۹	۳-۶-۴- جداسازی به روش غشای نیمه تراوا.....
۲۰	۳-۶-۵- فرایندهای خنثی سازی بیولوژیکی.....
۲۰	۳-۶-۶- خنثی سازی آرسنیک از محیط آبی با استفاده از فرآیند جذبی.....
۲۰	۳-۶-۷- خنثی سازی آرسنیک با استفاده از آهن خنثی (صفر ظرفیتی).....
۲۰	۳-۶-۸- مقایسه راندمان فرایندهای خنثی سازی آرسنیک.....
۲۳	فصل چهارم- روش های اندازه گیری و خنثی سازی ترکیبات گوگرددار.....
۲۵	۴-۱- حد مجاز ترکیبات گوگردی.....
۲۵	۴-۲- تعیین مقدار سولفید به روش فتومتری با متیلن بلو.....
۲۵	۴-۲-۱- واکنش گرها.....
۲۶	۴-۲-۲- وسایل نمونه برداری و آزمایش.....
۲۸	۴-۲-۳- نمونه برداری و آماده سازی در محل.....
۳۱	۴-۳- تعیین مقدار سولفات.....
۳۱	۴-۳-۱- روش توربیدیمتری (کدورت سنجی) با حد حساسیت ۱ تا ۳۰ میلی گرم در لیتر.....
۳۲	۴-۳-۲- روش گراویمتری (وزن سنجی) با خشک کردن باقی مانده با حد حساسیت بیشتر از ۳۰۰ میلی گرم در لیتر...
۳۵	۴-۴- تعیین مقدار سولفیت.....
۳۷	۴-۵- روش های تخریب ترکیبات گوگردی و خنثی سازی سولفید.....
۳۷	۴-۵-۱- تخریب مرکاپتان و تیواوره.....
۳۷	۴-۵-۲- تخریب سولفید آمونیم ($(\text{S}[\text{NH}_4]_2)$).....
۳۸	۴-۵-۳- تخریب سولفید سدیم ((Na_2S)).....

۳۸	 ۴-۵-۴- دفع سولفات
۴۱	 فصل پنجم- روش‌های اندازه‌گیری سیانید و خشتی‌سازی سیانور
۴۳	 ۱-۵- آشنایی
۴۳	 ۲-۵- آماده‌سازی نمونه
۴۴	 ۳-۵- حد مجاز سیانید
۴۵	 ۴-۵- روش‌های اندازه‌گیری سیانید در محلول تقطیر شده
۴۵	 ۱-۴-۵- روش تیتراسیون سیانید با نیترات نقره
۴۶	 ۲-۴-۵- روش تیتراسیون با سولفات نیکل
۴۶	 ۳-۴-۵- اندازه‌گیری سیانید با روش طیف‌سنجی نوری
۴۷	 ۴-۴-۵- اندازه‌گیری مقدار سیانید با روش الکتروود یون گزین
۴۹	 ۵-۵- روش‌های تخریب شیمیایی یون سیانید
۴۹	 ۱-۵-۵- اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن
۵۰	 ۲-۵-۵- کلریناسیون در محیط قلیایی

فصل ۱

کلیات

۱-۱- آشنایی

آرسنیک، یکی از عناصر تشکیل دهنده بیش از ۲۰۰ نوع کانی است. رالگار، اریپمنت و آرسنوپیریت از کانی‌های اصلی آرسنیک هستند. آرسنیک طبیعی معمولاً در ترکیب با گوگرد همراه با فلزاتی مانند مس، کبالت، سرب، روی و نظایر آن یافت می‌شود. با توجه به این که آرسنیک و بیشتر ترکیبات آن سمی است، قرار گرفتن در معرض آن موجب ایجاد عوارض مختلف در سیستم‌های تنفسی و گوارشی، نازایی و سقط جنین در زنان، آسیب به DNA، کاهش مقاومت در برابر ویروس‌ها، فشار خون، آسیب مغزی و کاهش تولید سلول‌های قرمز و سفید خون می‌شود.

به علت مصرف قابل توجه جهانی سیانید در صنعت فرآوری طلا لزوم مدیریت باطله‌های سیانیدی به دلیل حفظ محیط زیست و سلامت انسان‌ها در صنایع معدنی ضروری است. سیانید علاوه بر ترکیب با طلا و نقره با فلزات دیگری مانند جیوه، روی، مس، آهن، نیکل و کادمیم نیز کمپلکس تشکیل می‌دهد. تشکیل این کمپلکس‌ها نه تنها موجب مصرف بیش از حد سیانید در مدار فرآوری می‌شود، بلکه بهسازی و تجزیه پساب تولید شده را نیز پیچیده‌تر می‌کند.

ترکیبات گوگردی در صنعت فرآوری مواد معدنی به صورت ترکیباتی مانند سولفیدها، سولفیت‌ها و سولفات‌ها ظاهر می‌شوند. سولفیدها، آنیون‌هایی هستند که به طور گسترده در پساب‌ها وجود دارند و به دلیل سمیت بالای آن‌ها، یکی از شاخص‌های مهم اندازه‌گیری در آب و پساب‌ها هستند. درجه سمی بودن سولفیدها، به دلیل آزادسازی سولفید هیدروژن است. بنابراین، با توجه به موارد یاد شده دفع صحیح پسماندهای حاوی آرسنیک، سیانید و سولفیدها حایز اهمیت است.

۱-۲- تعاریف و مفاهیم

در این دستورالعمل تعاریف و مفاهیم زیر به کار رفته است:

آلاینده^۱: هر عنصر یا ترکیب معدنی یا آلی که موجب آلودگی آب، هوا و یا خاک می‌شود.

آهن خنثی (صفر ظرفیتی)^۲: آهنی که بار الکتریکی خنثی دارد و برای حذف آرسنیک از محیط‌های آبی استفاده می‌شود.

الکتروود یون‌گزین^۳: حسگری که فعالیت یک یون خاص را در محلول حل شده به پتانسیل الکتریکی تبدیل می‌کند. غلظت یون با ولت‌متر یا pH متر اندازه‌گیری می‌شود.

استوکیومتری^۴: نسبت مقدار عنصرها در ترکیب‌ها و نیز ارتباط کمی بین مقدار مواد شرکت‌کننده در واکنش‌های شیمیایی (واکنش‌دهنده‌ها و فرآورده‌ها) را بیان می‌کند. با استفاده از روابط استوکیومتری بین مقدار مواد واکنش‌دهنده و محصول ارتباط کمی برقرار می‌شود.

بازیافت^۱: فرآیند بازیابی باطله و پساب و استفاده مجدد از آن است. مانند بازیابی محلول سیانور به منظور به کارگیری مجدد آن در فرآیند سیانوراسیون

1- Pollutant

2- Zero valent iron

3- Selective ion electrode (SIE)

4- Stoichiometry

پسماند^۲: هر ماده یا ترکیب شیمیایی نامطلوب، که پس از جدایش کانی های با ارزش بر جای می ماند. معمولاً پسماندهای واحدهای فرآوری دارای ترکیبات آلوده کننده محیط زیست هستند که در صورت عدم کنترل یا مدیریت ممکن است منجر به بروز بیماری، معلولیت و حتی مرگ شود.

دفع پسماند^۳: روش های دفن یا کاهش خطرات ناشی از پسماندهای فرآوری نظیر بازیافت، دفن بهداشتی، تصفیه حرارتی، تصفیه فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی دفع پسماند نامیده می شود.

تیتراسیون^۴: روشی است که در آن محلول استاندارد با غلظت مشخص به محلول مجهول با غلظت نامشخص اضافه می شود تا واکنش بین آن ها کامل شود.

طیف سنج نوری^۵: ابزار آزمایشگاهی که غلظت عناصر را بر اساس میزان جذب یا عبور نور از محلول اندازه گیری می کند.

فرآیند احیا با فلزات دارای بار الکتریکی خنثی^۶: فرآیندی که در آن از فلزاتی مانند آهن، پلاتین و یا سایر فلزات خنثی (ظرفیت صفر) برای تصفیه محیط آبی آلوده استفاده می شود. این فلزات در محیط های آبی اکسید و باعث تصفیه آب می شوند.

کدورت سنج^۷: دستگاهی که به روش نوری (انعکاس نور با ذرات معلق) مقدار کدورت محلول ها را اندازه می گیرد و بر اساس آن غلظت عنصر یا ترکیب موجود در محلول تعیین می شود.

وزن سنجی^۸: روش تجزیه ای در شیمی تر که بر اساس اندازه گیری جرم یک ماده استوار است.

منحنی واسنجی (کالیبراسیون)^۹: اکثر روش های تجزیه ای بر اساس منحنی درجه بندی استوار است که در آن یک کمیت اندازه گیری شده به صورت تابعی از غلظت مشخص به دست آمده از یک سری استاندارد رسم می شود و مبنای اندازه گیری کمی غلظت در برخی از روش های تجزیه ای است.

محلول استاندارد^{۱۰}: محلولی که غلظت آن شناخته شده است از این محلول برای تهیه منحنی واسنجی (کالیبراسیون) استفاده می شود.

مدیریت پسماند^{۱۱}: برنامه ریزی، ساماندهی، مراقبت، عملیات اجرایی مربوط به تولید، جمع آوری، ذخیره سازی، حمل و نقل، بازیافت، دفع و همچنین آموزش و اطلاع رسانی در زمینه پسماندها است.

1- Recycling

2- Waste

3- Waste disposal

4- Titration

5- Spectrophotometer

6- Zero-valent metal reduction

7- Turbidimeter

8- Gravimetry

9- Calibration curve

10- Standard solution

11- Waste management

فصل ۲

نمونه برداری از ترکیبات حاوی

آرسنیک، سولفید و سیانید

۲-۱- آشنایی

در تهیه نمونه‌های آب برای تجزیه، باید نمونه برداشت شده معرف آب منطقه مورد مطالعه در زمان نمونه‌برداری باشد. زمانی که هدف، اندازه‌گیری مواد فرار نباشد، توصیه می‌شود که ظرف محتوی آب کامل پر نشود و فضای خالی برای همزدن آب و همگن کردن نمونه باقی بماند. زمانی که ترکیب آب مورد مطالعه در طی زمان تغییر نکند، توصیه می‌شود که یک نمونه مجزا مورد استفاده قرار گیرد. اگر هدف از تجزیه، اندازه‌گیری غلظت متوسط عنصر یا ترکیب در شرایط خاص باشد، باید نمونه ترکیبی تهیه شود. در صورتی که هدف اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین باشد، دقت زیادی لازم است، زیرا که آلودگی در حین نمونه‌برداری باعث بروز خطا می‌شود. برای نمونه‌برداری باید از ظروف استاندارد شیشه‌ای یا پلی‌اتیلنی استفاده شود تا از آلودگی بعدی جلوگیری به عمل آید. بطری‌ها و قیف‌های مورد استفاده باید با اسید کلریدریک رقیق و سپس با آب مقطر شسته شوند. وسایل نمونه‌برداری باید به نحوی انتخاب شود که آلودگی در آب مورد آزمایش ایجاد نشود. در برداشت نمونه‌های سمی لازم است از وسایل حفاظتی نظیر دستکش و یا لباس‌های محافظ استفاده شود. در صورت نیاز به شناخت تغییر در ترکیبات پساب صنعتی در حین دوره مشخص مثلاً زمانی که تخلیه پساب به حداکثر مقدار خود می‌رسد، نمونه‌برداری باید در تناوب‌های متناسب و کوتاه انجام شود و سپس مورد تجزیه قرار گیرد. تناوب نمونه‌برداری بستگی به تغییرات در ماهیت پساب و حجم جریان دارد و در چنین مواردی باید دقت شود که نمونه برداشت شده معرف حقیقی پساب باشد.

۲-۲- محل نمونه‌برداری

نمونه‌برداری از پساب یک واحد صنعتی باید در یک محل و نقطه مخصوص نظیر تخلیه پساب از خروجی کارخانه، داخل کارخانه صنعتی، داخل خط تصفیه‌خانه‌های فاضلاب و یا پساب حاصل از یک آزمایش انجام شود.

۲-۳- ابزار و وسایل نمونه‌برداری

وسایل نمونه‌برداری باید از موادی انتخاب شوند که باعث ایجاد ترکیب و تغییر شیمیایی در نمونه آب مورد آزمایش نشوند. ساده‌ترین وسایل نمونه‌برداری از پساب‌ها شامل سطل، ملاقه یا بطری‌های شیشه‌ای و پلی‌اتیلنی است.

۲-۴- ظرف‌های نگهداری نمونه

عواملی نظیر عدم جذب و یا بخار شدن سطحی، pH آب، مواد تشکیل دهنده و زمان تماس نمونه با نگهدارنده در انتخاب ظروف نمونه‌برداری بسیار مهم‌اند. بطری‌های درب‌دار شیشه‌ای یا از جنس پلی‌اتیلن با دهانه گشاد به حجم یک تا سه لیتر برای نگهداری نمونه‌های آبی حاوی فلزات سنگین مناسب هستند. بطری‌های نگهداری نمونه باید ابتدا با اسید شستشو و سپس با آب مقطر آبکشی شوند. ظروف مورد استفاده باید مناسب، مقاوم، بدون نشت، مطابق با استانداردهای بین‌المللی و دارای مشخصات و برچسب استاندارد باشند.

۲-۵- نگهداری نمونه

۲-۵-۱- نگهداری نمونه های حاوی آرسنیک

نمونه برداشته شده را باید در حداقل زمان ممکن پس از جمع آوری تجزیه کرد، زیرا غلظت پایین فلزات سنگین، بر اثر گذشت زمان ممکن است تغییر کند. زمانی که امکان تجزیه سریع نباشد، نمونه ها را باید از هرگونه پتانسیل آلودگی مانند محلول های غلیظ و یا اتمسفرهای آلوده دور نگه داشت. زمانی که تجزیه شیمیایی در حداقل زمان امکان پذیر نباشد، با افزودن چند قطره اسید نیتریک یا اسید کلریدریک ۶ مولار به نمونه ها، pH محلول به کمتر از ۲ رسانده شود تا از رسوب هیدروکسیدهای فلزی یا جذب یون های فلزی بر روی دیواره بطری ها جلوگیری به عمل آید. در بررسی های میکروبی دمای نمونه ها باید به ۴ درجه سانتی گراد رسانده شود تا فعالیت میکروب ها کاهش یابد. نگهداری نمونه ها در یخچال باعث می شود تا نمونه ها بهتر حفظ شوند.

۲-۵-۲- نگهداری نمونه های حاوی سولفید

پس از نمونه برداری، باید در حد امکان تجزیه نمونه ها به سرعت انجام شود، در غیر این صورت، نمونه ها باید در ظرف های مناسب نگهداری شوند. در صورت نیاز، برای حفظ ترکیبات موجود، ۳ تا ۴ ساعت قبل از آزمایش، نمونه ها در داخل جعبه ای با جدار عایق بندی شده و محتوی یخ، نگهداری شود. محل نگهداری مواد و پسماندهای شیمیایی باید دارای طراحی مناسب باشد و در ساخت آن ها از مصالح مقاوم در مقابل خوردگی و نشت مواد شیمیایی استفاده شود. کنترل pH، افزایش مواد شیمیایی و سرد نگه داشتن یا انجماد، روش های شناخته شده و مورد قبول نگهداری نمونه ها هستند. برای اندازه گیری نمونه های سولفات دار دمای نگهداری ۴ درجه سانتی گراد و به مدت ۲۸ روز است. در اندازه گیری سولفید، تعیین مقدار در محل، بدون نور و فوری انجام می شود.

۲-۵-۳- نگهداری نمونه های حاوی سیانید

نمونه ها باید برای حفظ ترکیبات موجود، ۳ تا ۴ ساعت قبل از آزمایش در داخل جعبه ای با جدار عایق بندی شده و حاوی یخ نگهداری شوند. محل نگهداری آن ها نیز دارای طراحی مناسب باشد و در ساخت آن ها از مصالح مقاوم در برابر خوردگی استفاده شود. به منظور جلوگیری از تبخیر و از بین رفتن مولکول سیانید هیدروژن، محلول جمع آوری شده باید دارای pH بیش از ۱۱ باشد. با افزایش هیدروکسید سدیم این عمل به آسانی انجام می شود. حداکثر زمان نگهداری نمونه ها ۱۴ روز و در محیطی با دمای ۴ درجه سانتی گراد و دور از نور است.

