جمهوری اسلامی ایران

سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور

دستورالعمل آزمایش‌های اکسیژن محلول (DO)، اکسیژن مورد نیاز بیوشیمایی (BOD) و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)

ضابطه شماره

معاونت فنی و توسعه امور زیربنایی

امور نظام فنی و اجرایی کشور

nezamfanni.ir

وزارت نیرو

دفتر استانداردهای فنی، مهندسی، اجتماعی و زیست‌محیطی آب و آبفا

http://seso.moe.gov.ir

۱۳۹۴

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 ضابطه نموده و آن را برای استفاده به جامعه مهندسی کشور عرضه نموده است. با وجود تلاش فراوان، این اثر مصون از ایراد و اشکال 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 صفی علی‌شاه - مرکز تلفن ۳۳۲۷۱ سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور، امور نظام فنی و اجرایی

Email:info@nezamfanni.ir **web: nezamfanni.ir**

بسمه تعالی

پیشگفتار

روش‌های تجزیه‌ای ارائه شده در این نشریه، محدود به ویژگی‌هایی از آب می‌شوند که به‌طور معنی داری بر ارزیابی و مدیریت کیفیت منابع آب تاثیرگذار هستند. از این رو ضرورت دارد که دانش مربوط به چنین آزمون‌های پایه و اساسی را که برای ارزیابی کیفیت آب به‌کار می‌روند، داشته باشیم. میزان اکسیژن محلول (DO) در آب و فاضلاب بستگی به فعالیت‌های بیوشیمیایی، شیمیایی و فیزیکی محیط آبی دارد. آزمایش DO یک آزمایش تعیین کننده و مهم در بررسی آلودگی آب‌ها و کنترل فرآیند تصفیه آب و فاضلاب می‌باشد. استاندارد توصیه شده برای روش‌های آنالیز اکسیژن محلول در نمونه‌های آبی در این نشریه براساس منابع معتبر جهانی نظیرآخرین نسخه کتاب «روش‌های استاندارد آزمایش آب و پساب» سال ۲۰۱۲ می‌باشد.

با توجه به اهمیت مبحث فوق، امور آب و آبفای وزارت نیرو در قالب طرح تهیه ضوابط و معیارهای فنی صنعت آب کشور، تهیه نشریه « دستورالعمل آزمایش‌های اکسیژن محلول (DO)، اکسیژن مورد نیاز بیوشیمایی (BOD) و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)» را با هماهنگی امور نظام فنی و اجرایی سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور در دستور کار قرار داد و پس از تهیه، آن را برای تایید و ابلاغ به عوامل ذینفع نظام فنی و اجرایی کشور به این سازمان ارسال نمود که پس از بررسی، براساس ماده ۲۳ قانون برنامه و بودجه، آیین‌نامه استانداردهای اجرایی طرح‌های عمرانی مصوب هیات محترم وزیران و طبق نظام فنی و اجرایی کشور (مصوب شماره ۴۲۳۳۹/ت۳۳۴۹۷ هـ- مورخ ۱۳۸۵/۴/۲۰ هیات محترم وزیران) تصویب و ابلاغ گردید.

بدین وسیله معاونت فنی و توسعه امور زیربنایی از تلاش و جدیت رییس امور نظام فنی و اجرایی کشور جناب آقای مهندس غلامحسین حمزه مصطفوی و کارشناسان محترم امور نظام فنی و اجرایی و نماینده مجری محترم طرح تهیه ضوابط و معیارهای فنی صنعت آب کشور وزارت نیرو، جناب آقای مهندس تقی عبادی و متخصصان همکار در امر تهیه و نهایی نمودن این ضابطه، تشکر و قدردانی می‌نماید و از ایزد منان توفیق روزافزون همه این بزرگواران را آرزومند می‌باشد.

امید است متخصصان و کارشناسان با ابراز نظرات خود درخصوص این ضابطه ما را در اصلاحات بعدی یاری فرمایند.

معاون فنی و توسعه امور زیربنایی

پاییز ۱۳۹۴

تهیه و کنترل « دستورالعمل آزمایش‌های اکسیژن محلول (DO)، اکسیژن مورد نیاز بیوشیمایی (BOD) و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)» [ضابطه شماره]

اعضای گروه تهیه‌کننده:

مریم احمدی	سازمان آب و برق خوزستان	فوق‌لیسانس شیمی تجزیه
زهرا ایزدپناه	کارشناس آزاد	فوق‌لیسانس مهندسی آبیاری و آبادانی
رحمتعلی براتعلی	کارشناس آزاد	لیسانس زمین‌شناسی (آب‌شناسی)
ماشااله تابع جماعت	وزارت نیرو	لیسانس مهندسی عمران - آب
نادر حسینی زارع	سازمان آب و برق خوزستان	دکترای شیمی خاک
علی‌اکبر علوی	کارشناس آزاد	فوق‌لیسانس شیمی و مهندسی بهداشت
فاطمه فروغی‌زاده	کارشناس آزاد	لیسانس زمین‌شناسی (آب‌شناسی)
شهرام کریمی	کارشناس آزاد	لیسانس زمین‌شناسی (آب‌شناسی)
بیژن مهرسا	کارشناس آزاد	فوِق لیسانس آب‌های زیرزمینی
مهدی هاشمی	کارشناس آزاد	لیسانس زمین‌شناسی (آب‌شناسی)

