اندازه‌گیری اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) در محیط‌های شور با استفاده از روش اسپکتروفتومتری

مریم سلیمی زاده*، حبیب مسیحی تازیانی، علیرضا مهوری حبیب آبادی، سکینه دودی

اداره کل حفاظت محیطزیست هرمزگان، سازمان حفاظت محیطزیست،
بندرعباس، ایران
Maryam.salimizadeh@gmail.cim

تاریخ دریافت : خرداد ماه ۱۳۹۸ تاریخ پذیرش: بهمن ۱۳۹۸

چکیده

با توجه به مزاحمت‌های یون‌های کلراید در محیط‌های شور، سنجش اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) با روش‌های استاندارد موجود نظیر اکسیداسیون اسیدی با دی‌کرومات پتاسیم ممکن نیست لذا یافتن سایر روش‌ها که مزاحمت‌های عنوان‌شده در اندازه‌گیری COD تأثیری نداشته باشد می‌تواند راهگشا باشد. مقاله حاضر به ارائه روش اسپکتروفتومتری جهت سنجش COD پرداخته است. جهت تهیه محلول‌های کالیبراسیون COD مطابق روش استاندارد از پتاسیم هیدروژن فتالات استفاده شد. محلول‌ها در دو محیط آب مقطر و آب شور تهیه گردید. بر اساس نتایج این تحقیق، شوری آب بر جذب نوری در طول موج ۲۵۴ نانومتر تأثیری نداشته است. به منظور مقایسهٔ روش ارائه‌شده در مطالعهٔ حاضر با روش استاندارد اکسیداسیون اسیدی با دی‌کرومات پتاسیم هر دو روش بر روی ۳۳ نمونه فاضلاب اجرا شد. بر اساس یافته‌های حاصل از این تحقیق، برازش مناسبی بین دو روش عنوان‌شده وجود دارد (R^2= ۰/۹۸)، لذا پیشنهاد می‌گردد معادلهٔ سنجش COD بر اساس جذب نوری در طول موج ۲۵۴ نانومتر برای محیط‌های شور و غیر شور مورد استفاده قرار گیرد و ازآنجایی‌که در روش پیشنهادی تحقیق حاضر، مواد شیمیایی آلاینده خصوصاً ترکیبات جیوه و نقره بکار برده نمی‌شود، به عنوان روش دوستدار محیطزیست معرفی گردد.

واژه‌های کلیدی: COD، روش استاندارد، اسپکتروفتومتری، آب‌های شور، اکسیداسیون

مقدمه

اکسیژن موردنیاز واکنش‌های شیمیایی (COD) اطلاعاتی را در مورد بخشی از مواد آلی که به‌آسانی تحت اکسیداسیون قرار می‌گیرد و مشخصهٔ درجه آلودگی آب است را نشان می‌دهد (Domini *et al*., 2006). از این نظر نقش مهمی در کنترل و مدیریت آب‌ها دارد (Yao *et al*., 2009).

در آنالیز سنجش COD بر اساس نوع مادهٔ اکسیدکننده، بسته به اینکه از دی‌کرومات پتاسیم یا پرمنگنات پتاسیم به عنوان مادهٔ اکسیدکننده استفاده گردد، به دو گروه COD_{Cr} و COD_{Mn} تقسیم می‌شوند (Jinjun *et al*., 2008).

ازآنجایی‌که دی‌کرومات پتاسیم خاصیت اکسیدکنندگی قوی‌تری نسبت به پرمنگنات پتاسیم دارد، به‌طورمعمول COD دی‌کرومات در آب‌های سطحی (دریاچه‌ها و رودخانه‌ها) و فاضلاب مورد استفاده قرار می‌گیرد و COD پرمنگنات برای آب‌هایی با بار آلودگی کمتر مثل مخازن آب، آب شهری و آب دریا استفاده می‌شود. با توجه به خطای زیاد روش اکسیداسیون اسیدی و قلیایی در محیط‌های شور روش مورد تأییدی برای تعیین COD آب‌های ساحلی (رودخانه‌ها، خورها و نزدیک ساحل) محسوب نمی‌گردد (Li *et al*., 2016). از طرفی Alam (۲۰۱۵)، نشان داد که جذب UV در طول موج ۲۵۰ نانومتر رابطهٔ رگرسیونی قوی با میزان COD سنجش شده به روش دی‌کرومات در محیط اسیدی در پساب تصفیه‌خانهٔ فاضلاب دارد. همچنین Lüو همکاران (۲۰۱۱)، نشان داد که استانداردهای COD تهیه‌شده از پتاسیم هیدروژن فتالات با طول موج ۲۵۴ نانومتر رابطهٔ خطی دارد. این محقق بر اساس تجزیه و تحلیل آماری از مدل کمی COD نشان داد که روش جذبUV از دقت و دقت پیش‌بینی نسبتاً مناسبی در اندازه‌گیری COD برخوردار است.