۲-۶- مشخصات نمونه بردار

- نمونه بردار، باید دوره های آموزشی تخصصی لازم را برای نمونه برداری گذرانده باشد، تا خطای انسانی به حداقل برسد و از مسایل ایمنی فردی نیز آگاهی داشته و آن ها را رعایت کند. وظایف نمونه بردار عبارتند از:
- نمونه برداری، بسته بندی، برچسب گذاری و علامت گذاری نمونه
- نصب علائم هشدار دهنده بر روی نمونه، وسایل حمل و نقل پسماند و محوطه نمونه برداری
- آشنایی نمونه بردار، پرسنل کارخانه یا آزمایشگاه با نحوه مقابله با حوادث

- نمونه‌بردار باید از ماهیت این مواد آگاهی داشته و نیز در مورد تخریب، خنثی‌سازی یا انبار کردن و نگهداری هر نوع پسماندی، با حفظ ایمنی و بهداشت، آموزش‌ها و مهارت لازم را دارا باشد.
- در هنگام نمونه‌برداری و تخریب، از وسایل ایمنی مانند عینک، ماسک‌های فیلتردار، لباس، کلاه ایمنی و دستکش نسوز استفاده کند.

۲-۷- روش نمونه‌برداری

در نمونه‌برداری از پسابی که مواد جامد معلق دارد نمونه برداشت شده باید معرف مقدار حقیقی این گونه مواد در زمان نمونه‌گیری باشد. نمونه‌برداری نباید از کنار پساب و یا با خراشیدن رسوبات کف کانال انجام شود. نمونه باید به آرامی و بدون ایجاد حباب‌های هوا برداشته شود. وسیله نمونه‌برداری پس از ورود به جریان پساب در نقطه‌ای با فاصله مناسب از کف کانال پر می‌شود. مقدار نمونه مورد نیاز برای انجام آزمایش پس از اختلاط و همگن‌سازی نمونه‌های مرکب برداشت می‌شود. بطری نمونه‌برداری باید قبلاً شستشو و سپس با وسیله نمونه‌برداری طوری پر شود که در بالای آن فضای کوچکی خالی بماند تا در اثر انبساط نمونه نسبت به دما نشکند. در صورت نیاز، مقدار لازم از مواد محافظت‌کننده ترکیبات نمونه، بر آن اضافه شده و درب بطری بسته شود. در صورتی که باید از محافظت‌کننده‌های شیمیایی در روش تجزیه استفاده شود، لازم است مقدار تعیین شده محافظت‌کننده فقط به آن قسمت از نمونه که برای آن تجزیه در نظر گرفته شده است اضافه شود و بقیه نمونه دست نخورده باقی بماند. هر بطری نمونه باید برچسب‌گذاری و اطلاعات زیر بر روی آن نوشته شود:

- محل نمونه‌برداری، دما و فشار آن

- زمان نمونه‌برداری به روز و ساعت

- نام و مقدار مواد شیمیایی محافظت‌کننده افزوده شده

- دمای نمونه در حین برداشت

- pH و EH در حین برداشت

- نام نمونه‌بردار

آزمون‌های تعیین دمای پساب و هوا، رنگ و بو، سولفیدهای نامحلول و کلر باقی‌مانده باید در صورت نیاز در محل انجام شود و نتیجه آن بر روی برچسب قید شود.

۲-۸- روش‌های جدایش مواد مزاحم در محلول‌های حاوی سیانید

۲-۸-۱- جدایش مواد اکسیدکننده

عوامل اکسیدکننده بخش بزرگی از سیانید را در زمان ذخیره‌سازی تخریب می‌کنند. برای جداسازی مواد اکسیدکننده موجود در پساب انجام مراحل زیر ضروری است:

الف- هر گونه مواد جامد موجود به روش ته‌نشینی و یا فیلتراسیون تحت خلا خارج شده و مواد جامد به دست آمده جداگانه نگهداری می‌شود و در صورت لزوم با اضافه کردن هیدروکسید سدیم pH تا ۱۲ افزایش داده می‌شود.

ب- حدود ۱/۰ گرم در لیتر آرسنات سدیم به نمونه اضافه و به هم زده شود.

پ- حضور مواد اکسیدکننده به وسیله یدید پتاسیم/ نشاسته باید کنترل شود. نحوه عمل به این صورت است که یک نوار کاغذی یدید پتاسیم/نشاسته به وسیله یک قطره از نمونه مرطوب می شود. تغییر رنگ کاغذ معرف به رنگ آبی نشان دهنده حضور مواد اکسیدکننده در حد مواد مزاحم است. در این صورت مرحله (ب) تکرار می شود. این عمل سبب احیای مواد اکسیدکننده قبل از حمل نمونه به آزمایشگاه می شود.

۲-۸-۲- جدایش سولفیدها

سولفیدها هنگام تجزیه نمونه های حاوی سیانید به وسیله عمل تقطیر از بین نمی روند بلکه همراه با سیانید تقطیر می شوند. حضور سولفیدها تاثیر نامطلوبی در روش های تجزیه مانند الکتروود یون گزین، طیف سنجی نوری و تیتراسیون دارد. برای جدایش سولفیدها انجام مراحل زیر ضروری است:

الف- جامدات موجود با تنه نشینی و یا فیلتراسیون تحت خلا جدا و نگهداری می شوند. در صورت لزوم با اضافه کردن هیدروکسید سدیم pH تا ۱۲ افزایش داده می شود.

ب- حدود ۱/۰ گرم در لیتر کربنات سرب به نمونه اضافه و به هم زده می شود.

پ- حضور سولفیدها با کاغذ آغشته به استات سرب و تغییر رنگ آن به سیاه مشخص و در این صورت مرحله (ب) تکرار می شود.

۲-۸-۳- جدایش عوامل مزاحم دیگر

الف- اسیدهای چرب که همراه سیانید تقطیر می شوند، در روش های تعیین مقدار سیانید تاثیر نامطلوبی دارند. این اسیدها در شرایط تیتراسیون قلیایی تولید صابون و در نتیجه با تولید کف سبب می شوند نقطه پایانی غیر قابل تشخیص باشد. اسیدهای چرب با روش استخراج جدا می شود، به این صورت که نمونه را با اسید استیک (۱:۹ v/v) اسیدی می کنند تا pH به ۶ و یا ۷ برسد. عمل استخراج با استفاده از ایزواکتان، هگزان و یا کلروفرم انجام می شود. حجم حلال باید ۲۰ درصد حجم نمونه باشد. معمولاً یک مرحله استخراج برای کاهش غلظت اسیدهای چرب تا زیر حد مزاحمت کافی است. از استخراج چند مرحله ای با زمان تماس طولانی با pH های کم باید دوری کرد تا کاهش سیانید هیدروژن به حداقل برسد. وقتی عمل استخراج تمام شد بلافاصله pH با استفاده از هیدروکسید سدیم به بالاتر از ۱۱ افزایش داده می شود.

ب- غلظت بالای کربنات ها سبب خروج شدید گاز دی اکسید کربن و ایجاد کف فراوان در زمان افزودن اسید، پیش از آغاز عملیات تقطیر (تعیین سیانید کل) می شود و همچنین موجب کاهش pH در محلول جاذب می شود. برای این منظور هیدروکسید کلسیم به آرامی همراه با هم زدن اضافه می شود تا pH به ۱۲ تا ۱۲/۵ برسد.

پ- آلدئیدها، سیانید را به سیانو هیدرین تبدیل می کنند که در شرایط تقطیر تولید نیتریل می کند. در این مواقع از تیتراسیون مستقیم بدون تقطیر استفاده می شود. در این مرحله فقط سیانیدهای غیر کمپلکس اندازه گیری می شوند. مزاحمت فرمالدئید در غلظت های بالاتر از ۰/۵ میلی گرم در لیتر قابل ملاحظه است. سایر مواد مزاحم که سبب تغییر رنگ و یا کدر شدن نمونه می شوند در بیشتر موارد در هنگام تقطیر از بین می روند.

فصل ۳

روش‌های اندازه‌گیری و

خنثی‌سازی آرسنیک

۳-۱- آشنایی

با توجه به این که اندازه‌گیری میزان آرسنیک در محیط آبی یا جامد انجام می‌گیرد، از روش‌های مختلف با حد حساسیت‌های متفاوت برای تعیین مقدار آن استفاده می‌شود روش‌های تعیین مقدار آرسنیک با توجه به حد تشخیص در جدول ۳-۱ ارائه شده است. در این دستورالعمل روش تقطیر و تیتراسیون، تولید هیدرید و طیف‌سنجی نوری ارائه می‌شود.

جدول ۳-۱- روش‌های تعیین مقدار آرسنیک با توجه به حد تشخیص

روش	حد حساسیت	محیط سنجش
تقطیر و تیتراسیون	بیشتر از یک درصد	مایع
شعله‌ای (طیف‌سنجی جذب اتمی)	۰/۳۸ میلی‌گرم در لیتر	مایع
کوره گرافیتی (طیف‌سنجی جذب اتمی)	۶/۵ پیکوگرم	مایع
تولید هیدرید (طیف‌سنجی جذب اتمی)	۰/۳۲ میلی‌گرم در لیتر	مایع
طیف‌سنج نوری (اسپکترفومتری)	۰/۰۰۱ تا ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر	مایع
فلورسانس اشعه ایکس	۶۰ میلی‌گرم در لیتر	جامد-مایع
آنودیک استرپینگ ولتمتری (ASV)	۰/۱ میکروگرم در لیتر	مایع
الکتروفورز	۰/۲۵ میکروگرم در لیتر تا ۲ میلی‌گرم در لیتر	مایع

۳-۲- حد مجاز آرسنیک

حد مجاز آرسنیک در آب آشامیدنی مطابق با شماره ۱۰۵۳ سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران سال ۱۳۸۸ با عنوان آب آشامیدنی-ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر است. حداکثر میزان مجاز آرسنیک در تخلیه به آب‌های سطحی، مصارف کشاورزی و آبیاری و تخلیه به آب‌های زیرزمینی ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر است.

۳-۳- تعیین غلظت آرسنیک با روش تقطیر و تیتراسیون

واکنش‌گرهای مورد استفاده در این روش به شرح زیر است:

- اسید نیتریک غلیظ

- اسید سولفوریک (۱:۱ V/V)

- مخلوط ماده احیاکننده شامل ۵۰ گرم کلرید سدیم، ۰/۲ گرم برمید پتاسیم، ۲۵ گرم سولفات هیدرازین

- اسید هیدروکلریک (۱:۱ V/V)

- فنل‌فتالین یک درصد در الکل اتیلیک

- بی‌کربنات سدیم

- یدید پتاسیم: محلول ید ۰/۱ نرمال تیتراژول و یا ۲ گرم یدید پتاسیم با یک گرم ید خالص در آب مقطر حل و به حجم یک لیتر

رسانیده شود.

- چسب نشاسته: یک گرم نشاسته در ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر جوش حل شده و ۰/۵ گرم اسید سالیسیلیک اضافه می شود قبل از استفاده باید سرد شود.

۳-۳-۱- انجام آزمایش

مراحل انجام آزمون به شرح زیر است:

- ۰/۵ تا یک گرم از نمونه در بشر ۱۵۰ میلی لیتر وزن شود.
- ۱۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ اضافه شود و درب بشر با شیشه ساعت پوشانیده و حرارت داده شود.
- شیشه ساعت برداشته شده و حرارت تا خشک شدن ادامه یابد.
- ۱۰ میلی لیتر اسید سولفوریک (۱:۷ V/V) اضافه شود.
- حرارت دادن ادامه یابد تا بخار اسید سولفوریک خارج شود.
- محتویات بشر وارد بالن تقطیر شود.
- چند قطره اسید سولفوریک به بالن اضافه شود.
- ۱۵ گرم مخلوط ماده احیاکننده اضافه شود.
- عمل تقطیر دو بار و هر بار با ۲۵ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ انجام شود.
- مواد حاصل از تقطیر در ارلن محتوی آب مقطری که در کریستالیزور حاوی یخ است، جمع آوری شود.
- دمای تقطیر بین ۱۰۳ تا ۱۰۷ درجه سانتی گراد است. (برای حرارت دادن بالن تقطیر از منتل^۱ مجهز به ترموستات برای تنظیم دما استفاده شود)
- پس از اتمام تقطیر، محلول داخل ارلن در مجاورت فنل فتالین با محلول سود ۲۵ درصد خنثی شود به نحوی که رنگ محلول، قرمز ارغوانی شود. سپس یک میلی لیتر اسید کلریدریک (۱:۴ V/V) اضافه شود تا محلول قرمز، بی رنگ شود.
- به محتویات ارلن ۲ گرم بی کربنات سدیم خشک اضافه شود.
- محلول جوشانده شود تا زمانی که جوشش آن از بین برود.
- محلول در حضور معرف چسب نشاسته تا پیدایش رنگ آبی با محلول ید ۰/۱ نرمال شود.

۳-۳-۲- محاسبات

برای انجام محاسبه و تعیین مقدار آرسنیک از روابط ۱-۳ و ۲-۳ استفاده می شود:

$$\text{آرسنیک } 0.003747g \cong \text{یک میلی لیتر ید یک دهم نرمال} \quad (1-3)$$

$$As\% = \frac{V \times 0.003747 \times 100}{M} \quad (2-3)$$

که در آن:

M وزن نمونه (گرم)

V حجم ید ۰/۱ نرمال مصرفی (میلی لیتر)

۳-۴- تعیین غلظت آرسنیک با روش‌های طیف‌سنجی جذب اتمی

یکی از روش‌های تعیین غلظت فلزات در نمونه‌های محلول روش طیف‌سنجی جذب اتمی^۱ است. روش‌های تجزیه شامل روش‌های جذب و نشر اتمی، شعله، کوره گرافیتی و یا روش‌های مخصوص دیگری مانند بخار سرد (برای تعیین جیوه) و تولید هیدرید برای آرسنیک و سلنیم است.

۳-۴-۱- تعیین غلظت آرسنیک با روش تولید هیدرید

اندازه‌گیری غلظت عناصری نظیر آرسنیک که طول موج خطوط جذبی اصلی آن‌ها کمتر از ۲۰۰ نانومتر است. با روش تولید هیدرید انجام می‌شود. در این تجزیه محلول حاوی نمونه که محیطی اسیدی دارد با بور هیدرید سدیم وارد واکنش می‌شود. هیدرید تولید شده به وسیله یک گاز بی‌اثر به طرف اتمایزر^۲ هدایت می‌شود.

۳-۴-۲- واکنش‌گرها

واکنش‌گرهای مورد استفاده در این روش به شرح زیر است:

- اکسید آرسینو (As_2O_3 به صورت پودر)

- اسید سولفوریک ۹۸ درصد با چگالی ۱/۸۴ گرم در میلی‌لیتر

- محلول ۲۰ درصد اسید سولفوریک (V/V)

- هیدروکسید سدیم (جامد)

- محلول ۲۰ درصد هیدروکسید سدیم (W/V)

- معرف فنل‌فتالین (محلول الکلی یک درصد)

- بور هیدرید سدیم ($NaBH_4$) (۱۰-۰/۵ درصد (w/v) بور هیدرید سدیم با هیدروکسید سدیم ۰/۱ درصد (w/v) پایدار شود)

۳-۴-۳- انجام آزمایش

در این روش برای محاسبه آرسنیک، باید آن را به فرم آرسنیک سه ظرفیتی تبدیل کرد زیرا هیدرید تنها در شرایط اکسیداسیون پایین تشکیل می‌شود. آرسنیک پنج ظرفیتی به وسیله حرارت دادن محلول با اسید کلریدریک ۴ مولار در دمای ۸۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه و یا با احیا کردن آن با محلول یدید پتاسیم ۲/۵ درصد (W/W) به آرسنیک سه ظرفیتی تبدیل می‌شود. در این روش تداخل‌های اصلی، ناشی از وجود عناصر طلا، مس، نیکل، پلاتین، پالادیم و آهن است. این مزاحمت‌ها را می‌توان با تیوسمی‌کاربازید^۳ و یا با ۱ و ۱۰ فنانترولین^۴ کاهش داد. غلظت‌های بالای اسید کلریدریک (۵ تا ۷ مولار) هم با تشکیل کمپلکس‌های پایدار کمر سبب کاهش تداخل می‌شود.