اعضای گروه تایید کننده (کمیته تخصصی مدیریت منابع آب طرح تهیه ضوابط و معیارهای فنی صنعت آب کشور):

بهرام ثقفیان	دانشگاه آزاد- واحد علوم تحقیقات	دکترای منابع آب
فضلعلی جعفریان	کارشناس آزاد	لیسانس زمین‌شناسی
عباسقلی جهانی	شرکت مهندسین مشاور بهان‌سد	فوق‌لیسانس مهندسی هیدرولوژی
پیمان دانش‌کارآراسته	دانشگاه بین‌المللی امام‌خمینی	دکترای علوم و مهندسی آبیاری
رضا راعی عزآبادی	شرکت مدیریت منابع آب ایران	فوق‌لیسانس آب‌های زیرزمینی
فاطمه قبادی حمزه‌خانی	طرح تهیه ضوابط و معیارهای فنی صنعت آب کشور - وزارت نیرو	فوق‌لیسانس مهندسی عمران – سازه‌های هیدرولیکی

اعضای گروه هدایت و راهبری سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور:

علیرضا توتونچی	معاون امور نظام فنی و اجرایی
فرزانه آقا رمضانعلی	رییس گروه امور نظام فنی و اجرایی
سیّد وحیدالدین رضوانی	کارشناس آبیاری و زهکشی، امور نظام فنی و اجرایی

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
مقدمه	**۱**
فصل اول- اکسیژن محلول: DO	**۳**
۱-۱- مقدمه	۵
۱-۱-۱- اهمیت	۵
۱-۱-۲- انتخاب روش	۵
۱-۲- تعیین اکسیژن محلول به‌روش یدومتری	۵
۱-۲-۱- اساس‌کار	۵
۱-۲-۲- انتخاب روش	۶
۱-۲-۳- نمونه‌برداری	۶
۱-۲-۴- نگه‌داری وحفظ نمونه‌ها	۷
۱-۳- روش اصلاح با آزید	۸
۱-۳-۱- بحث عمومی	۸
۱-۳-۲- محلول‌ها	۹
۱-۳-۳- روش انجام آزمایش	۱۰
۱-۳-۴- محاسبات	۱۱
۱-۳-۵- دقت و صحت	۱۱
۱-۴- روش اصلاح باپرمنگنات	۱۱
۱-۴-۱- بحث عمومی	۱۱
۱-۴-۲- محلول‌ها	۱۱
۱-۴-۳- روش انجام آزمایش	۱۲
۱-۵- روش اصلاح ازطریق انعقاد با آلوم	۱۳
۱-۵-۱- بحث عمومی	۱۳
۱-۵-۲- محلول‌ها	۱۳
۱-۵-۳- روش انجام آزمایش	۱۳
۱-۶- روش اصلاح از طریق انعقاد با سولفات مس – اسیدسولفامیک	۱۴
۱-۶-۱- بحث عمومی	۱۴

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۱-۶-۲- موادمورد نیاز	۱۴
۱-۶-۳- روش انجام آزمایش	۱۴
۱-۷- روش الکترود غشایی	۱۴
۱-۷-۱- بحث عمومی	۱۴
۱-۷-۲- تجهیزات	۱۶
۱-۷-۳- روش کار	۱۷
فصل دوم- اکسیژن مورد نیاز شیمیایی: COD	**۱۹**
۲-۱- مقدمه	۲۱
۲-۱-۱- انتخاب روش	۲۱
۲-۱-۲- عوامل مداخله‌گر و محدودیت‌ها	۲۲
۲-۱-۳- نمونه‌برداری و نگه‌داری نمونه‌ها	۲۳
۲-۲- تعیین COD به روش هضم برگشتی باز	۲۳
۲-۲-۱- کلیات	۲۳
۲-۲-۲- دستگاه‌ها	۲۳
۲-۲-۳- محلول‌ها	۲۴
۲-۲-۴- روش انجام آزمایش	۲۴
۲-۲-۵- محاسبه	۲۶
۲-۲-۶- دقت و صحت	۲۶
۲-۳- تعیین COD به‌روش حجم‌سنجی با هضم برگشتی بسته	۲۶
۲-۳-۱- کلیات	۲۶
۲-۳-۲- دستگاه‌ها	۲۷
۲-۳-۳- محلول‌ها	۲۷
۲-۳-۴- روش انجام آزمایش	۲۸
۲-۳-۵- محاسبه	۲۹
۲-۳-۶- دقت و صحت	۲۹
۲-۴- تعیین COD به‌روش رنگ‌سنجی با هضم برگشتی بسته	۳۰

