اندازه‌گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) با استفاده از منگنز سه ظرفیتی به عنوان اکسیدکننده با حذف کلراید توسط سدیم بیسموتات*

(دریافت ۸۰/۱۰/۲۹ پذیرش ۸۱/۲/۱۵)

ترجمه و تلخیص : مهشید لولویی*

روش رایج اندازه‌گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، منجر به تولید فاضلاب‌های حاوی کرم شش ظرفیتی، جیوه و نقره می‌گردد. کرم شش ظرفیتی در طبقه I مواد سرطان‌زا قرار دارد [۱]. جیوه یک سم تجمعی است [۲و۳]، نقره گران است و تماس مزمن با این فلز ایجاد خطر می‌کند [۳]. EPA تمامی این فلزات را جزو فاضلاب‌های سمی قلمداد کرده و تحت قوانین کنترلی قرار داده است [٤]. پس حذف این مواد از فاضلاب، هم برای محیط مفید است و هم مزایای مالی در بر دارد. روش جدید آزمایش COD مبنی بر حذف فلزات فوق، و کاهش زمان آزمایش می‌باشد. در این روش از منگنز سه ظرفیتی به جای کرم شش ظرفیتی استفاده می‌شود و به کاتالیزور نقره نیازی نمی‌باشد. حذف یون کلراید با استفاده از سدیم بیسموتات از طریق اکسیداسیون کلراید به گاز کلر صورت می‌پذیرد. پس نیازی به جیوه نیست. در این روش، قسمت مایع نمونه از قسمت جامد آن برای حذف یون کلراید جدا می‌گردد، اما مجدداً برای اندازه‌گیری کل COD ترکیب می‌شوند. در این آزمون می‌توان COD محلول و غیر محلول را جداگانه تعیین نمود. هضم نمونه در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت یک ساعت صورت می‌پذیرد. فاضلاب حاصل از این روش شامل هیچ یک از فلزاتی که تحت قوانین بازیابی و حفاظت است، نمی‌باشد. در این روش جدید از همان وسایل و امکاناتی که برای آزمایش COD در هر آزمایشگاهی موجود، است (مانند رفلاکس، اسپکتروفتومتر و ...) استفاده می‌گردد.

منگنز (III)، به سرعت به وسیله احیای پرمنگنات با منگنز (II) در محیط اسیدی بر طبق معادله زیر تهیه می‌شود:

$$2kMno_4 + 8Mnso_4 + 8H_2So_4 \rightarrow 5Mn_2(So_4)_3 + K_2So_4 \quad (1)$$

یون منگنز (III) در اسید سولفوریک، تا ۸۰ درصد قدرت اکسیداسیون مواد آلی را دارد.

پتاسیم پرمنگنات و سولفات منگانو هر دو ارزان هستند، به سرعت تهیه می‌شوند و به آسانی وزن می‌گردند. نه تنها هیچ یک از ترکیبات آن توسط EPA به عنوان سمی نام برده نشده، بلکه دفع آن نیز تحت قوانین RCRA نمی‌باشد [٤].

در این روش برای حذف یون کلراید، ۱۸ معرف کمپلکس دهنده با یون کلراید (به جز جیوه) مورد آزمایش قرار گرفت. عملیات دیگر مانند رسوب‌دادن، تعویض یون و کاهش پتانسیل اکسیداسیون کروم (VI)- کروم (III) یا منگنز (III) و منگنز (II) انجام گردید. هیچ یک از نتایج موفقیت‌آمیز نبود. در نتیجه نیاز به پیش تصفیه نمونه، که شامل جدا کردن فازهای مایع و جامد می‌شد، به عنوان قابل اجرا ترین روش برای حذف مزاحمت کلراید، در نظر گرفته شد. برای حذف کلراید از نمونه‌های فاضلاب، از سدیم بیسموتات در اسید سولفوریک رقیق، به منظور اکسیداسیون کلرور به کلر گازی، در دمای اتاق، استفاده شد. این معرف تأثیری بر ترکیبات آلی ندارد.

البته شرایط مانند زمان تماس، دما، قدرت اسیدی محیط و فلوریت بایستی دقیقاً کنترل شود. اکسیداسیون کلراید به وسیله بیسموتات، سریع و طبق واکنش زیر رخ می‌دهد [٥]

$$2Cl^- + Bi^{5+} \rightarrow Cl_2 + Bi^{3+} \quad (2)$$

*عضو هیأت علمی گروه بهداشت محیط دانشکده بهداشت کرمان

ترکیبات بیسموتات، سمیت خیلی کمی دارند و فرم احیا شده بیسموتات (III)، در تهیه داروهایی مانند آنتی اسیدها و در عکسبرداری با اشعه X، کاربرد دارند [۳]. EPA ، سدیم بیسموتات را جزو فاضلاب‌های سمی معرفی نکرده و دفع آن تحت قوانین کنترلی RCRA قرار ندارد [٤].