1- Atomic absorption spectrometry (AAS)

2- Atomizer

3- Thiosemicarbazide

4- 1,10 Phenanthroline

الف- تهیه محلول های استاندارد ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر آرسنیک (محلول الف): ۱/۳۲۰ گرم اکسید آرسینو As_2O_3 در ۲۵ میلی لیتر محلول ۲۰ درصد هیدروکسید سدیم (W/V) حل می شود و محلول با اسید سولفوریک ۲۰ درصد حجمی با اضافه کردن ۲ قطره فنل فتالین خنثی می شود. سپس محلول نهایی با استفاده از محلول اسید سولفوریک یک درصد حجمی به حجم یک لیتر رسانده می شود.

ب- تهیه محلول استاندارد ۵۰ میلی گرم در لیتر آرسنیک (محلول ب): ۰/۶۶۵ گرم اکسید آرسینو As_2O_3 در ۲۵ میلی لیتر محلول ۲۰ درصد هیدروکسید سدیم حل می شود و با استفاده از محلول اسید سولفوریک ۲۰ درصد با اضافه کردن ۲ قطره فنل فتالین، محیط خنثی می شود. سپس محلول با اسید سولفوریک یک درصد به حجم یک لیتر رسانده می شود. برای احیای هر گونه یون آرسنیک پنج ظرفیتی موجود، به محلول یدید پتاسیم اضافه می شود.

پ- تهیه محلول های استاندارد حد واسط ۱۰۰۰ میکروگرم در لیتر آرسنیک: برای شروع آزمایش، ابتدا باید غلظت های مختلف از محلول های استاندارد اصلی الف و ب تهیه کرد. محلول استاندارد الف بدون یدید پتاسیم و محلول استاندارد ب همراه با یدید پتاسیم (ماده احیاکننده) است. ۱۰ میلی لیتر محلول ۵۰ میلی گرم در لیتر (محلول ب) در بالن ۵۰۰ میلی لیتری منتقل و با آب مقطر به حجم رسانده می شود.

ت- تهیه محلول ۱۰۰ میکروگرم در لیتر آرسنیک: ۱۰ میلی لیتر محلول ۱۰۰۰ میکروگرم در لیتر در بالن ۱۰۰ میلی لیتری منتقل و سپس با آب مقطر به حجم رسانده می شود. دستگاه جذب اتمی با استفاده از استانداردهای آرسنیک در محدوده ۵ تا ۱۰۰ میکروگرم در لیتر واسنجی و منحنی استاندارد جذب، نسبت به غلظت آرسنیک رسم می شود. مقدار جذب نمونه در طول موج ۱۹۳/۷ نانومتر اندازه گیری می شود. با استفاده از منحنی استاندارد، غلظت آرسنیک موجود در نمونه مجهول به دست می آید. برای رسم منحنی واسنجی حداقل ۳ و به طور معمول از ۵ استاندارد استفاده می شود.

۳-۵- تعیین غلظت آرسنیک با روش طیف سنج نوری-روش آبی مولیبدن

۳-۵-۱- واکنش گر ها

واکنش گر های مورد استفاده در این روش به شرح زیر است:

- محلول یدید پتاسیم: ۱۵ گرم از یدید پتاسیم با استاندارد آزمایشگاهی در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل شود.
- محلول کلرید قلع دو ظرفیتی: ۴۰ گرم از کلرید قلع دو ظرفیتی آب دار در ۱۰۰ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ حل شود.
- روی (Zn): روی دانه ای ۲۰ تا ۳۰ عدد عاری از آرسنیک به کار برده می شود.
- محلول یدید پتاسیم: ۰/۲۵ گرم ید در مقدار کمی آب حاوی ۰/۴ گرم یدید پتاسیم حل و به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شود.
- محلول دی سولفیت سدیم ($Na_2S_2O_5$): ۰/۵ گرم از واکنش گر جامد دی سولفیت سدیم در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل شود. محلول باید روزانه تهیه شود.

- محلول بی کربنات سدیم: ۴/۲ گرم بی کربنات سدیم در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل می شود.

- واکنش گر آمونیم مولیبدات-هیدرازینیم سولفات، برای این منظور دو محلول به شرح زیر باید تهیه شوند:

محلول (الف): یک گرم آمونیم مولیبدات در ۱۰ میلی‌لیتر آب حل می‌شود و ۹۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۳ مولار به آن افزوده می‌شود.

محلول (ب): ۰/۱۵ گرم سولفات هیدرازینیم خالص در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب حل شود.

- ۱۰ میلی‌لیتر از محلول (الف) و ۱۰ میلی‌لیتر از محلول (ب) قبل از کاربرد مخلوط شود.

- اسید کلریدریک (محلول عاری از آرسین)

۳-۵-۲- انجام آزمایش

هنگامی که آرسنیک، به صورت آرسنات، با محلول آمونیم مولیبدات وارد واکنش می‌شود، مولیبدیوآرسنات تولید شده با هیدرازین سولفات یا با کلرید قلع دو ظرفیتی احیا می‌شود. یک کمپلکس آبی مولیبدن تشکیل می‌شود که مولیبدن در حالت اکسایش پایین‌تر قرار دارد. رنگ آبی پایدار، یک ماکزیمم جذب در حدود ۸۴۰ نانومتر دارد و در طی ۲۴ ساعت تغییر قابل ملاحظه‌ای نشان نمی‌دهد. در این شرایط فسفات مانند آرسنات با حساسیت یکسان واکنش می‌دهد. بنابراین باید از نبود فسفات در محلول اطمینان حاصل شود. مقادیر آرسنیک را می‌توان با تقطیر کلرید آرسنیک سه ظرفیتی از محلول اسید کلریدریک در دستگاه تمام شیشه‌ای در جریانی از دی‌اکسید کربن یا نیتروژن جدا کرد. یک عامل احیاکننده مانند سولفات هیدرازینیم، به کار گرفته می‌شود تا آرسنیک پنج ظرفیتی به آرسنیک سه ظرفیتی احیا شود. محصول تقطیر را می‌توان در آب سرد جمع‌آوری کرد. روش دیگر جدایش، تبخیر آرسنیک به صورت آرسین، با وارد کردن فلز روی در محلول اسید کلریدریک یا اسید سولفوریک است. مقادیر قابل توجه بعضی از فلزات مانند مس، نیکل و کبالت، آزاد شدن آرسین را کند می‌کنند. مقادیر زیاد فلزاتی که با روی رسوب داده می‌شوند نیز همین عملکرد را دارند. حضور مس بیشتر از مقادیر جزیی، جوشش آرسین را کاملاً متوقف می‌کند. در حضور ۵۰ میلی‌گرم از مس، درصد میزان خطا (برای ۵ تا ۱۰ میکروگرم آرسنیک) به ۲۰ می‌رسد. آرسین آزاد شده، در محلول بی‌کربنات سدیم یددار جذب می‌شود. دستگاه جذب باید طوری طراحی شود که آرسین را به طور کامل جذب کند. روش دیگر عبارت است از احیای آرسنات با یدید پتاسیم و کلرید قلع دو ظرفیتی که در این دو روش غلظت اسید محلول بعد از رقیق کردن تا ۱۰۰ میلی‌لیتر، نباید بیش از ۰/۲ تا ۰/۵ مولار باشد. یک میلی‌لیتر از محلول یدید پتاسیم ۵۰ درصد و یک میلی‌لیتر از محلول کلرید قلع دو ظرفیتی ۴۰ درصد در اسید کلریدریک غلیظ اضافه و مخلوط تا نقطه جوش حرارت داده می‌شود.

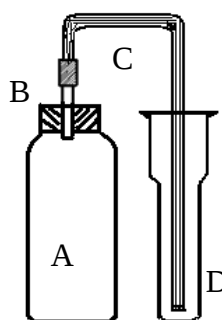
۳-۵-۳- محلول آرسنیک استاندارد

برای تهیه محلول آرسنیک استاندارد ۱/۳۲۰ گرم اکسید آرسنیک سه ظرفیتی در حداقل مقدار محلول هیدروکسید سدیم یک مولار حل می‌شود. سپس با محلول اسید کلریدریک رقیق اسیدی و در بالن حجم‌سنجی به یک لیتر رسانده می‌شود. یک میلی‌لیتر از این محلول حاوی یک میلی‌گرم آرسنیک است.

۳-۵-۴- انجام آزمایش

۲۵ میلی‌لیتر محلول آرسنات که حاوی بیش از ۲۰ میکروگرم آرسنیک است به یک ظرف جوشش پیرکس ۵۰ میلی‌لیتر منتقل شود (شکل ۱-۳).

اسید کلریدریک غلیظ به مقدار کافی افزوده شود تا حجم کلی آن در محلول به ۵ تا ۶ میلی لیتر برسد.
۲ میلی لیتر محلول یدید پتاسیم و ۰/۵ میلی لیتر محلول کلرید قلع دو ظرفیتی اضافه شود. سپس برای ۲۰ تا ۳۰ دقیقه در دمای اتاق بماند تا احیای کامل آرسنات انجام گیرد.



شکل ۳-۱- ظرف جوشش پیرکس

لوله B شکل ۳-۱ با پشم شیشه خالص که با استات سرب آغشته شده است، به طور غیر فشرده پر شود تا سولفید هیدروژن و بخارات اسید را جذب کند. لوله C یک لوله موئین به قطر درونی ۰/۵ میلی متر و قطر بیرونی ۴ میلی متر است.
یک میلی لیتر محلول یدید پتاسیم و ۰/۲ میلی لیتر محلول بی کربنات سدیم در لوله جذب باریک D ریخته و سپس محلول با انتهای لوله ناقل C به هم زده شود. ۲۱۰ گرم فلز روی باید به سرعت به ظرف A اضافه و بلافاصله درپوش آن گذاشته شود تا گازها برای ۳۰ دقیقه درون لوله بجوشند. در پایان این زمان، محلول در لوله D باید حاوی مقداری ید باشد. سپس لوله ناقل C از دستگاه جدا می شود و در لوله جذب باقی می ماند. ۰/۵ میلی لیتر واکنش گر آمونیم مولیبدات-هیدرازین و یک یا دو قطره محلول دی سولفیت سدیم افزوده شود. محلول بی رنگ حاصل در حمام آب گرم در ۹۵ تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شود. بعد از آن محلول خنک شده و در یک بالن حجم سنجی ۱۰ میلی لیتر ریخته شود و با آب مقطر دو بار تقطیر شده به حجم رسانده شود. سپس با دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis عبور محلول در ۸۴۰ نانومتر یا با صافی قرمزی که ماکزیمم عبور آن بالای ۷۰۰ نانومتر است، اندازه گرفته شود. سلول شاهد با محلولی که از تکان دادن مخلوط ید-یدید-هیدروژن کربنات، به دست آمده است و مانند نمونه تحت تاثیر مولیبدات هیدرازینیوم سولفات-دی سولفیت قرار گرفته است، پر شود (عاری از نمونه).
منحنی واسنجی با انتخاب مقادیری مانند صفر، ۲/۵، ۵/۵، ۷/۵ و ۱۰ میلی گرم آرسنیک (برای حجم کل ۱۰ میلی لیتر) و افزودن محلول ید-یدید-هیدروژن کربنات، مولیبدات-هیدرازینیوم سولفات-دی سولفیت سدیم و گرم کردن در ۹۵ تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد رسم شود و بر اساس مقدار عبور نوری نمونه با غلظت مجهول، غلظت آرسنیک در نمونه مورد آزمون به دست می آید.

۳-۵-۵- منحنی واسنجی (کالیبراسیون)

در روش های متداول نورسنجی با صافی یا طیف سنجی نوری، مقادیر مناسبی از بخش مورد اندازه گیری مانند محلول نمونه، برای ظهور رنگ و اندازه گیری عبور (یا جذب) در طول موج بهینه مورد استفاده قرار می گیرد. بر اساس داده های به دست آمده یک منحنی واسنجی بر حسب میزان عبور یا جذب و غلظت رسم می شود. این منحنی را می توان برای اندازه گیری غلظت آرسنیک در نمونه های

مجهول، در همان شرایط تجربی به کار برد. هنگامی که جذب مستقیماً متناسب با غلظت باشد، تنها به چند نقطه برای رسم خط نیاز است در صورتی که این نسبت خطی نباشد معمولاً به تعداد بیشتری نقطه نیاز خواهد بود. باید به این نکته توجه شود که هنگامی که از نورسنج با صافی استفاده می‌شود، مشخصات صافی و منبع نور معمولاً با گذشت زمان تغییر می‌کند. هنگام رسم منحنی واسنجی، لازم است که برای محلول تهی^۱ (محلول عاری از نمونه به علاوه تمامی معرف‌های شیمیایی) عبور ۱۰۰ درصد در نظر گرفته شود. در بعضی از محلول‌های رنگی، ضریب دمای قابل عبور اهمیت اساسی دارد و بدین لحاظ دمای اندازه‌گیری نباید تفاوت چندانی با دمای تهیه منحنی واسنجی داشته باشد.

۳-۶- روش‌های خنثی‌سازی آرسنیک

حذف آرسنیک از پساب‌ها با استفاده از روش‌های مختلف انجام می‌گیرد. تکنولوژی‌های حذف آرسنیک مبتنی بر تعدادی فرآیندهای شیمیایی اصلی هستند که به طور خلاصه در زیر آورده شده‌اند:

۳-۶-۱- اکسیداسیون و احیا

این واکنش‌ها آرسنیک را از محلول حذف نمی‌کنند بلکه اغلب برای بهینه‌سازی فرآیندها استفاده می‌شوند. اکسیداسیون توسط هوا و مواد اکسیدان انجام می‌شود.

۳-۶-۲- ترسیب

تبدیل آرسنیک محلول به شکل ماده جامد معدنی با حلالیت کم مانند آرسنات کلسیم، ترسیب نامیده می‌شود که با ته‌نشینی و فیلتراسیون آرسنیک حذف می‌شود. زمانی که مواد لخته‌کننده افزوده و لخته تشکیل می‌شود، باعث رسوب‌دهی می‌شود گرچه ممکن است جامدات تشکیل شده به صورت معلق باقی بمانند. بنابراین نیاز به فرآیندهای جدایش جامد-مایع به ویژه لخته شدن و فیلتراسیون بوده و عملکرد این مکانیسم ۸۰ تا ۹۰ درصد است.

۳-۶-۳- جذب سطحی و تبادل یونی

مواد جامد مختلفی مانند لخته‌های هیدروکسید آهن و آلومینیم، میل ترکیبی شدیدی با آرسنیک محلول دارند. آرسنیک در سطوح این جامدات به شدت جذب شده و به طور موثری از محلول جدا می‌شود. روش تبادل یونی نیز به عنوان شکل ویژه‌ای از جذب در نظر گرفته می‌شود. تبادل یونی شامل جابه‌جایی برگشت‌پذیر یون جذب شده بر یک سطح جامد با یک یون محلول است.

۳-۶-۴- جداسازی به روش غشای نیمه‌تراوا

بعضی از غشاهای نیمه‌تراوا نسبت به یک سری ترکیبات محلول مشخص، نفوذپذیر و نسبت به بقیه غیر قابل نفوذ هستند. این غشاها مانند یک صافی مولکولی برای حذف آرسنیک محلول به همراه بسیاری ترکیبات محلول و معلق استفاده می‌شوند. علاوه بر این جداسازی جامد-مایع نیز یکی از فرآیندهای حذف است.

۳-۶-۵- فرایندهای خنثی سازی بیولوژیکی

در سال های اخیر استفاده از باکتری ها یا گیاهان بیش انباشتگر^۱ برای حذف مواد سمی مورد استفاده قرار گرفته است.