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۲-۴-۱- کلیات	۳۰
۲-۴-۲- دستگاه‌ها	۳۱
۲-۴-۳- محلول‌ها	۳۱
۲-۴-۴- روش انجام آزمایش	۳۱
۲-۴-۵- محاسبه	۳۳
۲-۴-۶- دقت وصحت	۳۳
فصل سوم- اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی: BOD	**۳۵**
۳-۱- مقدمه	۳۷
۳-۱-۱- بحث عمومی	۳۷
۳-۱-۲- میزان BOD مواد کربن‌دار نسبت به BOD مواد ازت‌دار	۳۷
۳-۱-۳- الزامات آب رقیق‌سازی	۳۸
۳-۲- تعیین BOD پنج روزه	۳۹
۳-۲-۱- بحث عمومی	۳۹
۳-۲-۲- دستگاه‌ها	۴۰
۳-۲-۳- محلول‌ها	۴۰
۳-۲-۴- روش انجام آزمایش	۴۱
۳-۳- محاسبه و گزارش داده‌ها	۴۷
۳-۴- دقت و صحت	۴۸
۳-۴-۱- معیارهای کنترل	۴۸
۳-۴-۲- دامنه کاربرد و حد اندازه‌گیری روش	۴۸
منابع و مراجع	**۴۹**

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۲-۱- حجم نمونه و واکنش‌گرهای مورد نیاز (میلی‌لیتر)	۲۸

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- نمونه‌بردار BOD و DO	۸
شکل ۱-۲- حساسیت الکترود غشایی	۱۸
شکل ۱-۳- منحنی‌های کالیبراسیون برای حساسیت در غلظت‌های مختلف نمک و دمای متفاوت	۱۸

مقدمه

آنالیز کیفیت آب (اکسیژن محلول، اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی) با هدف حفاظت آب‌های کشور در برابر هر نوع آلودگی و ارائه مبانی لازم برای اصلاح کیفیت آن‌ها و کنترل فرآیند تصفیه آب و فاضلاب امری حیاتی و ضروری است. میزان اکسیژن محلول (DO) در آب و فاضلاب بستگی به فعالیت‌های بیوشیمیایی، شیمیایی و فیزیکی محیط آبی دارد. آزمایش DO یک آزمایش تعیین کننده و مهم در بررسی آلودگی آب‌ها و کنترل فرآیند تصفیه آب و فاضلاب می‌باشد. اکسیژن محلول در آب موجب تسهیل در جداسازی موادی چون آهن و منگنز از آب خام می‌شود. زیرا آن‌ها را به‌صورت اکسیدهای نامحلول رسوب می‌دهد. علاوه بر این اکسیژن محلول موجب اکسیداسیون بیولوژیکی آمونیاک و تبدیل آن به نیترات شده و نیز از احیای بی‌هوازی سولفات‌های محلول و تبدیل آن‌ها به هیدروژن سولفوره جلوگیری می‌کند. عواملی نظیر درجه حرارت، قدرت حلالیت گاز، فشار جزیی آن در اتمسفر و همچنین خلوص آب از نظر املاح محلول و فعالیت گیاهان آبزی و غیره در حلالیت و میزان اکسیژن محلول آب موثر و دخیل می‌باشند. بنابراین سنجش و اطلاع از میزان اکسیژن محلول و روند تغییرات آن در طول مسیر رودخانه‌ها و سایر منابع آبی و پروسه تصفیه آب و فاضلاب‌ها امری ضروری و حیاتی است. فقدان اکسیژن محلول می‌تواند باعث از بین رفتن جانداران آبی شود. ماهی‌ها معمولا نیاز به حداقل ۵ میلی‌گرم در لیتر اکسیژن محلول دارند، نیاز زیست شیمیایی به اکسیژن (BOD) یک روش متداول برای اندازه‌گیری مقدار موادآلی در آب است که متقاضی اکسیژن بوده و اغلب به صورت BOD بیان می‌شود. این آزمون براساس این فرض منطقی بنا نهاده شده که تمام موادآلی زیست تجزیه پذیر(Biodegradable) در نمونه آب، توسط ریزجانداران و با مصرف O_2 ملکولی به CO_2 و H_2O تجزیه می‌شوند. استفاده از مواد شیمیایی به جای باکتری‌ها برای اکسیداسیون مواد آلی به روش COD معروف است. از آن‌جایی‌که در تست BOD معمولا کلیه مواد آلی اکسید نمی شوند، ولی با استفاده از مواد شیمیایی همه مواد آلی و معدنی قابل اکسید شدن، اکسید می‌شوند، لذا میزان COD معمولا از BOD بیش‌تر می‌باشد.

- هدف

هدف از تهیه این نشریه اندازه‌گیری غلظت اکسیژن محلول در آب برای تعیین، کنترل و نیز استاندارد نمودن آلودگی و تازگی منابع آب و فرایندهای تصفیه پساب می‌باشد.