مطالعهٔ حاضر با در نظر گرفتن لزوم پایش آب‌های ساحلی، خورها و تالاب‌های آب شور و همچنین با توسعهٔ آب‌شیرین‌کن‌ها و مزارع پرورش میگو و ضرورت مدیریت آب‌های خروجی، تلخاب و پساب این واحدها که دارای شوری زیاد هستند به ارائه روش اسپکتروفتومتری جهت سنجش COD با هدف رفع مشکل سنجش این پارامتر در آب‌های شور پرداخته است.

مواد و روش‌ها

برای تهیه استاندارد COD از پتاسیم فتالات هیدروژن استفاده شد. این ماده برای تهیهٔ محلول‌های استاندارد COD در روش استاندارد آب و فاضلاب (۱۹۹۵) بیان شده است. لازم به ذکر است که تهیهٔ استانداردها در دو سری محلول‌های جداگانه انجام شد. در سری اول، مقدار ۰/۴۲۵۱ گرم پتاسیم هیدروژن فتالات خشک‌شده در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد با آب مقطر به حجم یک لیتر رسانده شد. این محلول دارای میزان ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر COD می‌باشد و مقادیر ۲، ۴، ۸، ۱۶ و ۳۲ میلی‌لیتر از آن به‌طور جداگانه به بالن‌های حجم سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری انتقال داده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. محلول‌های حاصل به ترتیب حاوی غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰ و ۱۶۰ میلی‌گرم بر لیتر COD بودند.

برای تهیهٔ سری دوم محلول‌های استاندارد به منظور ایجاد شرایط مناسب جهت بررسی تأثیر انجام آزمون سنجش COD در آب‌های شور، ابتدا نمونهٔ آب شور با غلظت ۴۰ گرم در لیتر با استفاده از نمک سدیم کلرید تهیه و سپس کلیهٔ مراحل آماده سازی محلول‌های استاندارد طبق روش شرح داده‌شده با آب شور ۴۰ گرم در لیتر تهیه گردید.

میزان جذب نوری محلول‌های استاندارد در طول موج ۲۵۴ نانومتر با استفاده از اسپکتروفتومتر Genesis 5 سنجش شد. جهت صفر کردن دستگاه در طول موج ۲۵۴ نانومتر به ترتیب از آب مقطر و محلول آب شور تهیه‌شده از نمک سدیم کلرید، برای سری محلول‌های استاندارد تهیه‌شده در آب مقطر و آب شور استفاده گردید. داده‌های به‌دست‌آمده از آزمون به نرم‌افزار Excel و SPSS منتقل و معادلهٔ خط رابطهٔ غلظت محلول‌ها و جذب نوری در طول موج ۲۵۴ نانومتر محاسبه گردید.

به منظور بررسی معادلهٔ به‌دست‌آمده، یک نمونه فاضلاب با میزان کلرید کمتر از ۲۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده شد. هدف از به‌کارگیری نمونه‌های فاضلاب با میزان کلرید بیان‌شده این است که در روش سنجش COD به روش اکسیداسیون اسیدی با دی‌کرومات پتاسیم (APHA, 1995)، ایجاد مزاحمت ننموده و بتوان میزان COD را با دو روش اکسیداسیون اسیدی و روش جذب نوری ۲۵۴ نانومتر سنجش و مورد مقایسه قرار داد.