۳-۶-۶- خنثی سازی آرسنیک از محیط آبی با فرآیند جذبی^۲

فرایندهای حذف آرسنیک از آب شامل ترسیب، فرایندهای غشایی و جذب است. در این میان فرآیند جذب به دلیل سهولت جدایش جاذب از محیط آبی به عنوان یک روش امیدبخش در نظر گرفته شده است. آلومینای فعال و تبادل یونی دو فرآیند جذبی هستند که در حذف آرسنیک از محیط آبی موثراند. روش استفاده از آلومینای فعال یک فرآیند جذبی-سطحی است که ویژگی مناسبی برای حذف آرسنیک دارد. در استفاده از آلومینای فعال، یون های آلایند با هیدروکسیدهای سطحی روی آلومینا مبادله می شوند و زمانی که محل های جذب روی سطح آلومینا پر شود، بستر باید احیا شود که این کار با استفاده از یک باز قوی (به طور شاخص هیدروکسید سدیم) و خنثی کننده اسیدی (اسید سولفوریک) انجام می شود.

عملکرد حذف بیشتر از ۹۰ درصد و غلظت آرسنیک خروجی کمتر از یک میکروگرم در لیتر است.

عمل جذب با آلومینای فعال یک فرآیند فیزیکی/شیمیایی است. گرچه واکنش های شیمیایی درگیر در آلومینای فعال در حقیقت نوعی تبادل یونی هستند اما آلومینای فعال یک عامل جذب سطحی در نظر گرفته می شود که ویژگی مناسبی برای حذف آرسنیک دارد.

۳-۶-۷- خنثی سازی آرسنیک با استفاده از آهن خنثی (صفر ظرفیتی)

آهن خنثی (ZVI) به عنوان یک ماده ارزان قیمت و در دسترس با قابلیت های بالای حذف آرسنیک به عنوان یک گزینه مناسب برای تصفیه پساب های آلوده کاربرد دارد که باید دارای خصوصیتی به شرح زیر باشد:

- عملکرد حذف ۹۹/۸ درصد آرسنیک

- ظرفیت جذب ۷/۵ میلی گرم در لیتر به ازای هر میلی گرم آهن

- حذف آرسنیک در pH های طبیعی محیط آبی

- حذف هر دو نوع آرسنیک سه و پنج ظرفیتی

- حذف آرسنیک در زمان های تماس کوتاه حدود نیم تا سه ساعت

- قابلیت تصفیه آب در نقطه مصرف

- ارزان و در دسترس بودن

علاوه بر آهن خنثی فلزاتی مانند پلاتین یا سایر فلزات با ظرفیت خنثی برای حذف آرسنیک نیز استفاده شده است.

۳-۶-۸- مقایسه راندمان فرایندهای خنثی سازی آرسنیک

با توجه به موارد یاد شده روش های عمده حذف آرسنیک از محیط آبی به طور خلاصه به شرح زیر است:

1- Hyperaccumulator

2- Sorption

- لخته شدن و فیلتراسیون (عملکرد حذف ۸۰ تا ۹۰ درصد و غلظت آرسنیک خروجی کمتر از ۱۰ میکروگرم در لیتر)
- رزین‌های مورد استفاده برای تبادل یونی (با غلظت آرسنیک خروجی کمتر از ۲ میکروگرم در لیتر)
- استفاده از آلومینای فعال (با غلظت آرسنیک خروجی کمتر از یک میکروگرم در لیتر، عملکرد حذف بیشتر از ۹۰ درصد)
- روش‌های غشایی (عملکرد حذف اسمز معکوس و الکترودیالیز به ترتیب بیشتر از ۹۰ و ۹۵ درصد و غلظت آرسنیک خروجی به ترتیب کمتر از ۲ و کمتر از ۳ میکروگرم در لیتر)
- علاوه بر روش‌های یاد شده، می‌توان از تکنولوژی‌های نوین از قبیل اکسیداسیون آهن-منگنز با عملکرد حذف بیش از ۸۰ درصد، جذب بر روی اکسیدهای فلزی، جذب بر روی فلزات احیا شده، ساکن‌سازی در محل و تبادل یون و جذب با استفاده از مواد جاذب طبیعی و روش‌های بیولوژیکی تجزیه با گیاه و استفاده از باکتری‌ها/بیوفیلتراسیون نام برد.

فصل ۴

روش‌های اندازه‌گیری و

خنثی‌سازی ترکیبات حاوی گوگرد

۴-۱- حد مجاز ترکیبات گوگردی

حداکثر مقدار مجاز سولفات در آب آشامیدنی مطابق با نشریه شماره ۱۰۵۳ سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران سال ۱۳۸۸ از ۲۵۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر است. حداکثر میزان مجاز ترکیبات گوگردی در پساب معدنی مطابق جدول ۴-۱ است.

جدول ۴-۱- حداکثر میزان مجاز ترکیبات گوگردی در پساب معدنی بر حسب میلی‌گرم در لیتر

آلاینده	تخلیه به آب‌های سطحی	برای مصارف کشاورزی و آبیاری	تخلیه به آب‌های زیرزمینی
سولفید (H_2S)	۳	۳	۳
سولفیت (SO_3)	۱	۱	۱
سولفات (SO_4)	۴۰۰	۵۰۰	۴۰۰

۴-۲- تعیین مقدار سولفید به روش فتومتری با متیلن‌بلو

این روش برای تعیین مقدار سولفید محلول در محدوده غلظت جرمی از ۰/۰۴ تا ۱/۵ میلی‌گرم در لیتر است. غلظت‌های بالاتر را می‌توان با استفاده از روش رقیق‌سازی اندازه‌گیری کرد. نمونه آب به منظور جداسازی^۱ مواد معلق و سولفیدهای با حالیت کم باید صاف شود. برای حفظ سولفیدهای موجود در محلول صاف شده، محلول آسکوربات اضافه می‌شود. جداسازی سولفیدها از محلول، زیر صافی با استفاده از نیتروژن و انتقال به بالن دریافت‌کننده حاوی محلول آبی استات روی انجام می‌شود. در بالن حجمی دریافت‌کننده با اضافه کردن محلول اسیدی دی‌متیل-P-فنیل‌دی‌آمین، لوکومتیلن‌بلو تشکیل می‌شود و با اضافه کردن یون‌های آهن سه ظرفیتی، عمل اکسیداسیون آن به متیلن‌بلو انجام می‌شود. جذب این کمپلکس در طول موج ۶۶۵ نانومتر اندازه‌گیری می‌شود. یون‌هایی که غلظت جرمی آن‌ها مساوی یا کمتر از اعداد ذکر شده در جدول ۴-۲ باشد و دی‌سولفید کربن با غلظت جرمی کمتر از ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و یا اتیل‌مرکاپتان با غلظت جرمی کمتر از یک میلی‌گرم در لیتر مزاحمتی ایجاد نمی‌کنند.

جدول ۴-۲- حداکثر غلظت قابل قبول یون‌های مزاحم در اندازه‌گیری سولفید محلول به روش فتومتری با استفاده از متیلن‌بلو

یون	غلظت (میلی‌گرم در لیتر)
سیانید	۲
یدید	۲۰
تیوسولفات	۹۰۰
تیوسیانات	۹۰۰
سولفیت	۷۰۰

۴-۲-۱- واکنش‌گرها

در این روش فقط از واکنش‌گرهای با درجه خلوص آزمایشگاهی و آب مقطر استفاده می‌شود.

- اسید سولفوریک با چگالی ۱/۸۴ گرم در میلی‌لیتر

- محلول هیدروکسید سدیم ۳۲ درصد (w/w)، غلظت محلول هیدروکسید سدیم تقریباً ۱۰ مول در لیتر

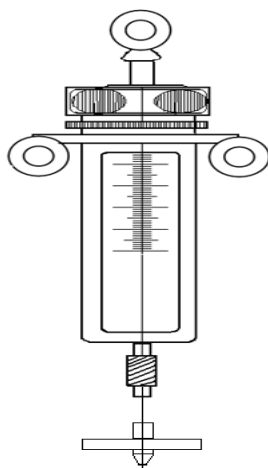
- محلول استات روی: ۲۰ گرم استات روی دو آبه $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ در آب حل و به حجم یک لیتر رسانده شود. ممکن است محلول تهیه شده کدر باشد ولی مزاحمتی در اندازه گیری ایجاد نمی کند.
- محلول بافر فتالات با $pH=4 \pm 0.1$: ۸۰ گرم پتاسیم دی هیدروژن فتالات ($C_8H_5KO_4$) در ۹۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شود. pH محلول باید با استفاده از مواد شیمیایی مناسب بر روی ۴ تنظیم شود. (در صورت نیاز با افزودن محلول هیدروکسید سدیم رقیق با غلظت یک مول در لیتر یا محلول اسید کلریدریک با غلظت یک مول در لیتر pH روی ۴ تنظیم شود)
- محلول آسکوربات با $pH=10.0 \pm 0.1$: ۱۰ گرم اسید اسکوربیک ($C_6H_8O_6$) در ۹۰ میلی لیتر آب حل و pH آن با اضافه کردن محلول هیدروکسید سدیم ۱۰ مول در لیتر روی ۱۰ تنظیم و فوراً در بطری بسته شود. این محلول باید همیشه قبل از استفاده به صورت تازه تهیه شود.
- محلول واکنش گر رنگ ساز: دو گرم N,N -دی متیل ۱-۴- فنیل دی آمونیوم کلراید ($C_8H_{14}C_{12}N_2$) را در یک بالن حجم سنجی ۱۰۰۰ میلی لیتری با ۲۰۰ میلی لیتر آب به شکل سوسپانسیون در آورید. با احتیاط ۲۰۰ میلی لیتر اسید سولفوریک با چگالی ۱/۸۴ به آن افزوده، خنک کرده و با آب به حجم برسانید.
- محلول سولفات آمونیم آهن سه ظرفیتی: ۵۰ گرم سولفات آمونیم آهن سه ظرفیتی ۱۲ آبه $[NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ به یک بالن حجم سنجی ۵۰۰ میلی لیتر ریخته شود. ۱۰ میلی لیتر اسید سولفوریک با چگالی ۱/۸۴ گرم در لیتر افزوده شده و با احتیاط با آب به حجم رسانده شود.
- محلول ذخیره سولفید سدیم: مقدار کافی سولفید سدیم آب دار $[Na_2S \cdot xH_2O (X=7-9)]$ تقریباً معادل با ۰/۵ گرم گوگرد به صورت سولفید با مقدار تیوسولفات کمتر از ۰/۵ درصد در یک بالن حجم سنجی ۱۰۰۰ میلی لیتری منتقل و با آب مقطر به حجم رسانده شود. این محلول به مدت ۲ تا ۳ روز پایدار است. قبل از استفاده غلظت دقیق آن به روش یدومتری تعیین می شود.
- محلول استاندارد سولفید سدیم: ۱۰ میلی لیتر از محلول ذخیره سولفید سدیم به وسیله پپیت در بالن حجم سنجی ۱۰۰۰ میلی لیتری منتقل و با آب مقطر به حجم رسانده شود. یک میلی لیتر از این محلول استاندارد تقریباً حاوی ۵ میکروگرم سولفید است. غلظت دقیق این محلول به روش یدومتری تعیین می شود. این محلول قبل از استفاده به صورت تازه تهیه شود.

۴-۲-۲- وسایل نمونه برداری و آزمایش

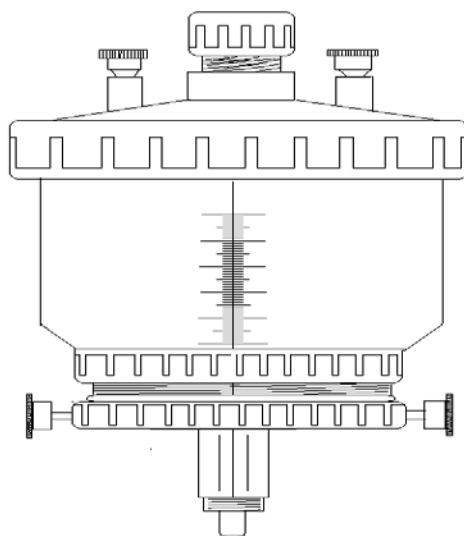
- وسایل پالایش، مانند سرنگ پیستون سه حلقه ای با ظرفیت ۵۰ میلی لیتر، به انضمام یک صافی یک طرفه با اندازه منفذ ۰/۴۵ میکرومتر (شکل ۴-۱).
- برای پساب هایی که پالایش آن ها مشکل است، می توان از یک پالایش فشاری با فیلتر غشایی (اندازه منفذ ۰/۴۵ میکرومتر) استفاده کرد (شکل ۴-۲).
- وسایل تجزیه ای برای جداسازی سولفید: این وسیله شامل یک بالن واکنش به ظرفیت ۲۵۰ میلی لیتر، با یک اتصال شیشه ای سمباده ای جانبی برای اتصال به یک قیف قطره ای^۱ با ظرفیت ۱۰۰ میلی لیتر است که لوله ورودی گاز در انتهای قیف تعبیه شده و این لوله به انتهای بالن واکنش می رسد. یک خنک کننده یا یک لوله آبپاش و یک لوله جذب نیز به شکل قائم بر روی بالن واکنش نصب شده است (شکل ۴-۳). وسایل مورد نیاز عبارتند از:

1- Drop funnel

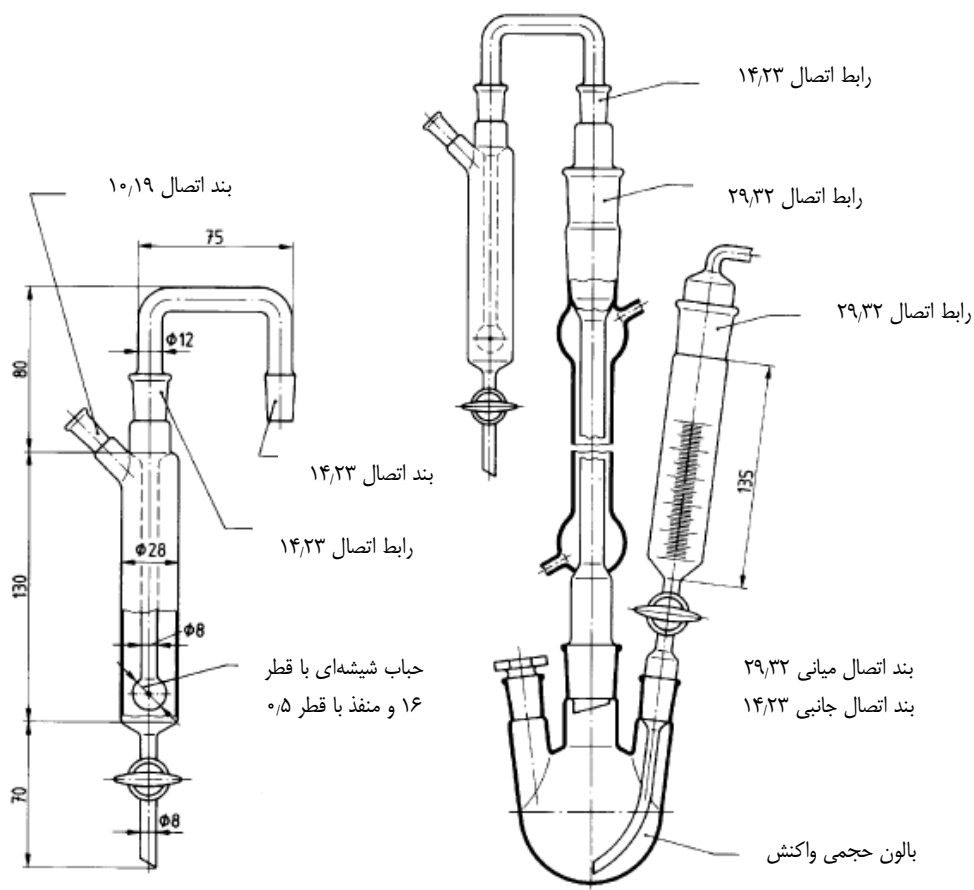
- استوانه مدرج با ظرفیت ۲۵ میلی‌لیتر
- بالن حجم‌سنجی با ظرفیت ۵۰، ۱۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌لیتر
- پیپت‌های مدرج با ظرفیت یک و ۱۰ میلی‌لیتر
- پیپت تک نشانه با ظرفیت ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌لیتر
- پخش‌کننده^۱
- سرنگ‌های میکرولیتری
- منبع گاز نیتروژن، با خلوص ۹۹/۹۹۶ درصد (w/w)
- ابزار اندازه‌گیری جریان گاز، مناسب برای جریان حجمی گاز ۴۰ لیتر در ساعت
- pH متر مجهز به الکتروود مناسب
- طیف‌سنج یا نورسنج فیلتردار، مناسب برای اندازه‌گیری در ۶۶۵ نانومتر
- سلول با طول مسیر (قطر) یک سانتی‌متر



شکل ۴-۱- سرنگ پیستون سه حلقه‌ای



شکل ۲-۴- وسیله فیلتراسیون غشایی



شکل ۳-۴- نمای وسیله تجزیه ای برای تعیین سولفید محلول

۳-۲-۴- نمونه برداری و آماده سازی در محل

اگر در مورد غلظت سولفید نمونه اطلاعاتی در دسترس نباشد در محدوده کاربرد این روش قرار می‌گیرد. به منظور تعیین مقادیر کمتر سولفید، چندین نمونه جداگانه مطابق با روش الف و ب، صاف و نگهداری می‌شود. نمونه‌های صاف شده باید به سرعت و در کمتر از ۲۴ ساعت از زمان نمونه‌برداری اندازه‌گیری شوند.