- دامنه کاربرد

این ضابطه در تعیین اکسیژن منابع آب و فاضلاب، بررسی کیفی منابع آب، آب‌رسانی، تصفیه آب و فاضلاب، توزیع و انتقال آب شهری و گندزدایی شیمیایی آب با ازن کاربرد دارد.

فصل ۱

اکسیژن محلول: DO

۱-۱- مقدمه

۱-۱-۱- اهمیت

مقدار اکسیژن محلول[1] در آب‌های طبیعی و فاضلاب‌ها بستگی به فعالیت‌های بیوشیمیایی، شیمیایی و فیزیکی محیط آبی دارد. آزمایش DO یک آزمایش تعیین کننده و مهم در بررسی آلودگی آب‌ها و کنترل فرایند تصفیه آب و فاضلاب می‌باشد.

۱-۱-۲- انتخاب روش

دو روش برای تعیین DO پیشنهاد شده است ۱- روش یدومتری یا وینکلر و شیوه‌های اصلاح شده آن ۲- روش الکترومتری با الکترود غشایی. روش یدومتری یک‌روش تیتراسیون بر پایه اکسیداسیون است در صورتی‌که الکترود غشایی، عملشان مبتنی بر میزان نفوذ اکسیژن مولکولی از غشای مورد استفاده می‌باشد. انتخاب روش به‌حضور مزاحمت‌ها، دقت موردنیاز و در بعضی موارد به‌راحتی یا تسریع در جواب بستگی دارد.

۱-۲- تعیین اکسیژن محلول به‌روش یدومتری

۱-۲-۱- اساس کار

یدومتری دقیق‌ترین و مطمئن‌ترین روش تیتراسیون برای اندازه‌گیری DO است. اساس کارافزودن محلول منگنز دوظرفیتی و در پی آن یک قلیای قوی به نمونه موجود دریک بطری شیشه‌ای دربسته می‌باشد. اکسیژن محلول موجود در نمونه به‌سرعت، معادل هیدروکسید منگنز پخش شده در نمونه را اکسیدکرده و عدد اکسیداسیون منگنز را افزایش می‌دهد. سپس در حضور یون‌های یدید در یک محلول اسیدی، منگنز اکسید شده به‌حالت اولیه خود بازمی‌گردد. این‌عمل همراه با آزادشدن مقداری ید معادل DO اولیه می‌باشد. این ید بعدا توسط محلول استاندارد تیوسولفات تیتر می‌شود.

نقطه پایانی واکنش اکسیداسیون و احیای نهایی توسط شناساگر نشاسته، یا سنجش الکتریکی توسط پتانسیومتر و یا سایر تکنیک‌ها به‌وضوح مشخص می‌شود. آزمایش‌گرهای باتجربه می‌توانند برای مشاهده چشمی نقطه پایانی دقتی حدود ±۵۰μg/l داشته باشند. این دقت باروش‌های دستگاهی الکترومتری حدود ±۵μ g/l خواهد بود.

1- Dissolved Oxygen (DO)

ید آزاد شده هم‌چنین می‌تواند به‌طور مستقیم توسط یک دستگاه اسپکتروفتومتر جذبی ساده مشخص شود. این‌روش دقیق برای آزمایش‌های روزانه به‌شرط عدم وجود عوامل مداخله‌گر ذرات جامد، رنگ و مواد شیمیایی در نمونه می‌تواند میزان DO را تا حدود میکروگرم در لیتر تعیین نماید.

۱-۲-۲- انتخاب روش

پیش از انتخاب روش می‌بایست اثر مزاحمت‌ها به‌ویژه مواد اکسیدکننده یا احیا کننده موجود در نمونه را مد نظر گرفت. برخی عوامل اکسیدکننده می‌توانند با آزاد کردن ید از محلول یدید موجب خطای مثبت (افزایش) و بعضی عوامل احیاکننده با تبدیل ید به یدید باعث خطای منفی (کاهشی) بشوند. رسوب منگنز اکسید شده در محیط اسیدی می‌تواند بیش‌تر موادآلی را تا حدودی اکسید نماید که این مساله نیز باعث ایجاد خطای منفی می‌شود. چندین‌روش برای اصلاح شیوه یدومتری جهت کاهش اثر مزاحمت‌ها وجود دارد. از میان متداول‌ترین آن‌ها روش‌های اصلاح با آزید، اصلاح پرمنگنات، اصلاح لخته‌آلوم، اصلاح لخته سولفات مس - سولفامید اسید است. اصلاح با آزید مزاحمت‌های ایجاد شده توسط نیتریت که معمول‌ترین نوع مزاحمت در پساب‌های تصفیه بیولوژیکی شده و نمونه‌های آزمایش BOD می‌باشد را حذف می‌کند. درصورت وجود آهن دو ظرفیتی از روش اصلاح با پرمنگنات استفاده می‌شود. وقتی که نمونه شامل ۵ میلی‌گرم یا بیش‌تر از نمک‌های آهن سه ظرفیتی در هر لیتر باشد افزایش فلوئورید پتاسیم KF به‌عنوان اولین واکنش‌گر در روش اصلاح آزیدی و یا بعد از استفاده از پرمنگنات برای آهن پیشنهاد می‌شود. به‌جای این‌کار می‌توان مزاحمت ناشی از آهن را از طریق اسیدی کردن نمونه به‌کمک اسید فسفریک ۸۵٪ تا ۸۷٪ به‌جای اسید سولفوریک از بین برد. این‌روش برای غلظت‌های بیش از ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر آهن آزمایش نشده است. روش اصلاح از طریق انعقاد با آلوم درصورت وجود مواد جامد معلق و روش اصلاح توسط انعقاد با سولفات مس – اسید سولفامیک برای لجن فعال مخلوط شده با روغن کاربرد دارد.