اغلب ترکیبات آلی که در آزمایش دی کرومات واکنش می‌دهند، با روش منگنز (III) جواب خوبی می‌دهند، به طوری که در محدوده اطمینان ۹۵ درصد، هیچ اختلاف معنی‌داری بین دو روش دیده نشد.

از نتایج تست منگنز (III) برای پیش‌بینی BOD_5 استفاده شد و نتایج نسبت به روش دی کرومات به مقدار واقعی BOD_5 نزدیک‌تر بود.

روش پیشنهادی منگنز (III)، اهداف زیادی را دنبال می‌کند. این روش، ساده، سریع و اقتصادی است. اغلب دستگاه‌های به کار گرفته شده در این روش، در آزمایشگاه‌های فاضلاب موجود می‌باشند. با این روش می‌توان BOD_5 و COD- دی کرومات را برای فاضلاب‌ها پیش‌بینی نمود. فاضلاب تولید شده در این روش، تحت قوانین دفع RCRA نمی‌باشد و برای انسان کمترین خطر را دارد. روش منگنز (III) با حذف کلراید یک جایگزین عملی مناسب برای آزمایش COD با استفاده از دی کرومات می‌باشد. در جدول ۱ مقایسه‌ای بین COD با روش منگنز سه ظرفیتی و دی‌کرومات و مقادیر BOD_5 در نمونه‌های فاضلاب صنایع چوب و کاغذ انجام شده است.

جدول ۱- مقایسه COD-منگنز (III) و COD- دی کرومات و مقادیر BOD_5 برآورد شده و واقعی بر روی نمونه‌های فاضلاب صنایع چوب و کاغذ

نمونه‌ها	COD-منگنز III (mg/L)			COD (mg/L) - دی کرومات			BOD_5 (mg/L)	
	Absorbance[a]	میانگین	میانگین SD	میانگین	میانگین SD	نسبت منگنز به کروم	واقعی	برآورد شده
خروجی ۱۰/۲۷								
۱	۰/٦۸۰	٥٦٤	٥٥۲	٦۲٤	٥٤۱	۱/۰۲	۱۰	۱۰
۲	۰/٦٥۲	٥۸٥	۳۳	٥۰۲	۷۲			
۳	۰/٦۷۹	٥٦٥		٤۹۸				
٤	۰/۷٦۷	٤۹۸						
٥	۰/۷۰۰	٥٤۹						
۱۰/۲۸								
۱	۰/٦۹۷	٥٥۱	٥۱۸	٤۸٦	٤۹۱	۱/۰٥	۹	۹
۲	۰/۷٦۰	٥۰٤	۲۲	٤۹٦	٥			
۳	۰/۷۷٤	٤۹۳		٤۹۱				
٤	۰/۷۳۷	٥۲۱						
٥	۰/۷۳۸	٥۲۰						
۱۰/۲۹								
۱	۰/۷۲۸	٥۲۸	٥۲۰	٤۹٥	٤۸۹	۱/۰٦	۹	۹
۲	۰/۷۲۱	٥۳۳	۱۰	٤۸۹	٦			
۳	۰/۷٤٥	٥۱٥		٤۸۳				
٤	۰/۷٥۲	٥۱۰						
٥	۰/۷٤۸	٥۱۳						
۱۰/۳۰								
۱	۰/۷۲۲	٥۳۲	٥٤٥	٦۰۲	٦۰٥	۰/۹۰	۱۰	۱۰
۲	۰/۷۲٥	٥۳۰	۱۷	٦۰۸	۳			
۳	۰/۷۱٦	٥۳۷		٦۰٥				
٤	۰/٦۸۹	٥٥۷						
٥	۰/٦۷۳	٥٦۹						
۱۱/۱								
۱	۰/٦٥۲	٥۸٥	٥۸٤	٥۳۹	٥٤۳	۱/۰۸	-	۱۱
۲	۰/٦۳۷	٥۹٦	۱۰	٥٤۳	٤			
۳	۰/٦۷۲	٥۷۰		٥٤۷				
٤	۰/٦٤۹	٥۸۷						
٥	۰/٦٥۷	٥۸۱						

ادامه جدول ۱- مقایسه COD-منگنز (III) و COD- دی کرومات و مقادیر BOD_5 برآورد شده و واقعی بر روی نمونه‌های فاضلاب صنایع چوب و کاغذ