الف- نمونه‌های پساب با قابلیت صاف شدن آسان:

- ۵ میلی‌لیتر از محلول اسکوربات به وسیله پیپت به بالن حجم‌سنجی ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شود.

- نمونه پساب به درون سرنگ پیستون سه حلقه‌ای با ظرفیت ۵۰ میلی‌لیتر کشیده شود.

- مبدل پالایش یک طرفه به سرنگ متصل شده و نمونه پساب همراه با صاف کردن آن به درون بالن حجم‌سنجی تا رسیدن به خط نشانه منتقل شود.

ب- نمونه‌برداری پساب‌هایی که صاف کردن آن‌ها مشکل است:

- ۵ میلی‌لیتر از محلول اسکوربات به وسیله پیپت به بالن حجم‌سنجی ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شود.

- بالن حجم‌سنجی و وسیله پالایش فشاری تقریباً به مدت ۱۰ دقیقه با نیتروژن شستشو شود. ظرف نگهداری نمونه کاملاً با

نمونه پساب مورد آزمون پر شود و با نیتروژن با فشار دو بار (۲ bar) در بالن حجم‌سنجی ۵۰ میلی‌لیتری صاف شود و این عمل تا رسیدن به خط نشانه ادامه یابد.

- اتصالات میان وسیله پالایش فشاری و بالن حجم‌سنجی باید به گونه‌ای طراحی شود که ورود هوا به حداقل برسد.

- زمان پالایش نباید بیشتر از ۵ دقیقه باشد.

الف- انجام آزمایش

- ۲۵ میلی‌لیتر از محلول بافر فتالات، در درون بالن واکنش ریخته شود (شکل ۳-۴).

- ۲۰ میلی‌لیتر محلول استات روی درون لوله جذب ریخته شود.

- دستگاه آماده شده و گاز نیتروژن با شدت جریان ۴۰ لیتر در ساعت و به مدت ۲ دقیقه از محلول عبور داده شود.

- محلول صاف شده از مراحل نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه، در محل نمونه‌برداری به وسیله قیف قطره‌ای به ظرف واکنش منتقل شود.

- قیف قطره‌ای با مقدار کمی آب شستشو و نیتروژن با شدت جریان ۴۰ لیتر در ساعت به مدت ۳۰ دقیقه از محلول عبور داده شود.

- لوله جذب جدا شده و از طریق اتصالات شیشه‌ای سمباده‌ای، ۱۰ میلی‌لیتر محلول واکنش‌گر رنگ‌ساز و سپس یک میلی‌لیتر محلول سولفات آمونیم آهن سه ظرفیتی اضافه شود.

- لوله جذب کاملاً با آب پر و درب آن بسته و تکان داده شود. مدت توقف ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شود.

- محلول به بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل و لوله جذب با مقدار کمی آب کاملاً شستشو و محلول حاصل به بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری اضافه شود.

- بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری با آب به حجم رسانده شود. میزان جذب آن در طول موج ۶۶۵ نانومتر در مقابل آب اندازه‌گیری شود.

اگر غلظت جرمی سولفید از ۱/۵ میلی گرم در لیتر بیشتر باشد، اندازه گیری باید تکرار شود و از مقدار کمتری آب صاف شده و نگهداری شده استفاده شود.

ب- اندازه گیری محلول شاهد

با روش مشابه یک آزمون شاهد با استفاده از حجم یکسان آب انجام شود. نتیجه به دست آمده برای محلول شاهد نباید از مقدار محاسبه شده جذب نمونه به طور معنی داری انحراف داشته باشد.

پ- منحنی واسنجی

- منحنی واسنجی به دست آمده از اندازه گیری ها با سلول یک سانتی متری، در سراسر محدوده غلظت کاملاً خطی نیست. برای ارزیابی، باید از قسمت خطی منحنی واسنجی استفاده شود.

- محلول های واسنجی از محلول استاندارد سولفید سدیم تهیه می شود، به طوری که غلظت سولفید نمونه آب مورد آزمایش در محدوده غلظت محلول های واسنجی باشد.

- غلظت جرمی سولفید در محلول های واسنجی باید در محدوده مورد انتظار قرار داشته باشد.

به عنوان مثال برای محدوده غلظتی ۰/۲ تا ۰/۷ میلی گرم در لیتر (۰/۱ تا ۰/۳ میلی گرم سولفید)، به شرح زیر عمل شود:

- در هفت بالن حجم سنجی ۱۰۰ میلی لیتری، به هر یک ۲۰ میلی لیتر محلول استات روی اضافه شود.

- مقادیر ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ و ۱۴ میلی لیتر از محلول استاندارد سولفید سدیم به هر یک از بالن های حجم سنجی منتقل شود.

هفتمین بالن حجم سنجی متعلق به محلول شاهد است.

- ۱۰ میلی لیتر محلول واکنش گر رنگ ساز و یک میلی لیتر محلول سولفات آمونیم آهن سه ظرفیتی به محلول هر بالن

حجم سنجی اضافه و با حدود ۴۰ میلی لیتر آب رقیق شود.

- درب بالن های حجم سنجی بسته شده و تکان داده شود و با آب دو بار تقطیر شده به حجم رسانده شود.

- بعد از ۱۰ تا ۲۰ دقیقه، جذب هر یک در طول موج ۶۶۵ نانومتر در مقابل آب در سلول مرجع اندازه گیری شود.

- غلظت جرمی سولفید های محلول های واسنجی تقریباً برابر با صفر (شاهد)، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷ میلی گرم در لیتر

است.

- غلظت دقیق محلول های واسنجی سولفید به روش یدومتری تعیین شود.

- نمودار به نحوی رسم شود که غلظت جرمی سولفید محلول های واسنجی در محور طول ها و مقادیر جذب های مربوطه در

محور عرض ها قرار گیرد.

- خط رگرسیون مناسب به داده های اندازه گیری شده برازش شود.

همچنین می توان یک تابع واسنجی به روش تحلیل رگرسیون آماری و با استفاده از غلظت جرمی محلول های واسنجی و مقادیر

جذب مربوطه به دست آورد.

- شیب خط مقدار حساسیت بر حسب میلی گرم در لیتر است.

- عرض از مبدا، میزان جذب نمونه بدون افزودن محلول استاندارد سولفید است.

- عرض از مبدا به علاوه شیب تابع تحلیلی باید در فواصل منظم برای انحرافات معنی‌دار بررسی شود. به ویژه زمانی که هر یک از واکنش‌گرهای مورد استفاده جدید باشند، این عامل اهمیت بیشتری پیدا می‌کند.

هر طیف‌سنج و هر سلول، به ترتیب به منحنی واسنجی یا تابع متعلق خود را نیاز دارد.

ت- محاسبات

غلظت جرمی سولفید محلول در آب (میلی گرم در لیتر) با استفاده از رابطه ۴-۱ محاسبه می‌شود:

$$m = \frac{f(A_l - A_{l,o})}{bV} \quad (1-4)$$

که در آن:

m غلظت جرمی سولفید (میلی گرم در لیتر)

A_l میزان جذب نمونه آب مقطر

$A_{l,o}$ میزان جذب محاسبه شده محلول شاهد

l مشخص‌کننده طول سلول

f فاکتور تبدیل، (در اینجا f مساوی ۱۰۰ میلی‌لیتر)

b میزان حساسیت بر حسب میلی گرم در لیتر

V حجم مایع صاف شده مورد استفاده برای آزمون، (در اینجا V برابر است با ۴۵ میلی‌لیتر)

در زمان محاسبه نتایج، هر مرحله رقیق‌سازی باید در محاسبات منظور شود.

غلظت جرمی سولفید محلول در نمونه پس‌اب باید با تقریب ۰/۰۱ میلی گرم گرم شود و بیشتر از دو رقم معنی‌دار (به عنوان مثال:

سولفید محلول ۰/۵۵ میلی گرم در لیتر) گزارش نشود.

۴-۳- تعیین مقدار سولفات

۴-۳-۱- روش توریدیمتری (کدورت‌سنجی) با حد حساسیت ۱ تا ۳۰ میلی گرم در لیتر

در این روش یون سولفات در محیط اسید کلریدریک با کلرید باریم تولید سولفات باریم سوسپانسیون می‌کند. جذب سوسپانسیون سولفات باریم به روش اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری می‌شود. یون سولفات تنها یونی است که در دمای اتاق تحت شرایط اسیدی قوی، تولید ترکیبات نامحلول در آب‌های معمولی می‌کند. صحت روش برای غلظت‌های بیش از ۳۰ میلی گرم در لیتر کاهش می‌یابد. بنابراین، رقیق کردن با آب دو بار تقطیر شده برای رسیدن به محدوده غلظت مناسب ضروری است.

واکنش‌گرهای مورد استفاده در این روش عبارتند از:

- معرف حالت دهنده: ۵۰ میلی‌لیتر گلیسرول با محلولی از ۳۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ، ۳۰۰ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر شده، ۱۰۰ میلی‌لیتر الکل اتیلیک ۹۵ درصد و یا الکل ایزوپروپیل و ۷۵ گرم کلرید سدیم مخلوط شود.

- کلرید باریم: از بلورهای کلرید باریم با اندازه ۵۰۰ تا ۸۵۰ میکرون استفاده شود.

- محلول ذخیره سولفات: ۱/۴۷۹ گرم سولفات سدیم بدون آب (Na_2SO_4) در آب دو بار تقطیر شده حل و به حجم یک لیتر رسانده شود (یک میلی لیتر برابر ۱۰۰۰ میکروگرم یون سولفات).

الف- واسنجی-محدوده غلظت یک تا ۳۰ میلی گرم در لیتر

- تهیه محلول های حد واسط استاندارد (محلول ها روزانه تهیه شود).

- ۱۰۰ میلی لیتر از استانداردها مطابق با جدول ۳-۴ تهیه شود.

جدول ۳-۴- محلول های استاندارد سولفات

غلظت نهایی سولفات (میلی گرم در لیتر)	حجم محلول ذخیره سولفات رقیق شده (میلی لیتر)
۱۰	۱:۱۰۰
۲۰	۲:۱۰۰
۳۰	۳:۱۰۰

یک نمونه شاهد از ۱۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر شده تهیه شود. استانداردها و محلول های شاهد مانند نمونه، مورد آزمایش قرار می گیرند.

ب- انجام آزمایش

- نمونه رقیق شده تا ۱۰۰ میلی لیتر در یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتر ریخته شود.

- دقیقاً ۵۰ میلی لیتر از معرف حالت دهنده به آن اضافه شود.

- با استفاده از همزن مغناطیسی، محلول به هم زده شود. همزن مغناطیسی با سرعت ثابت و از میله همزن با شکل و اندازه مشابه استفاده شود.

- در ضمن این که محلول هم زده می شود، یک پیمانه کوچک ۰/۲ تا ۰/۳ گرم از بلور کلرید باریم (BaCl_2) اضافه و فوراً با استفاده از زمان سنج اندازه گیری زمان شروع شود.

- با سرعت ثابت به مدت یک دقیقه هم زده شود.

- در پایان هم زدن، نمونه در یک سلول با طول مسیر ۵ سانتی متر ریخته شده و مقدار جذب در طول موج ۴۲۰ نانومتر درست پس از ۴ دقیقه خوانده شود.

- پس از هر ۱۰ تا ۱۲ نمونه مجهول، یک نمونه استاندارد ۲۰ میلی گرم در لیتر سولفات آزمایش شود (جدول ۳-۴) تا از پایدار بودن شرایط آزمایش اطمینان حاصل شود.

- اگر هر گونه کدورتی موجود باشد، از جذب نمونه به علاوه حالت دهنده به عنوان محلول شاهد برای نمونه مورد نظر استفاده شود.

پ- محاسبات

غلظت سولفات در یک نمونه با استفاده از رگرسیون خطی استانداردهای واسنجی با محدوده غلظت ۱ تا ۳۰ میلی گرم در لیتر، یا با استفاده از منحنی واسنجی، تغییرات جذب استانداردهای واسنجی در مقابل غلظت رسم و غلظت نمونه مستقیماً از منحنی خطی واسنجی محاسبه شود.

۴-۳-۲- روش گراویمتری (وزن‌سنجی) با خشک کردن باقی‌مانده با حد حساسیت بیشتر از ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر

در این روش با اضافه کردن کلرید باریم، سولفات در محیط اسید کلریدریک به رسوب سولفات باریم (BaSO_4) تبدیل می‌شود. رسوب سولفات باریم شسته می‌شود تا عاری از کلرید باشد. سپس خشک شده و وزن می‌شود. این روش در معرض بسیاری از مواد مزاحم است. عواملی که منجر به نتایج زیاده‌تر از مقدار واقعی می‌شود شامل مواد معلق، سیلیس، کلرید باریم، نیترات، نیتريت، سولفیت و ذرات آب محبوس شده است. حضور سولفات فلزات قلیایی باعث کاهش نتایج نسبت به مقدار واقعی می‌شود. از این روش فقط هنگامی استفاده می‌شود که غلظت سولفات بسیار زیاد باشد (بیشتر از ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و مواد مزاحم اهمیت زیادی نداشته باشند. از این روش برای اندازه‌گیری نمونه‌هایی که غلظت یون سولفات آن‌ها کمتر از ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر باشد، نمی‌توان استفاده کرد. واکنش‌گرهای مورد استفاده در این روش عبارتند از:

- شناساگر متیل‌رد^۱: ۱۰۰ میلی‌گرم نمک سدیم متیل‌رد در آب دو بار تقطیر شده حل و به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شود.
- اسید کلریدریک ۶ نرمال: در زیر هود، به دقت ۵۰۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ به ۵۰۰ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر شده اضافه و سپس خنک و به حجم یک لیتر رسانده شود.
- محلول رسوب دهنده کلرید باریم دوآبه: ۱۰۰ گرم از کلرید باریم ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) در آب دو بار تقطیر شده حل، به حجم یک لیتر رسانده و از GF/C^۲ یا صافی غشایی^۳ عبور داده شود. یک میلی‌لیتر از این محلول تقریباً ۴۰ میلی‌گرم سولفات رسوب داده می‌شود.
- معرف نیترات نقره-اسید نیتریک: ۸/۵ گرم AgNO_3 در آب دو بار تقطیر شده حل، ۰/۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ اضافه و با آب دو بار تقطیر شده به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر رسانده شود.
- استاندارد سولفات سدیم: مقدار کمی از Na_2SO_4 بی‌آب در ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد در آون به مدت یک ساعت خشک شود. سپس در دسیکاتور خنک شود.