۱-۲-۳- نمونه‌برداری

نمونه باید بادقت جمع‌آوری شود. روش‌های جمع‌آوری نمونه بیش‌تربستگی به منبع مورد بررسی و تااندازه‌ای روش آزمایش دارد. نمونه نباید در تماس با هوا مانده و یا تکان داده شود زیرا این عوامل باعث تغییر گازهای محلول درنمونه می‌شوند. نمونه‌برداری از اعماق آب‌های جاری، دریاچه‌ها یا مخازن و آب دیگ‌های بخار نیاز به رعایت موارد ویژه‌ای برای حذف تغییرات در فشار و دما دارد. روش‌ها و تجهیزات خاصی برای نمونه‌گیری ازآب‌های تحت‌فشار و آب‌های آزاد (هم‌چون نهرها، رودخانه‌ها و مخازن) وجوددارند. مراحل نمونه‌برداری و تجهیزات مورد استفاده در American Society for Testing and Materials Special Technical Publication No148-1 and in U.S.Geological Survey Water Supply Paper No. 1454 شرح داده شده است.

آب‌های سطحی را می‌بایست در بطری‌های BOD شیشه‌ای دربسته و با دهانه باریک که ظرفیتشان ۳۰۰ میلی‌لیتر است، جمع‌آوری نمود. از ورود و یا حل شدن اکسیژن هوا در نمونه باید اجتناب شود. برای نمونه‌گیری از یک لوله تحت‌فشار، با اتصال یک لوله پلاستیکی یا شیشه‌ای به شیر و قراردادن انتهای لوله در داخل بطری، نمونه وارد ظرف می‌شود. باید اجازه داد

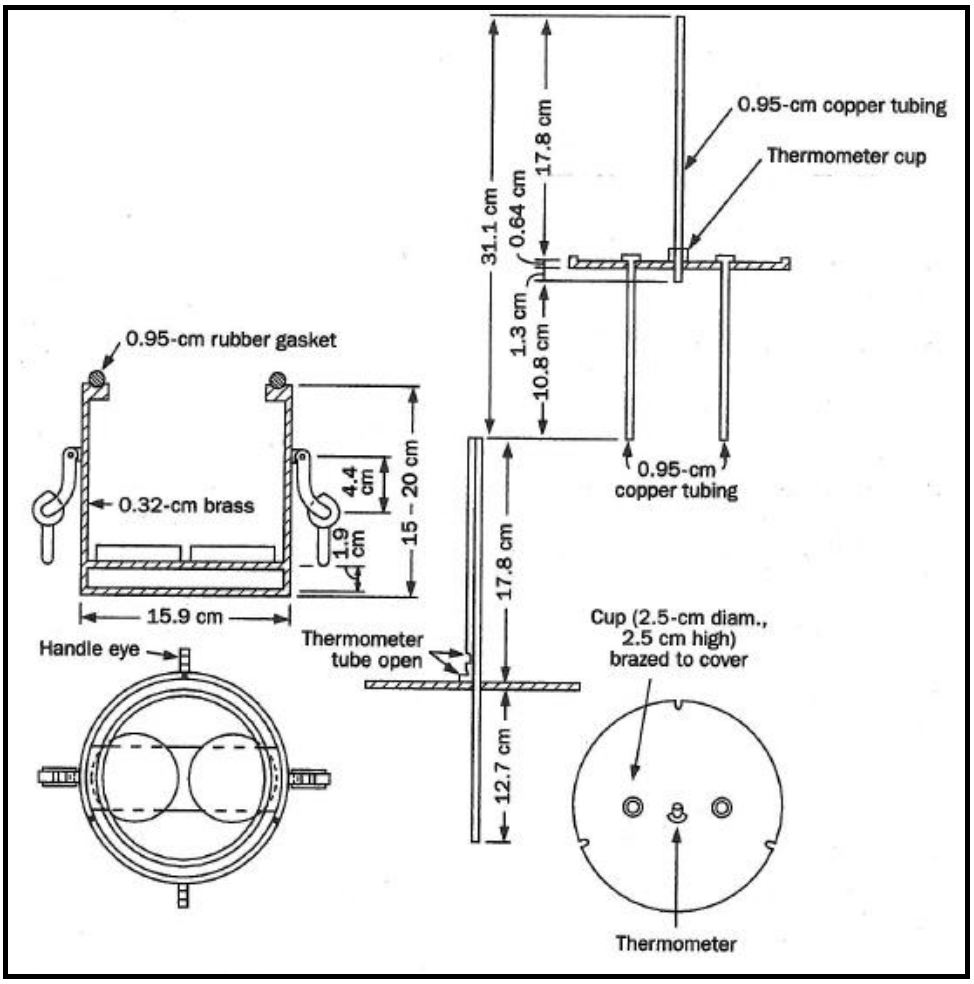
بطری ۲ یا ۳ بار سرریز کند و پس از پر شدن، در بطری کاملا محکم شده و هیچ حباب هوایی در بطری باقی نماند. یک نمونه‌گیر مناسب برای نهرها و حوضچه‌ها یا تانک‌های با عمق متوسط از نوع APHA در شکل (۱-۱) نشان داده شده است. از نمونه‌بردار نوع KEMMERER برای جمع‌آوری نمونه‌هایی در عمق بیش‌تر از ۲ متر استفاده کنید. نمونه را باید از انتهای نمونه‌بردار به‌داخل لوله‌ای که به بطری BOD ۳۰۰ الی ۲۵۰ میلی‌لیتری متصل است وارد نمود. بطری می‌بایست آن‌قدر پر شود تاسرریز کند. (عمل سرریزکردن تقریبا ۱۰ ثانیه ادامه یابد) و از ایجاد جریان متلاطم و تشکیل حباب درطول عمل پرکردن اجتناب شود. درجه حرارت نمونه می‌بایست به نزدیک‌ترین درجه سانتی‌گراد یابادقت بیش‌ترثبت گردد.