جهت اندازه‌گیری COD نمونه با استفاده از روش دی‌کرومات پتاسیم، میزان ۲ میلی‌لیتر از نمونه را به ویال مخصوص COD (مقاوم به حرارت) منتقل نموده و میزان ۱/۵ میلی‌لیتر دی‌کرومات پتاسیم با غلظت مشخص حاوی سولفات جیوه و اسید سولفوریک به آن افزوده شد. سپس ۳/۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ دارای سولفات نقره به ویال اضافه گردید. بعد از بستن درب ویال‌ها و هم زدن آرام آن‌ها به هیتر مخصوص هضم نمونه‌های COD منتقل و به مدت دو ساعت در دمای ۱۵۰ درجه

سانتی‌گراد حرارت داده شد. درنهایت، نمونه‌ها پس از خنک شدن در برابر فروآمونیوم سولفات و معرف فریون تیتر شدند. همهٔ مراحل فوق بر روی آب مقطر به عنوان نمونه شاهد انجام شد و در پایان با استفاده از معادلهٔ ۱، میزان COD محاسبه گردید.
معادلهٔ ۱:

$$\mathrm{COD} = \frac{8000(b-s)n}{\text{sample volume}}$$

در معادلهٔ ۱، COD بر حسب میلی‌گرم در لیتر، b میزان میلی‌لیتر فروآمونیم سولفات مصرفی جهت شاهد، s میزان میلی‌لیتر فروآمونیم سولفات مصرفی جهت نمونه، n نرمالیته فروآمونیوم سولفات است.

نمونهٔ موردنظر در نسبت‌های مختلف رقیق‌سازی شد و درنهایت ۳۳ نمونه از آن تهیه گردید. با توجه به اندازه‌گیری میزان COD در نمونهٔ اولیه و ضریب رقت، میزان COD در نمونه‌های رقیق‌سازی شده محاسبه گردید.

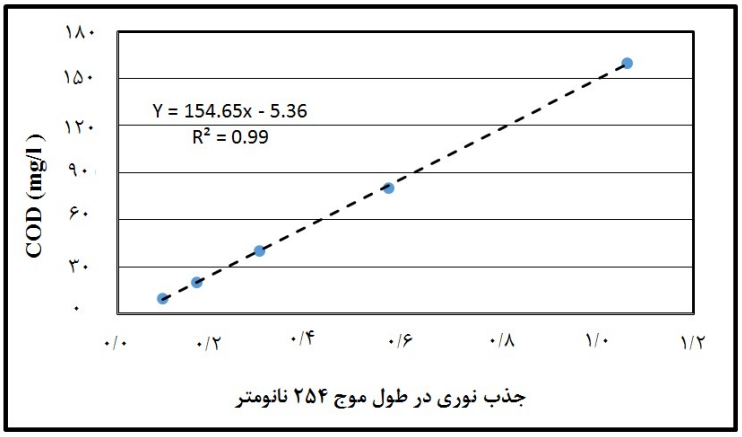
جذب نوری در طول موج ۲۵۴ نانومتر برای همهٔ نمونه‌ها اندازه‌گیری و با استفاده از معادلهٔ خط حاصل‌شده از سری محلول‌های کالیبراسیون، غلظت COD محاسبه شد. لازم به ذکر است کلیهٔ آزمایش‌ها در سه تکرار انجام و از میانگین آن‌ها در تجزیه و تحلیل‌های بعدی استفاده گردید. جهت تعیین حد تشخیص روش آزمون LOQ (پایین‌ترین سطح آنالیت که می‌تواند عملکرد قابل‌قبول ارائه دهد)، انحراف معیار سنجش یک نمونه در ده تکرار با استفاده از معادلهٔ ۲ استفاده شد.
معادلهٔ ۲:

$$\mathrm{LOQ} = 10 \times \mathrm{SD}$$

دراین معادله SD انحراف معیار است.