نمونه‌ها	COD (mg/L)-منگنز III			COD (mg/L) - دی کرومات			BOD_5 (mg/L)	
	Absorbance[a]	میانگین	میانگین SD	میانگین	میانگین SD	نسبت منگنز به کروم	واقعی	برآورد شده
ایستگاه بالابر[b]								
۱۰/۲۷								
۱	۰/۴۷۸	۱۰۷۵	۱۰۹۵	۱۱۲۶	۱۱۳۴	۰/۹۷	۳۱۷	۲۹۰
۲	۰/۴۹۸	۱۰۵۲	۳۲	۱۱۳۲	۹			
۳	۰/۴۵۶	۱۱۰۰		۱۱۴۴				
٤	۰/۴۲۹	۱۱۳۰						
۵	۰/۴۳۹	۱۱۱۹						
۱۰/۲۸								
۱	۰/۴۲۸	۱۱۳۱	۱۱۲۶	۱۱۷۹	۱۱۷۷	۰/۹۶	۲۹۳	۳۱۳
۲	۰/۴۳۶	۱۱۲۲	۱۵	۱۱۷۵	۲			
۳	۰/۴۵۵	۱۱۰۱		۱۱۷۶				
٤	۰/۴۲۲	۱۱۳۸						
۵	۰/۴۲٤	۱۱۳۶						
۱۰/۲۹								
۱	۰/۳۶۷	۱۲۰۰	۱۲۲۷	۱۳۰۰	۱۳۰۳	۰/۹٤	۳۸۱	۳۸۹
۲	۰/۳۲۰	۱۲۵٤	۲۱	۱۳۰۰	٦			
۳	۰/۳٤۱	۱۲۳۰		۱۳۱۰				
٤	۰/۳۵۵	۱۲۱٤						
۵	۰/۳۳۳	۱۲۳۹						
۱۰/۳۰								
۱	۰/۳۶۰	۱۲۰۸	۱۲۱۰	۱۲۳۳	۱۲۳۹	۰/۹۸	۳۷۶	۳۷۶
۲	۰/۳٤۸	۱۲۲۲	۱۸	۱۲۵۱	۱۰			
۳	۰/۳۵۸	۱۲۱۱		۱۲۳٤				
٤	۰/۳۸۵	۱۱۸۰						
۵	۰/۳٤۳	۱۲۲۸						
۱۱/۱								
۱	۰/٤٤۰	۱۱۱۸	۱۱۲۸	۱۱۸۰	۱۱۸۶	۰/۹۵	c	۳۱٤
۲	۰/٤۰۳	۱۱۶۰	۲۶	۱۱۸۳	۸			
۳	۰/٤٤۰	۱۱۱۸		۱۱۹۵				
٤	۰/٤۶۰	۱۰۹۵						
۵	۰/٤۱۳	۱۱٤۸						

a : متوسط مقدار جذب برای COD با استفاده از منگنز III در نمونه‌های شاهد، مقدار ۱/٤۲۷۲ برای ۵ بار تکرار بود.
b : نمونه‌های ایستگاه بالابر برای آنالیز COD با استفاده از منگنز III برای قرار گرفتن در محدوده آزمایش، رقیق شدند. نتایج نشان داده شده برای رقیق شده‌ها تصحیح شده‌اند.
c : داده موجود نمی‌باشد.

منابع و مراجع

1- International Agency for Research on Cancer (1987). *"Overall Evaluation of Carcinoenic"*, An Updating of IRAC Monographs Volum to 42. Suppl. 7, World health Org., Lyon Fr., 165.
2- Lewis, R.J. (ED.) (1992). *"Sak's Dangerous Properties of Industrial Materials"*, 8th Ed., Van Nostrand Reinhold, New York.
3- Merck and Company. Inc. (1996). *"The Merck Index"*, 12th Ed., Whitehouse Station, N.J.
4- U.S. Code of Federal Regulations (1996). *"Title 40 CFR 261.24. Ubbelohde"*, A.R.J.P. (1935) *"Oxidation Mechanisms in Aqueous Solution"*, J. Chem. Soc., November, 1605.
5- Ford-Smith, M.H., and Habbeb. J.J. (1973). *"Kinetics of Oxidation-Reduction Reactions Between Elements of Groups V and VII, Part I : Bismuth (v) with Halide Ions and Other Reductants"*, J. Chem. Soc., Dalton, Trans., 4. 461.
*Donald, G., Miller, S.V., Wayne, T.B., (2001). *"Chemical Oxygen Demand and Analysis of Wastewater Using Trivalent Manganese Oxidant With Chloride Removal by Sodium Bismuthate Pretratment"*. Water Environment Research, J., Vol. 73, No.1, P:63-71.