۱-۲-۴- نگه‌داری وحفظ نمونه‌ها

در نمونه‌هایی که اکسیژن قابل توجهی و یا میزان ید مورد نیازشان بالاست، DO باید به سرعت اندازه‌گیری شود. نمونه‌های بدون نیاز به ید را می‌توان پس از افزودن محلول سولفات منگنز ($MnSO_4$)، محلول یدید قلیایی و H_2SO_4 و سپس تکان دادن و مخلوط کردن برای چند ساعتی بدون تغییر ذخیره نمود. نمونه‌های ذخیره شده را می‌بایست در مقابل نور شدید آفتاب محافظت کرد و تا جایی که ممکن است سریع‌تر تیتراسیون را انجام داد.

نمونه‌هایی را که نیاز به ید دارند با افزایش ۰/۷ میلی‌لیتر H_2SO_4 غلیظ و ۱ میلی‌لیتر محلول آزیدسدیم (۲ گرم NaN_3 در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر) به شیشه BOD می‌توان برای ۴ تا ۸ ساعت تثبیت نمود. این عمل از فعالیت‌های بیولوژیکی جلوگیری کرده و DO را ثابت نگه می‌دارد، به‌شرطی که ظرف در دمای نمونه‌برداری و یا دمای ۱۰ تا ۲۰ درجه سانتی‌گراد نگه‌داری شود.

آزمایش دراسرع وقت باید انجام و تکمیل شود. به‌این ترتیب که ۲ میلی‌لیتر سولفات منگنز، ۳ میلی‌لیتر محلول یدید قلیایی و ۲ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک به نمونه اضافه شده و سپس DO تعیین شود.



شکل ۱-۱- نمونه‌بردار BOD و DO

۱-۳- روش اصلاح با آزید[1]

۱-۳-۱- بحث عمومی

از این روش برای بیش‌تر نمونه‌های فاضلاب و پساب‌های تصفیه شده و آب‌های جاری استفاده می‌شود. به‌ویژه اگر نمونه حاوی بیش از $NO_2 - N$ ۵۰ میکروگرم در لیتر و کم‌تر از ۱ میلی‌گرم بر لیتر یون آهن دو ظرفیتی باشد. سایر مواد اکسیدکننده و احیا کننده نمی‌بایست در نمونه حضور داشته باشند. اگر پیش از اسیدی کردن نمونه، ۱ میلی‌لیتر محلول KF به آن اضافه شود و بلافاصله تیتراسیون انجام گیرد، این روش در حضور ۱۰۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیترآهن سه ظرفیتی نیز قابل استفاده خواهد بود.

1- Azid Modification

۱-۳-۲- محلول‌ها

۱-۳-۲-۱- محلول سولفات منگنز

۴۸۰ گرم $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ یا ۴۰۰ گرم $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ و یا ۳۶۴ گرم $MnSO_4 \cdot H_2O$ را در آب مقطرحل کرده، محلول را صاف نموده و سپس تا حجم یک لیتر رقیق کنید. محلول $MnSO_4$ اگربه محلول یدید پتاسیم (KI) اسیدی شده اضافه شود نباید با چسب نشاسته رنگ تشکیل دهد.