یافته‌ها

ازآنجاکه بر اساس نتایج جذب نوری در طول موج ۲۵۴ نانومتر برای دو سری محلول کالیبراسیون، اختلاف معنی‌دار نداشت از میانگین جذب نوری در هر یک از غلظت‌های استاندارد برای رسم منحنی کالیبراسیون استفاده گردید. منحنی کالیبراسیون به‌دست‌آمده در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. منحنی کالیبراسیون حاصل از محلول‌های کالیبراسیون COD و معادلهٔ خط حاصل از آن

نتایج حاصل از جذب نوری محلول‌های کالیبراسیون در طول موج ۲۵۴ نانومتر، نشان می‌دهد که بین میزان جذب در این طول موج در مورد محلول‌های کالیبراسیون تهیه‌شده با آب مقطر و محلول‌های تهیه‌شده با آب شور تفاوتی وجود ندارد. نتایج این بخش با آزمون T-Test در نرم‌افزار SPSS مقایسه و عدم وجود تفاوت معنی‌دار با میزان P>۰/۰۵ تأیید گردید. در جدول ۱ نتایج جذب نوری در طول موج ۲۵۴ نانومتر برای دو سری محلول کالیبراسیو ن نشان داده شده است. این موضوع نشان می‌دهد شوری در میزان جذب نوری در طول موج ۲۵۴ نانومتر ایجاد مزاحمت نمی‌کند.

جدول ۱. نتایج جذب نوری در طول موج ۲۵۴ نانومتر برای دو سری محلول کالیبراسیون

غلظت استاندارد	جذب نوری در طول موج ۲۵۴ نانومتر برای استانداردهای تهیه‌شده با آب مقطر		جذب نوری در طول موج ۲۵۴ نانومتر برای استانداردهای تهیه‌شده با آب شور	
COD (mg/l)	میانگین	انحراف معیار	میانگین	انحراف معیار
۱۰	۰/۰۹۳	۰/۰۰۳	۰/۰۹۲	۰/۰۰۳
۲۰	۰/۱۶۳	۰/۰۰۱	۰/۱۶۴	۰/۰۰۳
۴۰	۰/۲۹۶	۰/۰۰۴	۰/۲۹۳	۰/۰۰۵
۸۰	۰/۵۶۴	۰/۰۰۸	۰/۵۶۵	۰/۰۰۵
۱۶۰	۱/۰۶۴	۰/۰۰۳	۱/۰۶۲	۰/۰۰۳

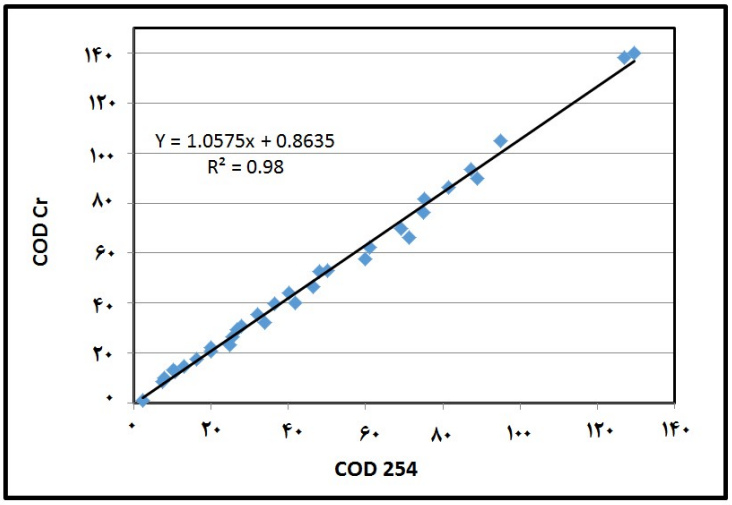
جذب نوری در طول موج ۲۵۴ نانومتر (A_{254}) در معادلهٔ خط حاصل از منحنی کالیبراسیون قرار داده شد و مقدار COD با استفاده از آن محاسبه شد. مقایسه مقادیر COD محاسبه‌شده با این روش و COD اندازه‌گیری شدهٔ نمونه‌ها با روش اکسیداسیون با دی‌کرومات پتاسیم نشان داد که نیاز است ضریبی جهت تصحیح اعمال گردد. پس از تجزیه و تحلیل نتایج با ضرایب مختلف، مشخص گردید اعمال ضریب ۲ در جذب طول موج ۲۵۴ نانومتر و قرار دادن آن در معادلهٔ خط مقادیر COD تخمین مناسبی از مقادیر COD را نشان می‌دهند. نیاز به استفاده از ضریب تصحیح در محیط‌های طبیعی می‌تواند به‌این‌علت باشد که در چنین محیط‌هایی مواد آلی از نظر نوع ترکیب از تنوع زیادی برخوردارند بنابراین نتایج برگرفته از محلول‌های استاندارد پتاسیم هیدروژن فتالات نیازمند تصحیح جهت تعمیم دادن آن به سایر مواد آلی مصرف‌کنندهٔ اکسیژن (معرف COD)، می‌باشد. در معادلهٔ ۳، محاسبهٔ COD با استفاده از روش جذب در طول موج ۲۵۴ نانومتر را نشان دهد.