الف- وسایل مورد نیاز

- اتوکلاو یا حمام بخار: اتوکلاو باید قادر به حفظ دما در محدوده ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد و همچنین چند-حرارتی^۴ باشد.
- صافی: صافی باید دارای شبکه شیشه‌ای ریز (با منافذ به بزرگی حداکثر ۵ میکرومتر) و قابلیت قرار گرفتن بر روی ظرف صافی خلا را داشته باشد.
- کاغذ صافی: کاغذ صافی GF/C (یا مشابه آن) برای قرار دادن روی دستگاه صافی مورد نیاز است.
- آون خشک‌کننده: دمای آن باید در حدود ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد یا بالاتر باشد.
- ترازوی آنالیتیک: ترازو باید قابلیت وزن کردن تا ۰/۱ میلی‌گرم را داشته باشد.
- شیشه ساعت: شیشه ساعت باید اندازه مناسب برای پوشاندن در بشر ۵۰۰ میلی‌لیتر را داشته باشد.

1- Methylene red

2- Glass fiber filter: whatman GF.C

3- Membrane filter: millipor HA (0.45 μm)

4- Multi-thermal

- pH متر

ب- واسنجی

در این روش احتیاج به واسنجی نیست. با این وجود، انجام آزمایش بر روی یک استاندارد برای اطمینان از قابل اعتماد بودن عملیات هضم، صاف کردن و خشک کردن توصیه می شود. دو نمونه ۶۰ میلی گرم از Na_2SO_4 خشک و خنک شده دقیقاً وزن و در دو بشر ۵۰۰ میلی گرم ریخته شود. مقادیر وزن شده تا دقت ۰/۱ میلی گرم یادداشت شود. این وزن از Na_2SO_4 در حدود ۱۰۰ میلی گرم رسوب BaSO_4 تولید می کند. حدود ۲۵۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر شده به آن اضافه و حل شود (در این مرحله حجم اهمیت چندانی ندارد). دو نمونه محلول شاهد ۲۵۰ میلی لیتر از آب دو بار تقطیر شده تهیه شود. (با محلول های شاهد هم مانند نمونه ها عمل شود)

پ- روش آزمایش

- اگر پیش از تجزیه، نمونه ها در معرض هوای اضافی قرار گیرد، سولفیدها و سولفیت ها به علت اکسایش به سولفات ایجاد مزاحمت می کنند. ترکیبات آلی در مقادیر قابل توجه (نمونه ای با شاخص پرمنگنات بیشتر از ۳۰ میلی گرم در لیتر اکسیژن) آنیون ها و کاتیون های معدنی مانند کرومات، فسفات، نترات، سیلیکات و کلسیم در صورتی که بیش از حدود قابل تحمل به ترتیب ۱۰، ۱۰۰، ۲/۵ و ۵۰ میلی گرم در لیتر نباشند ایجاد مزاحمت نخواهند کرد. اگر مقادیر این ترکیبات بیش از حد ذکر شده باشد قبل از رسوب گیری باریم به صورت سولفات باریم باید بر اساس روش های جداسازی آنیون ها و کاتیون های مزاحم از محیط خارج شوند.

- حجمی از نمونه که حاوی حدود ۵۰ میلی گرم یون سولفات است به دقت در یک بشر ۵۰۰ میلی لیتر ریخته شود. حجم نمونه نباید بیشتر از ۱۵۰ میلی لیتر باشد.

- با آب دو بار تقطیر شده حجم محلول به حدود ۲۵۰ میلی لیتر برسد.

- با اسید کلریدریک ۶ نرمال، pH در حدود ۴/۵ تا ۵ تنظیم شود.

- ۲ میلی لیتر دیگر از اسید کلریدریک ۶ نرمال اضافه شود.

کاهش pH در این قسمت برای جلوگیری از رسوب کربنات باریم و فسفات باریم است. در pH ۴/۵ تا ۵، رسوب BaSO_4 حلالیت کم دارد. بنابراین محدود کردن غلظت BaSO_4 یونیزه و ثابت نگه داشتن غلظت اسید، مهم است.

- محلول به آرامی با میله شیشه ای هم زده شود تا به جوش آید. ۵ میلی لیتر از محلول رسوب دهنده BaCl_2 گرم به آن اضافه شود. در این حالت رسوب باید کامل باشد و افزودن ۲ میلی لیتر اضافی BaCl_2 رسوب چندانی ایجاد نمی کند.

- میله شیشه ای همزن با مقدار کمی آب دو بار تقطیر شده در بشر شستشو شود.

- سر بشرها با شیشه ساعت (که تقریباً آزاد بر روی بشر قرار دارد) پوشانده شود.

- محلول در اتوکلاو و یا حمام بخار در ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتی گراد حداقل به مدت دو ساعت به حال خود رها شده و سپس در دمای اتاق خنک شود.

- صافی های GF/C بر روی سیستم صافی قرار داده شود. اطمینان حاصل شود که صافی ها اندازه باشند و به خوبی در دستگاه صافی قرار گیرند. سیستم صافی به منبع خلا وصل و با آب دو بار تقطیر شده شسته شود.

- صافی تا وزن ثابت در آون ۱۰۵ درجه سانتی گراد یا بالاتر خشک شود.

- در دسیکاتور خنک و سپس وزن شود.

- نمونه‌ها در دمای اتاق از سیستم صافی از پیش وزن شده عبور داده شود. از آب دو بار تقطیر شده برای شستن تمام رسوب بشر استفاده شود.

- رسوب با آب دو بار تقطیر با دمای ملایم در صافی شسته شود. محلول شستشو که در ظرف صافی خلا قرار دارد با اضافه کردن چند قطره $\text{AgNO}_3\text{-HNO}_3$ برای حضور کلرید، مورد آزمایش قرار گیرد. اگر کلرید موجود باشد رنگ محلول شستشو شیری و یا کدر می‌شود. این محلول دور ریخته شود و عمل شستشوی رسوب با آب دو بار تقطیر شده با دمای ملایم ادامه یابد تا آن که محلول شستشو عاری از کلرید شود.

- صافی و رسوب تا وزن ثابت، خشک شود. روش آماده کردن صافی باید با دقت انجام گیرد.

- صافی در دسیکاتور خنک، دو بار وزن شده و نتیجه یادداشت شود.

ث- محاسبات

- برای هر نمونه، استاندارد و یا شاهد، وزن BaSO_4 (بر حسب میلی گرم) به دست آمده یادداشت شود.

(وزن صافی بر حسب میلی گرم) - (وزن رسوب بر حسب میلی گرم + وزن صافی بر حسب میلی گرم) = وزن BaSO_4

- مقدار BaSO_4 شاهد از مقدار BaSO_4 هر یک از استانداردها و نمونه‌ها کم شود. این نتایج تصحیح شده در محاسبات زیر به کار می‌رود.

- درصد بازیابی استاندارد از رابطه ۴-۲ محاسبه می‌شود:

$$R = \frac{A}{1.64B} \times 100 \quad (2-4)$$

که در آن:

R درصد بازیابی

A BaSO_4 به دست آمده از استاندارد (میلی گرم)

B Na_2SO_4 وزن شده (میلی گرم)

اگر درصد بازیابی $90\% \leq R \leq 100\%$ است، اقدامات تصحیح‌کننده لازم برای یافتن علت پایین بودن نتایج به عمل آید.

- اگر درصد بازیابی استاندارد ۹۰ تا ۱۰۰ درصد است، نتایج از رابطه ۴-۳ محاسبه می‌شود:

$$m = \frac{411.6C}{D} \quad (3-4)$$

که در آن:

m غلظت یون سولفات (میلی گرم در لیتر)

C رسوب BaSO_4 تشکیل شده (میلی گرم)

D حجم نمونه (میلی لیتر)

اگر نتایج اندازه گیری استانداردها بالا باشد، علت این امر ممکن است ناشی از آب محبوس شده باشد به این معنی که آب یا محلول مادر به طور فیزیکی در رسوب BaSO_4 به دام افتاده است. اگر مشکل محبوس شدن^۱ ادامه پیدا کند از روش سوزاندن استفاده شود. باقیمانده به جای خشک کردن در آون، در کوره با دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد سوزانده شود.

۴-۴- تعیین مقدار سولفیت

برای تعیین مقدار سولفیت از روش تیتراسیون استفاده شود. در این روش نمونه اسیدی با تیتراکننده استاندارد یدید-یدات پتاسیم تیترا شود. تیتراکننده تولید ید (I_2) می کند که با سولفیت موجود در نمونه وارد واکنش می شود. وقتی تمام سولفیت مصرف شد، مازاد ید (I_2) با شناساگر، رنگ آبی تولید می کند. به محض جمع آوری نمونه، آزمایش اندازه گیری غلظت سولفیت انجام گیرد. واکنش گرهای مورد استفاده در این روش عبارتند از:

- اسید سولفوریک ۵۰ درصد: در زیر هود، ۵۰۰ میلی متر اسید سولفوریک غلیظ با ۵۰۰ میلی متر آب دو بار تقطیر آرام همراه با هم زدن اضافه و سپس خنک شود.

- تیتراکننده استاندارد یدید-یدات پتاسیم ۰/۰۱۲۵ نرمال: مقدار کمی از استاندارد اولیه KIO_3 در ۱۲۰ درجه سانتی گراد، به مدت ۴ ساعت خشک و در دسیکاتور خنک شود سپس ۴۴۵/۸ میلی گرم یدات پتاسیم (KIO_3) بی آب و ۴/۳۵ میلی گرم یدید پتاسیم (KI) و ۳۱۰ میلی گرم بی کربنات سدیم (NaHCO_3) در آب دو بار تقطیر حل و به حجم یک لیتر رسانده شود. یک میلی لیتر از این محلول معادل ۵۰۰ میکروگرم یون سولفیت است. تیتراکننده باید شفاف باشد (زرد رنگ نباشد). رنگ زرد مربوط به وجود ید (I_2) آزاد است که ممکن است در اثر pH بالای آب دو بار تقطیر (۸ یا ۷) و یا اکسیداسیون KI با هوا ایجاد شود. اکسیداسیون با هوا هنگامی انجام می شود که تاریخ مصرف معرف KI گذشته باشد و یا درون بطری تیره رنگ نگهداری نشده باشد.

- محلول EDTA: ۲/۵ گرم نمک دی سدیم EDTA در ۱۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل شود. این محلول در هنگام جمع آوری نمونه اضافه شود تا به عنوان تثبیت کننده، اثر مواد اکسیدکننده را کاهش دهد.

- شناساگر نشاسته

- اسید سولفامیک: از بلورهای $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ استفاده می شود.

الف- واسنجی

در این روش، نیاز به واسنجی نیست. با این حال، دو نمونه ۵۰ یا ۱۰۰ میلی لیتر محلول شاهد مطابق روش زیر باید همراه با نمونه استفاده شود.

ب- انجام آزمایش

- نمونه ها باید تازه و در دمای کمتر از ۵۰ درجه سانتی گراد تهیه شده و از تماس آن ها با هوا در تمام اوقات اجتناب شود و هیچگاه صاف نشوند. یک میلی لیتر محلول EDTA به ازای ۱۰۰ میلی لیتر از نمونه اضافه و فوراً آزمایش انجام گیرد.

- یک میلی لیتر از محلول اسید سولفوریک ۵۰ درصد به یک بالن ۲۵۰ میلی لیتر اضافه شود.

- برای حذف مزاحمت ناشی از یون نیتريت، ۰/۱ گرم بلور اسید سولفامیک اضافه شود.

- ۵۰ تا ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه در بالن ریخته و از تماس آن با هوا اجتناب شود. (نوک پیپت زیر سطح مایع قرار گیرد).
- یک میلی‌لیتر از شناساگر نشاسته اضافه شود.
- به سرعت با محلول استاندارد KI-KIO₃ در حال هم زدن تیتراژ شود.
- وقتی رنگ آبی کم رنگ ظاهر شد و ثابت ماند، نقطه پایان تیتراژ سیون است.
- حجم تیتراژ کننده مصرف شده یادداشت شود.

پ- محاسبه

مقدار سولفید در نمونه با استفاده از رابطه ۴-۴ محاسبه می‌شود:

$$m = \frac{40000N(A-B)}{D} \quad (4-4)$$

که در آن:

m غلظت یون سولفید (میلی‌گرم در لیتر)

A حجم تیتراژ کننده مورد نیاز نمونه (میلی‌لیتر)

B حجم تیتراژ کننده مورد نیاز شاهد (میلی‌لیتر)

N نرمالیه KI-KIO₃ (این نرمالیه معمولاً ۰/۰۱۲۵ است.)

D حجم نمونه (میلی‌لیتر)

۴-۵- روش‌های تخریب ترکیبات گوگردی و خنثی‌سازی سولفید

سولفیدهای قلیایی به عنوان منابع تولید سولفید هیدروژن استفاده می‌شوند. اکثر ترکیبات گوگرددار، فرار و تهوع‌آور هستند. بویایی انسان توانایی احساس این بو را در غلظت بالاتر از ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر دارد. سولفید هیدروژن یکی از سمی‌ترین گازها است که در غلظت کمتر از ۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر توسط انسان قابل تشخیص نیست بنابراین بسیار خطرناک است. غلظت بالاتر از ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر سولفید هیدروژن، در چند ثانیه موجب مرگ می‌شود. جدول (۴-۱) استاندارد خروجی پساب از نظر میزان مواد سولفیدی را نشان می‌دهد. مرکاپتان‌های سبک، مسموم‌کننده‌های قابل توجهی هستند، اما خطر آن‌ها از سولفید هیدروژن کمتر است و تنها موجب سردرد و تهوع می‌شوند. سولفیدهای قلیایی مانند Na₂S، K₂S و به طور کلی مشتقات آلی گوگرددار مانند مرکاپتان‌ها، تیواترها و دی‌سولفیدها به روش اکسایش با هیپوکلریت سدیم تخریب می‌شوند. مشتقات آلی گوگردی مانند مرکاپتان‌ها، تیواترها و دی‌سولفید کربن را می‌توان به روش حرارتی در مکان ویژه، تخریب کرد. هیپوکلریت سدیم و کلسیم سبب اکسایش ترکیبات حاوی گوگرد و سپس تشکیل مشتقات محلول در آب می‌شوند. عمل اکسایش را می‌توان با محلول پرمنگنات پتاسیم ۵ درصد نیز انجام داد. هیچ‌گاه نباید هیپوکلریت کلسیم جامد را روی یک مشتق گوگرددار ریخت، زیرا واکنش شدیداً گرمازا است و ممکن است مشتعل و یا منفجر شود.

۴-۵-۱- تخریب مرکاپتان و تیواتره

واکنش گره های مورد نیاز در این روش شامل هیپوکلریت سدیم ۱۰ درصد (آب ژاول تجارتي) است. برای انجام تخریب به شکل زیر عمل شود:

- در بالنی مجهز به همزن و قیف جداکننده و دماسنج، ۲۵۰۰ میلی لیتر هیپوکلریت سدیم ۱۰ درصد ریخته شود.
- در دمای معمولی و در حال هم زدن ۰/۵ مول از ترکیب حاوی گوگرد مورد نظر به تدریج اضافه شود.
- به مرور و با پیشرفت اکسایش، ترکیب گوگرددار حل می شود و دما بالا می رود.
- ماده گوگرددار طوری اضافه شود که دما بین ۵۰ تا ۶۰ درجه سانتی گراد ثابت بماند.
- برای دستیابی به این هدف مقدار مورد نظر طی یک ساعت اضافه شود.
- در صورت لزوم از سردکننده استفاده شود.
- مخلوط به قدری هم زده شود تا به دمای معمولی برسد.
- وقتی مرکابتان کامل تخریب شود، محلول شفاف و بدون بو ایجاد می شود. در غیر این صورت، با افزایش مجدد هیپوکلریت سدیم، اکسایش کامل شود.
- در این شرایط تیواترها به سولفون تبدیل می شوند که به علت حلالیت کم، رسوب می کنند.
- محلول صاف و رسوب جدا و به همراه پسماندهای جامد، به محل مخصوص آن ها انتقال یابد.