۱-۳-۲-۲- واکنش‌گرآزید – یدیدقلیایی

الف-برای نمونه‌های اشباع یا زیراشباع: ۵۰۰ گرم NaOH (یا ۷۰۰ گرم KOH) و ۱۳۵ گرم NaI (یا ۱۵۰ گرم KI) را در آب مقطر حل کرده و تا حجم یک لیتر رقیق کنید. ۱۰ گرم NaN_3 حل شده در ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر را به محلول اضافه کنید. می‌توان از نمک‌های سدیم و پتاسیم به‌جای یک‌دیگر استفاده نمود. این واکنش‌گر وقتی که رقیق و اسیدی شده باشد نباید با محلول نشاسته رنگین شود.

ب- برای نمونه‌های فوق اشباع: ۱۰ گرم NaN_3 را در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطرحل کنید. ۴۸۰ گرم هیدروکسیدسدیم (NaOH) و ۷۵۰ گرم یدید سدیم (NaI) به محلول اضافه کرده و به‌هم بزنید تا کاملا حل شود. محلول حاضر به‌دلیل وجود کربنات سدیم (Na_2CO_3) کدورتی سفیدرنگ خواهد داشت ولی این مساله در آزمایش تولید اشکال نخواهد کرد. احتیاط: این محلول را اسیدی نکنید زیراممکن است دود یا بخار سمی اسید هیدرازوئیک تولید شود.

۱-۳-۲-۳- اسیدسولفوریک غلیظ

۱ میلی‌لیتر H_2SO_4 غلیظ معادل ۳ میلی‌لیتر محلول آزید - یدید قلیایی می‌باشد.

۱-۳-۲-۴- نشاسته

از محلول آبی و یا از مخلوط‌های پودر قابل انحلال نشاسته استفاده کنید.

برای تهیه محلول آبی، ۲ گرم نشاسته قابل انحلال از نوع آزمایشگاهی ۰/۲ گرم اسید سالیسیلیک، به‌عنوان نگه‌دارنده، را در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر داغ حل کنید.

۱-۳-۲-۵- محلول تیترکننده تیوسولفات سدیم استاندارد:

۶/۲۰۵ گرم $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ را در آب مقطر حل کنید، ۱/۵ میلی‌لیتر سود۶ نرمال یا ۰/۴ گرم NaOH جامد رابه محلول اضافه کرده و تا۱۰۰۰ میلی‌لیتر رقیق کنید. این محلول را با بی‌یدات استاندارد نمایید.

۱-۳-۲-۶- محلول بی‌یدات پتاسیم استاندارد ۰/۰۰۲۱ مولار

۸۱۲/۴ میلی‌گرم $KH(IO_3)_2$ را در آب مقطر حل کرده و تا ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رقیق کنید.

۱-۳-۲-۷- استاندارد کردن

تقریبا ۲ گرم KI فاقد یدات را در یک ارلن مایر با۱۰۰ تا ۱۵۰ میلی‌لیترآب مقطر حل کنید. ۱ میلی‌لیتر H_2SO_4، ۶ نرمال یاچند قطره H_2SO_4 غلیظ و ۲۰ میلی‌لیتر محلول استاندارد بی‌یدات را به محلول اضافه کنید. آن را تا ۲۰۰ میلی‌لیتر رقیق کرده و ید آزاد شده را توسط تیوسولفات تیتر کنید. وقتی که در جریان تیتراسیون رنگ کاهی کم‌رنگ مشاهده شد. نشاسته را اضافه نمایید. درصورتی‌که محلول‌ها دارای غلظت یکسانی باشند ۲۰ میلی‌لیتر از $Na_2S_2O_3$ ۰/۰۲۵ مولار مورد نیاز خواهد بود. در غیراین‌صورت، غلظت تیوسولفات را به ۰/۰۲۵ مولار تصحیح و تنظیم نمایید.