معادلهٔ ۳:

$$COD\ (mg/l) = (154.65\times 2\times A_{254}) - 5.36$$

در معادلهٔ ۲، A_{254} جذب نوری در طول موج ۲۵۴ نانومتر است. رابطهٔ میزان COD های اندازه‌گیری شده با روش دی‌کرومات (COD_{cr}) و روش COD_{254} در شکل ۲ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، برازش مناسبی بین COD اندازه‌گیری شده با روش استاندارد اکسیداسیون با دی‌کرومات پتاسیم (COD_{Cr}) و COD محاسبه‌شده بر اساس جذب نوری ۲۵۴ نانومتر (COD_{254}) با ضریب همبستگی ۰/۹۷ وجود دارد. جدول مقادیر اندازه‌گیری شده با دو روش بیان‌شده و تفاوت مقادیر سنجش شده در جدول ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. رابطهٔ بین COD اندازه‌گیری شده با روش استاندارد اکسیداسیون با دی‌کرومات پتاسیم (COD_{Cr}) و COD محاسبه‌شده بر اساس جذب نوری ۲۵۴ نانومتر (COD_{254})

با توجه به جدول ۲ با افزایش غلظت COD درصد اختلاف بین مقادیر محاسباتی با روش استاندارد اکسیداسیون با دی‌کرومات پتاسیم و مقادیر به‌دست‌آمده از معادلهٔ جذبی COD_{254} کمتر شده و اندازه‌گیری COD در غلظت‌های پایین احتمال خطا در مقایسه بین دو روش را افزایش می‌دهد. همچنین مقدار حد تشخیص روش پیشنهادشده بر اساس معادلهٔ ۲ مقدار ۱۶ میلی‌گرم در لیتر اندازه‌گیری شد. جهت تعیین دقت روش اسپکترومتری در طول موج ۲۵۴ یک نمونه در ده تکرار با این روش اندازه‌گیری شد. میانگین و انحراف معیار نمونه به ترتیب ۱۵۱ و ۱/۶ میلی‌گرم در لیتر محاسبه گردید و بر این اساس درصد ضریب تغییرات ۰/۹۳ حاصل گردید.

بنابراین بر اساس نتایج این تحقیق، روش جذب نوری ۲۵۴ نانومتر می‌تواند پیش‌بینی مناسبی از میزان COD ارائه دهد. نتایج به‌دست‌آمده مطابق نتایج سایر محققان بوده است. بر اساس نتایج Lü و همکاران و (۲۰۱۱)، جذب در طول موج ۲۵۴ نانومتر با استانداردهای COD رابطهٔ خطی قوی نشان داده است. همچنین Alam (۲۰۱۵)، نشان داد که جذب نوری در محدودهٔ ماورای بنفش مطابقت زیادی با مقادیر COD نمونه‌های فاضلاب دارد.

با توجه به عدم تأثیر املاح محلول در میزان جذب نوری ۲۵۴ نانومتر می‌توان از این روش علاوه بر سنجش COD منابع آب با شوری کم، برای آب‌های شور نیز استفاده نمود. همچنین در استفاده از روش جذب نوری در اندازه‌گیری میزان COD برخلاف روش دی‌کرومات که حاوی نمک‌های آلاینده جیوه و نقره است، هیچ نوع مادهٔ شیمیایی مصرف نمی‌گردد. بنابراین روش ارائه‌شده در مطالعهٔ حاضر می‌تواند به عنوان روش دوستدار محیط‌زیست پیشنهاد گردد.