۴-۵-۲- تخریب سولفید آمونیم ($[S(NH_4)_2]$)

- واکنش گره های مورد نیاز در این روش شامل محلول هیدروکسید سدیم ۱۰ درصد و محلول هیپوکلریت سدیم (NaOCl) ۵/۲۵ درصد است. برای انجام تخریب به شکل زیر عمل می شود:
- به محلول ۱۰ درصد هیدروکسید سدیم، محلول حاوی سولفید آمونیم اضافه شود. مقدار هیدروکسید سدیم باید به حدی باشد که محیط قلیایی شود.
 - ۲۰۰ میلی لیتر هیپوکلریت سدیم ۵/۲۵ درصد اضافه می شود.
 - این مقدار به ازای هر ۱۰ میلی لیتر محلول حاوی سولفید آمونیم است که ۲۵ درصد اضافه بر مقدار مورد نیاز است.
 - مخلوط به مدت یک شب زیر هود نگه داشته شود.
 - محلول نباید بوی سولفید هیدروژن بدهد. در صورتی که بوی سولفید هیدروژن مشخص باشد، هیپوکلریت سدیم اضافه شود تا اکسایش کامل نشود.
 - محلول حاصل را می توان در سیستم فاضلاب تخلیه کرد.

۴-۵-۳- تخریب سولفید سدیم (Na_2S)

- واکنش گره های مورد نیاز در این روش شامل هیدروکسید سدیم ۱۰ درصد و هیپوکلریت سدیم ۵/۲۵ درصد است. برای انجام تخریب به شکل زیر عمل شود:
- به ازای هر ۱۰ میلی لیتر سولفید سدیم، ۱۰۰ میلی لیتر محلول هیدروکسید سدیم ۱۰ درصد اضافه شود.
 - ۱۷۵ میلی لیتر هیپوکلریت سدیم اضافه شود.

- یک شب زیر هود بماند.

- محلول حاصل را می‌توان در سیستم فاضلاب تخلیه کرد.

۴-۵-۴- دفع سولفات

پساب‌های صنعتی، به ویژه صنایع مرتبط با استخراج و فرآوری، حاوی مقادیر زیادی سولفات است. متداول‌ترین روش برای خارج کردن مقادیر زیاد سولفات، افزایش Ca(OH)_2 است که سبب تشکیل رسوب سولفات کلسیم می‌شود. این روش مقدار سولفات را به کمتر از ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر کاهش می‌دهد. در این روش یون‌های فلزی نیز همراه با سولفات رسوب می‌کنند. این روش یکی از روش‌های مقرون به صرفه تخریب سولفات است.

این روش ارزان‌تر از اسمز معکوس و تبادل یونی و افزایش آلومینات سدیم است. بدین منظور مراحل زیر باید انجام شود.

- pH محیط با افزایش Ca(OH)_2 به ۱۱/۵ افزایش داده شود.

- نسبت افزایش واکنش‌گر به محلول حاوی سولفات ۱/۱ است.

- زمان مخلوط کردن ۳۰ تا ۴۰ دقیقه است.

فصل ۵

روش‌های اندازه‌گیری سیانید و

خنثی‌سازی سیانور

۵-۱- آشنایی

- سیانیدها در پساب‌ها به دو صورت کمپلکس و آزاد وجود دارند و در سه مرحله اندازه‌گیری می‌شوند:
- سیانید آزاد: مانند سیانید سدیم و سیانید پتاسیم که تحت شرایط معمول تجزیه‌ای به سرعت به یون سیانید تجزیه می‌شود.
 - سیانیدهای اکسید شونده: میزان این سیانیدها از طریق اندازه‌گیری سیانیدهای فلزی ساده و بسیاری از کمپلکس‌های سیانید به استثنای سیانید آهن تعیین می‌شوند.
 - سیانید کل: از طریق اندازه‌گیری تمام سیانیدها به اضافه سیانید آهن تعیین می‌شود.
- بعد از انجام هر فرآیندی که در آن از سیانیدها استفاده می‌شود، غلظت سیانید کل را برای تخریب و جداسازی مواد مزاحم و تقطیر تعیین می‌کنند (شکل ۵-۱).

۵-۲- آماده‌سازی نمونه

در اثر اسیدی کردن محیط پساب در حین عملیات برای جداسازی مواد مزاحم و تقطیر، اسید سیانیدریک (HCN) آزاد می‌شود که با عبور از محلول هیدروکسید سدیم جذب آن می‌شود. غلظت سیانید جذب شده با یکی از روش‌های تیتراسیون، طیف‌سنجی نوری و یا الکتروود یون‌گزین تعیین می‌شود.

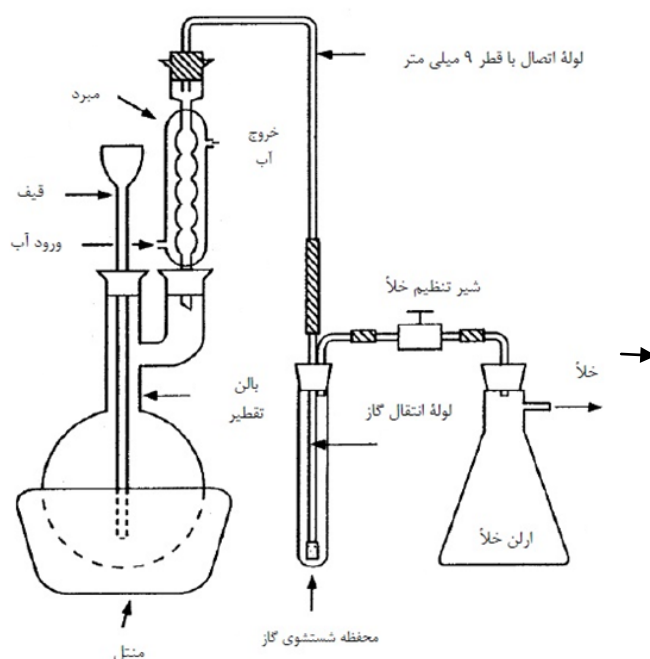
الف- واکنش‌گرها

- پودر کربنات سرب (PbCO_3)
- اسید سولفامیک ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$)
- محلول هیدروکسید سدیم (NaOH): ۴۰ گرم هیدروکسید سدیم در یک لیتر آب مقطر حل می‌شود.
- کلرید منیزیم ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): ۵۱۰ گرم کلرید منیزیم در یک لیتر آب مقطر حل می‌شود.
- اسید سولفوریک ۱:۱ (H_2SO_4)

ب- اساسی آزمایش

۵۰۰ میلی‌لیتر نمونه که حاوی کمتر از ۱۰ میلی‌گرم در لیتر یون سیانید است (در صورت لزوم نمونه با آب مقطر رقیق شود)، در بالن تقطیر ریخته شود. ۱۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید سدیم به محفظه شستشوی گاز وارد شود. اگر لازم باشد ارتفاع مایع در لوله با آب مقطر به حد کافی برسد. در صورت احتمال وجود یون سولفید در نمونه، ۵۰ میلی‌گرم و یا بیشتر از پودر کربنات سرب به محلول اضافه شود تا سولفید رسوب کند. مکش هوا را باید طوری تنظیم کرد که تقریباً در هر ثانیه یک حباب هوا وارد بالن تقطیر شود. این مقدار هوا، گاز HCN را از بالن تقطیر به سمت جذب‌کننده هدایت می‌کند و از جریان معکوس HCN به ورودی هوا جلوگیری می‌کند. اگر لازم باشد، میزان جریان هوا به ۲ حباب در ثانیه افزایش داده شود. ۲ گرم اسید سولفامیک از میان لوله ورودی هوا وارد و با آب مقطر شستشو شود. ۵۰ میلی‌لیتر محلول اسید سولفوریک (۱:۱) از میان لوله ورودی هوا وارد و ارتفاع مایع در لوله با آب مقطر بالا رود به نحوی که هوا با محتویات بالن تقطیر به مدت ۳ دقیقه مخلوط شود. ۲۰ میلی‌لیتر کلرید منیزیم از میان لوله هوا اضافه و با آب مقطر شستشو شود. رسوب تشکیل شده دوباره در اثر حرارت حل می‌شود. به بالن حرارت داده ولی اجازه بالا رفتن

بخارات در خنک کننده تا بیش از نیمی از مسیر داده نشود. بازروانی^۱ به نسبت ۴۰ تا ۵۰ قطره در دقیقه به مدت بیش از یک ساعت انجام می گیرد. حرارت قطع شده و به مدت ۱۵ دقیقه جریان هوا وارد و دستگاه خنک شود. محلول جذبی به یک بالن ژوژه ۲۵۰ میلی لیتری منتقل و با آب مقطر به حجم رسانده شود. غلظت سیانید را در محلول جذبی می توان با یکی از روش های تیتراسیون، طیف سنجی نوری و یا الکتروود یون گزین تعیین کرد. عملیات تقطیر، بعضی از سیانیدها مثل کمپلکس های آهن را تخریب می کند. برای تخریب کامل سیانیدهای کبالت، قبل از عملیات تقطیر از اشعه ماورابنفش استفاده شود. اگر امکان بازیابی کامل وجود نداشته باشد، تقطیر باید دوباره انجام گیرد تا سیانید به طور کامل بازیابی شود.



شکل ۵-۱- دستگاه تقطیر سیانید

۵-۳- حد مجاز سیانید

غلظت سیانید آزاد برای اکوسیستم های آبی نباید بیشتر از ۵ میکروگرم در لیتر و برای آب آشامیدنی از ۰/۰۷ میلی گرم در لیتر باشد. حداکثر میزان مجاز سیانور در پساب معدنی مطابق جدول ۵-۱ است.

جدول ۵-۱- حداکثر میزان مجاز سیانور در پساب معدنی بر حسب میلی گرم در لیتر

آلاینده	تخلیه به آب های سطحی	برای مصارف کشاورزی و آبیاری	تخلیه به آب های زیرزمینی
سیانور	۰/۵	۰/۱	۰/۱

۴-۵- روش‌های اندازه‌گیری سیانید در محلول تقطیر شده

با توجه به دقت مورد نیاز و میزان سیانید موجود در پساب، محلول حاصل از عملیات تقطیر با یکی از روش‌های تیتراسیون، طیف‌سنجی نوری (اسپکتروفتومتری) و یا الکتروود یون‌گزین اندازه‌گیری می‌شود (جدول ۲-۵).

جدول ۲-۵- میزان حساسیت برای روش‌های اندازه‌گیری سیانید

روشنی اندازه‌گیری	حساسیت در روش‌های اندازه‌گیری سیانید
تیتراسیون	۵ میلی‌گرم در لیتر
طیف‌سنجی نوری با استفاده از اسید باریتوریک-پیریدین	۵-۲۰ میکروگرم در لیتر
طیف‌سنجی نوری با استفاده از نین هیدرین	۰/۰۴-۰/۲۴ میکروگرم در لیتر
طیف‌سنجی نوری با استفاده از اسید پیکریک و کربنات	۰/۱ میلی‌گرم در لیتر
الکتروود یون‌گزین	۰/۰۵-۱۰ میلی‌گرم در لیتر

۴-۵-۱- روش تیتراسیون سیانید با نیترات نقره

در این روش پس از انجام عملیات تقطیر، سیانید موجود در محلول جاذب با نیترات نقره استاندارد تعیین می‌شود. تمام یون‌های سیانید با یون نقره واکنش داده و کمپلکس محلول تشکیل می‌دهند. نقره اضافی موجود در محلول در حضور معرف دی‌متیل‌آمینوبنزال‌ردانین سبب تغییر رنگ محیط از زرد به پوست پیازی می‌شود. این روش برای غلظت‌های سیانید بالاتر از ۵ میلی‌گرم در لیتر مناسب است. در صورتی که تیتراسیون، غلظت سیانید را کمتر از ۵ میلی‌گرم در لیتر نشان دهد باید اندازه‌گیری به روش طیف‌سنجی نوری یا الکتروود یون‌گزین انجام شود. واکنش‌گرهای مورد استفاده در این روش به شرح زیر است:

- محلول معرف ردانین (از انحلال ۲۰ میلی‌گرم دی‌متیل‌آمینو بنزال‌ردانین در ۱۰۰ میلی‌لیتر استون تهیه شود)
- نیترات نقره استاندارد (۳/۲۷ گرم نیترات نقره در یک لیتر آب حل و در مقابل محلول استاندارد کلرید سدیم، استاندارد شود)
- ۱/۶ گرم هیدروکسید سدیم در یک لیتر آب حل شود.

الف- انجام آزمایش

- حجم مشخصی از محلول جاذب حاصل از تقطیر برداشته و با محلول هیدروکسید سدیم تا حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رقیق شود. نمونه‌های با غلظت کمتر از ۵ میلی‌گرم در لیتر سیانید را نباید رقیق کرد.
- ۰/۵ میلی‌لیتر محلول معرف ردانین اضافه شود.
- تیتراسیون با محلول استاندارد نیترات نقره انجام شود. هنگامی که رنگ محلول از زرد روشن به پوست پیازی تغییر کرد واکنش تمام شده است.

- تیتراسیون برای محلول شاهد که حاوی همان مقدار محلول هیدروکسید سدیم و معرف ردانین و آب مقطر اما بدون سیانید است، انجام شود.

ب- محاسبات

میزان سیانید بر اساس رابطه ۵-۱ محاسبه می‌شود:

$$m = \frac{250000(A - B)}{VV_0} \quad (۱-۵)$$

که در آن:

m غلظت یون سیانید (میلی گرم در لیتر)

A حجم نیترات نقره مصرفی برای نمونه (میلی لیتر)

B حجم نیترات نقره مصرفی برای شاهد (میلی لیتر)

V حجم محلول نمونه اصلی (میلی لیتر)

V_0 حجم محلول مورد استفاده نمونه (میلی لیتر)

۵-۴-۲- روش تیتراسیون با سولفات نیکل

واکنش گرهای مورد استفاده در این روش عبارتند از:

- محلول سولفات نیکل: ۱۰/۸ گرم سولفات نیکل بلورین در بالن ژوژه یک لیتری که حاوی ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر است ریخته و به شدت هم زده تا سولفات نیکل کاملاً حل شود. محلول با آب مقطر همراه با هم زدن به حجم یک لیتر رسانده شود.

- قرص معرف: هر قرص معرف حاوی یکی میلی گرم مورکسید ($C_8H_8N_6O_6$) و ۰/۲ گرم کلرید سدیم است. به جای قرص می توان از هر دو ماده به صورت پودر نیز استفاده کرد.

- محلول سولفات آهن: ۱۰۰ گرم سولفات آهن در یک لیتر آب حل شود. محلول به دست آمده که برای تخریب پسماندهای حاوی سیانید به کار می رود، کدر است.

الف- اساس آزمایش

به ۵۰ میلی لیتر از نمونه های پساب قلیایی شده، کربنات سدیم اضافه و در صورت مشاهده رسوب، محلول صاف شود. به منظور مشاهده رنگ مناسب در نقطه پایان چند قطره آمونیاک به محیط افزوده شود و پس از افزایش معرف، تیتراسیون با سولفات نیکل تا تغییر رنگ محلول از بنفش به نارنجی ادامه یابد.

ب- محاسبات

یک میلی لیتر یون سولفات نیکل آبدار معادل ۰/۰۰۴ گرم یون سیانید و یا ۷۵٪ سیانید سدیم است.

۵-۴-۳- اندازه گیری سیانید با روش طیف سنجی نوری

واکنش گرهای مورد استفاده در این روش به شرح زیر است:

- سیانید سدیم با خلوص ۹۶ درصد

- کربنات سدیم با خلوص آزمایشگاهی

- محلول اسید پیکریک یک درصد (w/w)

الف- روش انجام آزمون

- رسم منحنی واسنجی: برای رسم منحنی واسنجی باید محلول ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر سیانید تهیه شود. برای این منظور ابتدا ۱/۹۶۳۵ گرم از سیانید سدیم دقیقاً توزین و در بالن ژوژه ۱۰۰۰ میلی لیتری به حجم رسانده شده و هم زده شود. برای رسم منحنی واسنجی، محلول‌هایی از سیانید سدیم با غلظت‌های یک تا ۵۰ میلی گرم در لیتر نسبت به یون سیانید آماده شود.
- ۱۰ میلی لیتر از این محلول‌ها در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شود.
- به هر یک ۰/۵ گرم کربنات سدیم و ۵ میلی لیتر از محلول اسید پیکریک یک درصد اضافه شود.
- محلول‌های تهیه شده مدت ۱۰ دقیقه در حمام بخار ۵۰ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گیرد و سپس با آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شود.
- جذب محلول‌های قرمز رنگ حاصل در طول موج ۵۲۰ نانومتر با دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis در سلول یک سانتی متری اندازه‌گیری شود.
- با استفاده از این داده‌ها، منحنی جذب نسبت به مقادیر استاندارد رسم شود.

ب- اندازه‌گیری مقدار سیانید در نمونه پساب

- حجم مشخصی از نمونه انتخاب و با افزایش هیدروکسید سدیم، pH آن به ۱۲ افزایش یابد.
- پس از جداسازی ترکیبات مزاحم و با استفاده از روش تقطیر و با توجه به محدوده غلظت سیانید، برای غلظت‌های کمتر از ۱۰ میلی گرم بر لیتر از روش طیف‌سنجی نوری استفاده شود.
- حجم معینی (۱۰ میلی لیتر) از محلول جاذب برداشته و وارد بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری شود.
- بقیه مراحل مانند مراحل ذکر شده برای رسم منحنی واسنجی است.
- جذب محلول به دست آمده در طول موج ۵۲۰ نانومتر با دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis در سلول یک سانتی متری اندازه‌گیری شود.
- با استفاده از منحنی واسنجی غلظت یون سیانید در نمونه مورد آزمایش اندازه‌گیری شود.

۵-۴-۴- اندازه‌گیری مقدار سیانید با روش الکتروود یون گزین

- در این روش می‌توان مقدار یون‌های سیانید موجود در نمونه تصفیه و تقطیر شده را با استفاده از یک الکتروود یون سیانید تعیین کرد. از روش الکتروود یون گزین برای اندازه‌گیری غلظت سیانید در محدوده ۰/۰۵ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر استفاده می‌شود.

الف- واکنش‌گرها

- محلول سیانید استاندارد مادر (۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر): ۲/۵۱ گرم سیانید پتاسیم (KCN) و ۲ گرم هیدروکسید پتاسیم (KOH) در آب مقطر دو بار تقطیر حل و تا حجم یک لیتر رقیق شود.
- محلول استاندارد داخلی برای روش الکتروود یون گزین: ۰/۰۶۷۳ گرم سیانید نقره (AgCN)، ۰/۰۳۲۷ گرم سیانید پتاسیم و یک گرم هیدروکسید پتاسیم در آب دو بار تقطیر حل و به حجم رسانده می‌شود.

- محلول های استاندارد رقیق شده: برای این که تمام محلول های سیانید حالت قلیایی داشته باشند، قبل از این که محلول ها به حجم رسانده شوند ۵/۰ میلی لیتر هیدروکسید سدیم ۶ نرمال به حجم ۱۰۰ میلی لیتر و یا ۵ میلی لیتر هیدروکسید سدیم ۶ نرمال به حجم یک لیتر اضافه شود.
- محلول ۱۰۰ میلی گرم در لیتر یون سیانید (CN^-): ۱۰ میلی لیتر از محلول ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر سیانید تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر با آب دو بار تقطیر به حجم رسانده شود.
- محلول ۱۰ میلی گرم در لیتر یون سیانید (CN^-): ۱۰ میلی لیتر از محلول ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر سیانید تا حجم یک لیتر با آب دو بار تقطیر به حجم رسانده شود.
- محلول یک میلی گرم بر لیتر یون سیانید (CN^-): ۱۰ میلی لیتر از محلول ۱۰ میلی گرم در لیتر سیانید تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر با آب دو بار تقطیر به حجم رسانده می شود.
- محلول ۰/۱ میلی گرم بر لیتر یون سیانید (CN^-): یک میلی لیتر از محلول ۱۰ میلی گرم در لیتر سیانید تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر با آب دو بار تقطیر به حجم رسانده می شود.
- محلول ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر یون سیانید (CN^-): ۵ میلی لیتر از محلول ۱۰ میلی گرم در لیتر سیانید تا حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر با آب دو بار تقطیر به حجم رسانده می شود.

ب- انجام آزمایش

- الکتروود مقایسه دو اتصالی، دو بار از محلول ها در قسمت های مربوطه پر شود.
- الکتروود سیانید و الکتروود مقایسه دو اتصالی به یک pH متر رقومی با دقت میلی ولت متر وصل و مقیاس دستگاه بر روی میلی ولت تنظیم شود.
- ۵۰ میلی لیتر از هر استاندارد و یا نمونه استفاده شود. یک میلی لیتر از محلول استاندارد داخلی $\text{AgK}(\text{CN})_2$ به هر ۵۰ میلی لیتر از نمونه یا استاندارد اضافه شود.
- الکتروودها ۱۰ دقیقه در محلول ۰/۱ میلی گرم در لیتر، در حال هم زدن قرار گیرند. برای تمام نمونه ها و استانداردها، باید شرایط یکسان سرعت هم زدن و دما در نظر گرفته شود.
- الکتروودها در آب دو بار تقطیر شسته شود. الکتروودها در محلول استاندارد ۰/۰۵ میلی گرم در لیتر تا عمق ۲/۵ سانتی متر فرو برده شود. بار دیگر، با سرعت ثابت هم زده و ۱۰ دقیقه بماند تا عقربه ثابت و میزان آن ثبت شود.
- برای قرائت میزان تبادل یونی تمامی نمونه ها و استانداردها پس از ۵ دقیقه فرصت و ثابت ماندن عقربه مقادیر بر حسب میلی ولت ثبت شود.
- استانداردهای یک تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر قرائت و میزان آن ثبت شود.

پ- محاسبات

- میلی ولت ها در مقابل غلظت های سیانید در روی کاغذ نیمه لگاریتمی رسم شود (CN^- روی محور لگاریتمی). غلظت سیانید نمونه های مجهول با استفاده از این منحنی به دست می آید.
- در اندازه گیری ها باید به موارد زیر دقت شود:
- الکتروود سیانید با آب دو بار تقطیر به خوبی شسته شود. سپس خشک و دوباره در جعبه مخصوص قرار داده شود.

- الکتروود مقایسه شسته و در آب دو بار تقطیر نگهداری شود.
- محلول $\text{AgK}(\text{CN})_2$ برای ردیابی سیانید موجود، اضافه شود.

۵-۵- روش‌های تخریب شیمیایی یون سیانید

برای تخریب یا کاهش سیانید در پساب‌های صنعتی مانند کارخانجات استحصال و فرآوری مواد معدنی روش‌های مختلفی به کار می‌رود. این روش‌ها به چهار دسته مهم کلریناسیون در محیط قلیایی، اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن و یا ازن در محیط قلیایی، اکسیداسیون فتوکاتالیستی و فرآیند INCO^۱ طبقه‌بندی می‌شود. در نشریه "دستورالعمل کنترل و خنثی‌سازی آرسنیک، سولفید و سیانید در آزمایشگاه‌های فرآوری" دو روش کلریناسیون در محیط قلیایی و اکسیداسیون با استفاده از پراکسید هیدروژن ارائه می‌شود.

۵-۵-۱- اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن

این روش یکی از روش‌های موثر در اکسیداسیون سیانید آزاد و کمپلکس‌های فلزی ضعیف آن، با پراکسید هیدروژن است. اکسیداسیون در محیط قلیایی انجام می‌گیرد. واکنش‌گرهای مورد استفاده در این روش به شرح زیر است:

- سیانید سدیم با درجه خلوص آزمایشگاهی ۹۹/۹ درصد

- پراکسید هیدروژن با خلوص تجارتي ۳۵ درصد

- پراکسید هیدروژن ۴ درصد (از پراکسید هیدروژن ۳۵ درصد تهیه شود).

- هیدروکسید سدیم ۰/۰۴ مول در لیتر

- سولفات مس با ۵ مولکول آب

- سولفات نیکل ۱۰/۸ گرم در لیتر

- کربنات سدیم با درجه خلوص آزمایشگاهی

- معرف مورکسید

- محلول اسید پیکریک یک درصد

- طیف‌سنج در ناحیه (UV-Vis)

روش آزمایش به شرح زیر است:

- ۵۰ میلی‌لیتر از نمونه پساب سیانور پس از تعیین مقدار سیانور آن، با یکی از روش‌های مندرج در جدول ۵-۲ تعیین شود و پس

از جداسازی ترکیبات مزاحم سولفیدی و اکسیدکننده‌ها در ارلن ریخته شود.

- pH با استفاده از هیدروکسید سدیم ۰/۰۴ مول در لیتر به حدود ۱۱ رسانده شود.

- باید دمای آزمایش ۲۵ درجه سانتی‌گراد باشد.

- با استفاده از نسبت مولی (H_2O_2/CN^-) معادل ۹ به ۱ و استفاده از کاتالیزور سولفات مس با غلظت ۲۰ میلی گرم در لیتر پس از ۳۰ دقیقه مقدار سیانید پساب به کمتر از ۵ میلی گرم در لیتر کاهش یابد. این شرایط برای پساب حاوی ۱۰۰ میلی گرم در لیتر یون سیانید نیز اعمال شود.

- اندازه گیری سیانید در پساب تخریب شده بر اساس روش های مندرج در جدول ۵-۲ انجام شود و در صورت کم بودن مقدار آن از حد مجاز، در سیستم فاضلاب تخلیه شود.

۵-۵-۲- کلریناسیون در محیط قلیایی

کلریناسیون قلیایی رایج ترین روش تصفیه پساب های حاوی سیانید است. منظور از کلریناسیون، اکسیداسیون سیانید با استفاده از کلر است. معمولاً در صنعت از هیپوکلریت سدیم یا کلسیم استفاده می شود که کاربرد آن ساده تر از گاز کلر است. استفاده از گاز کلر، خطرات بالقوه ای در بردارد و معمولاً کاربرد آن به کارخانجات بزرگ اتوماتیک و با جریان پیوسته محدود می شود.

الف- اساس آزمایش

بر اساس واکنش سیانید سدیم با هیپوکلریت کلسیم، از نظر استیوکیومتری برای تجزیه کامل ۱۰۰ میلی گرم در لیتر سیانید نیاز به ۸/۲۷۴ میلی گرم در لیتر هیپوکلریت کلسیم و یا ۵۴/۱۳۶ میلی گرم در لیتر کلر آزاد است. در عمل به دلیل تولید اکسیدهای نیتروژن که سبب مصرف کلر آزاد می شود، مقادیر بیشتری کلر مورد نیاز است. واکنش گرهای مورد استفاده در این روش به شرح زیر است:

- محلول هیپوکلریت کلسیم ۵ گرم در لیتر: ۵ گرم هیپوکلریت کلسیم در ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل، چند بار تکان داده و سپس مدتی به حال خود گذاشته شود تا فاز شفافی در بالای آن تشکیل شود.

- محلول تیوسولفات سدیم ۰/۱ نرمال: ۲۴/۸ گرم تیوسولفات سدیم دقیقاً وزن و در یک لیتر آب حل شود.

- یدید پتاسیم (جامد)

- معرف چسب نشاسته (یک گرم نشاسته در ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر همراه با حرارت حل و قبل از استفاده باید سرد شود)

- اسید استیک گلاسیال

ب- تعیین درجه خلوص محلول هیپوکلریت کلسیم

مقدار کلر آزاد موجود در هیپوکلریت کلسیم به صورت زیر اندازه گیری می شود:

- ۵۰ میلی لیتر از فاز شفاف بالایی محلول پرکلرین برداشته و در یک ارلن مایر ریخته شود.

- ۲۵ میلی لیتر آب مقطر به ارلن اضافه شود.

- ۲ گرم یدید پتاسیم و ۱۰ میلی لیتر اسید استیک به ارلن اضافه شود.

- ۱۰ دقیقه در تاریکی نگه داشته شود تا محلول به رنگ قرمز تیره درآید.

- محلول با تیوسولفات ۰/۱ نرمال تا بی رنگ شدن انجام گیرد و از چسب نشاسته برای تشخیص بهتر نقطه پایانی استفاده شود.

- حجم تیوسولفات مصرفی یادداشت شود.

- محلول شاهد با تمام معرف ها و بدون محلول پرکلرین تهیه می شود.

پ- محاسبات

یک میلی‌لیتر تیوسولفات سدیم پنج آبه ۰/۱ نرمال معادل ۰/۰۰۳۵ گرم یون کلر و یا ۳/۵۴۶ میلی‌گرم کلر است. مقدار کلر موجود در یک لیتر محلول از رابطه ۵-۲ محاسبه می‌شود:

$$m = 70.92(A - B) \quad (۲-۵)$$

m غلظت یون کلر (میلی‌گرم در لیتر)

A حجم تیوسولفات مصرفی برای محلول (میلی‌لیتر)

B حجم تیوسولفات مصرفی برای محلول شاهد (میلی‌لیتر)

در پایان، بر اساس درجه خلوص پرکلرین (تعیین کلر آزاد) مقدار کلر مصرف شده و باقیمانده تعیین می‌شود.

ت- انجام آزمایش

- ۵۰ میلی‌لیتر از نمونه پساب سیانور که غلظت آن به یکی از روش‌های تیتراسیون، رنگ‌سنجی و الکتروود یون‌گزین در ارلن مایر تعیین شده ریخته و pH آن با هیدروکسید سدیم به حدود ۱۱ رسانده شود.

- با استفاده از نسبت مولی پرکلرین به سیانید معادل ۴۸:۱ در مدت ۳۰ دقیقه به طور کامل تخریب شود.

- برای کنترل سیانید باقیمانده در محلول سیانورزدایی شده می‌توان پس از عملیات کلریناسیون مقدار سیانید محلول را به یکی از روش‌های طیف‌سنجی نوری اندازه‌گیری کرد. اگر مقدار آن در حد مجاز استانداردهای بین‌المللی باشد، این محلول را می‌توان در فاضلاب تخلیه کرد. در غیر این صورت باید مقدار پرکلرین را افزایش داد، تا زمانی که مقدار سیانید به حد کمتر از مجاز برسد.

خواننده گرامی

امور نظام فنی و اجرایی سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور، با گذشت بیش از چهل سال فعالیت تحقیقاتی و مطالعاتی خود، افزون بر ششصد عنوان ضابطه تخصصی- فنی، در قالب آیین‌نامه، معیار، دستورالعمل، مشخصات فنی عمومی، نشریه و مقاله، به صورت تالیف و ترجمه، تهیه و ابلاغ کرده است. ضابطه حاضر در راستای موارد یاد شده تهیه شده، تا در راه نیل به توسعه و گسترش علوم در کشور و بهبود فعالیت‌های عمرانی به کار برده شود. فهرست ضوابط منتشر شده در پایگاه اطلاع‌رسانی **nezamfanni.ir** قابل دسترسی می‌باشد.

امور نظام فنی و اجرایی

Islamic Republic of Iran
Management and Planning Organization

Guidelines for Control and Neutralization of Arsenic, Sulfide and Cyanide Wastes in Mineral Processing Laboratory

No. 651

Office of Deputy for Strategic Supervision
Department of Technical and Executive Affairs

nezamfanni.ir

Ministry of Industry, Mine and Trade
Deputy of Mine Affairs and Mineral
Industries
Office for Mining Supervision and
Exploitation

<http://mimt.gov.ir>

2016

این نشریه

دستورالعمل کنترل و خنثی سازی آرسنیک، سولفید و سیانید در آزمایشگاه های فرآوری را معرفی می کند و اطلاعات لازم را در مورد روش های گام به گام نمونه برداری، نگهداری، تعیین مقدار، کنترل و خنثی سازی پسماندهای حاوی آرسنیک، سولفید و سیانید ارائه می کند.