توصیه ترویجی

ازآنجاکه میزان کلرید و املاح محلول به عنوان عامل مزاحم در روش جذب نوری (طول موج ۲۵۴ نانومتر) شناخته‌نشده است، می‌توان از این روش برای محاسبهٔ میزان COD در محیط‌های غیر شور و محیط‌های شور نظیر تلخاب‌های آب‌شیرین‌کن‌ها، پساب استخرهای پرورش میگو، آب‌های دریا، خورها و تالاب‌ها استفاده نمود و با توجه به عدم نیاز این روش به مصرف مواد شیمیایی به عنوان یک روش دوستدار محیط‌زیست توصیه می‌گردد.

جدول ۲. مقادیر اندازه‌گیری شده با دو روش بیان‌شده و تفاوت مقادیر سنجش شده

درصد تفاوت دو روش	$COD_{۲۵۴}$ (mg/l)	COD cr (mg/l)
-۱۴۳/۸	۲/۴	۱/۰
۱۴/۴	۷/۶	۸/۹
۲۱/۰	۷/۹	۱۰/۰
۱۵/۴	۱۰/۸	۱۲/۷
۲۳/۵	۱۰/۱	۱۳/۳
۱۱/۰	۱۳/۱	۱۴/۸
۷/۳	۱۶/۴	۱۷/۷
۴/۸	۲۰/۰	۲۱/۰
۹/۵	۲۰/۰	۲۲/۱
-۶/۹	۲۵/۰	۲۳/۳
۴/۱	۲۵/۵	۲۶/۶
۹/۲	۲۶/۸	۲۹/۵
۹/۸	۲۷/۹	۳۱/۰
-۴/۹	۳۳/۹	۳۲/۳
۹/۶	۳۲/۰	۳۵/۴
۸/۷	۳۶/۴	۳۹/۸
-۴/۸	۴۱/۹	۴۰/۰
۹/۵	۴۰/۱	۴۴/۳
۰/۳	۴۶/۵	۴۶/۷
۸/۶	۴۸/۰	۵۲/۵
۵/۶	۵۰/۱	۵۳/۱
-۳/۷	۵۹/۸	۵۷/۶
۱/۹	۶۱/۰	۶۲/۲
-۷/۴	۷۱/۲	۶۶/۳
۱/۳	۶۹/۱	۷۰/۰
۱/۹	۷۴/۹	۷۶/۴
۷/۹	۷۵/۲	۸۱/۷
۵/۵	۸۱/۴	۸۶/۲
۱/۳	۸۸/۸	۹۰/۰
۶/۵	۸۷/۳	۹۳/۳
۹/۵	۹۵/۰	۱۰۵/۰
۸/۰	۱۲۷/۰	۱۳۸/۰
۷/۵	۱۲۹/۵	۱۴۰/۰

منابع

1- Alam, T., 2015. Estimation of Chemical Oxygen Demand in WasteWater using UV-VIS Spectroscopy (Doctoral dissertation, Applied Sciences: School of Mechatronic Systems Engineering).
2- APHA. 1995. American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater* (Vol. 21). Washington, DC: American public health association. 5220 C: Close Reflux, Titrimetric Method.
3- Domini, C.E., Hidalgo, M., Marken, F. and Canals, A., 2006. Comparison of three optimized digestion methods for rapid determination of chemical oxygen demand: Closed microwaves, open microwaves and ultrasound irradiation. *Analytica chimica acta*, *561*(1-2), pp.210-217.
4- Lü, J.M., 2011. Determination of chemical oxygen demand in water using near infrared transmission and UV absorbance method. *Spectroscopy and spectral analysis*, *31*(6), pp.1486-1489.
5- Jinjun, T.I.A.N., Yonggang, H.U. and Zhang, J., 2008. Chemiluminescence detection of permanganate index (CODMn) bya luminol-KMnO4 based reaction. *Journal of Environmental Sciences*, *20*(2), pp.252-256.
6- Li, Z., Sheng, Y., Shi, W., Sun, Q. and Mortimer, R.J., 2016. Influence of salinity on COD measurements in coastal water management. *Desalination and Water Treatment*, *57*(39), pp.18338-18345.
7- Yao, H., Wu, B., Qu, H. and Cheng, Y., 2009. A high throughput chemiluminescence method for determination of chemical oxygen demand in waters. *Analytica chimica acta*, *633*(1), pp.76-80.