۱-۳-۳- روش انجام آزمایش

۱- به نمونه‌ای که در یک بطری ۲۵۰ تا ۳۰۰ میلی‌لیتری جمع‌آوری شده، ۱ میلی‌لیتر محلول $MnSO_4$ و سپس ۱ میلی‌لیتر واکنش‌گر آزید - یدید قلیایی اضافه کنید. اگر پیپت در نمونه فرو رفت، قبل از این‌که آن‌ها را به داخل ظروف حاوی واکنش‌گرها برگردانید، بشویید. می‌توانید هنگام اضافه کردن واکنش‌گرها سرپیپت را درست بالای سطح مایع نگه‌دارید. در بطری را ببندید تا حباب‌های هوا به داخل بطری راه پیدا نکنند و سپس با چند بار وارونه کردن بطری محتویات آن را خوب به‌هم بزنید. وقتی که رسوب (هیدروکسیدمنگنز) به‌اندازه کافی (تقریبا تانصف حجم بطری) تشکیل و ته‌نشین شد، به محلول زلال بالای سطح هیدروکسید منگنز منعقد شده ۱ میلی‌لیتر H_2SO_4 غلیظ اضافه کنید. مجددا بطری را بسته و با چندین بار وارونه کردن ظرف محتویات را خوب به‌هم بزنید تا انحلال کامل شود. حجمی معادل ۲۰۰ میلی‌لیتر نمونه اولیه که تصحیحات حجمی لازم، به‌جهت اضافه کردن معرف‌ها، در مورد آن صورت گرفته است، بردارید به‌این ترتیب که به‌علت اضافه کردن مجموعا ۲ میلی‌لیتر از معرف‌های $MnSO_4$ آزید - یدید قلیایی (هرکدام ۱ میلی‌لیتر) در یک بطری ۳۰۰ میلی‌لیتر، حجم معادل ۲۱۰=(۲-۳۰۰)/۳۰۰×۲۰۰ میلی‌لیترخواهد شد. سپس آن‌را تیتر کنید.

۲- با محلول $Na_2S_2O_3$ ۰/۰۲۵ مولار تیتراسیون را تا ایجاد رنگ زرد کاهی انجام دهید. در این مرحله چند قطره محلول نشاسته اضافه کنید و تیتراسیون را تا اولین مرحله ناپدید شدن رنگ آبی ادامه دهید. اگر از نقطه پایانی واکنش گذشته‌اید، با اضافه کردن محلول بی‌یدات M ۰/۰۰۲۱ به‌صورت قطره‌ای، یا با اضافه کردن حجم مشخصی از نمونه تیتر شده یک تیتراسیون برگشتی انجام دهید. به کمک حجم بی‌یدات یا نمونه مصرفی اثر این افزایش را در محاسبات تصحیح کنید. باقی‌مانده دوباره رنگی شده به علت اثر کاتالیزور نیتریت یا نمک‌های آهن که با محلول فلوراید واکنش نداده‌اند را دور بریزید.

۱-۳-۴- محاسبات

۱- برای تیتراسیون ۲۰۰ میلی‌لیتر نمونه، ۰/۰۲۵ $Na_2S_2O_3$ =۱ mg DO/L مولار ۱ میلی‌لیتر است.

۲- برای بیان نتایج به‌صورت درصد اشباع در فشار ۱۰۱/۳ KPa از داده‌های میزان قابلیت انحلال (DO) استفاده کنید.

۱-۳-۵- دقت و صحت

DO می‌تواند بادقت (انحراف معیار) ۲۰ میکروگرم در لیتر در آب مقطر و حدود ۶۰ میکروگرم در لیتر در نمونه فاضلاب و پساب‌های تصفیه شده محاسبه شود. در حضور مزاحمت‌های قابل توجه، حتی با وجود انتخاب درست روش اصلاح شده انحراف معیار می‌تواند به ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر نیز برسد. حتی در آزمایش نمونه‌های حاوی مواد جامد معلق آلی یا آلودگی شدید خطا از این نیز بیش‌تر است. از خطاهای ناشی شده از عدم دقت در جمع‌آوری نمونه، نگه‌داری طولانی مدت نمونه و انتخاب روش اصلاحی نامناسب دوری نمایید.

۱-۴- روش اصلاح باپرمنگنات[1]

۱-۴-۱- بحث عمومی

از این روش تنها برای نمونه‌های حاوی آهن II استفاده می‌شود. مزاحمت ناشی ازغلظت‌های بالای آهن III (تا چندین میلی‌گرم در لیتر)، مانند پساب اسیدی معادن رامی‌توان باافزایش ۱ میلی‌لیتر فلوئوریدپتاسیم (KF) وآزید، برطرف کرد، به‌شرطی که تیتراسیون نهایی بلافاصله پس از اسیدی کردن انجام شود.

این روش برای اکسیداسیون سولفیت، تیوسولفات، پلی تیونات، یا مواد آلی موجود در فاضلاب کاربرد ندارد. میزان خطا برای نمونه‌های حاوی ۰/۲۵٪ حجمی پس‌مانده هاضم ناشی از تولید خمیر کاغذ سولفیت می‌تواند برابر ۷ تا ۸ میلی‌گرم در لیتر DO باشد. برای آزمایش چنین نمونه‌هایی بهتر است از روش اصلاح با هیپوکلریت قلیایی استفاده شود. هرچند در این روش نیز نتیجه کم‌تر از میزان واقعی است، ولی میزان انحراف معیار برای نمونه‌های شامل ۰/۲۵٪ پس‌مانده هاضم به حدود ۱ میلی‌گرم در لیتر DO می‌رسد.

۱-۴-۲- محلول‌ها

تمامی واکنش‌گرها مورد نیاز برای روش قبل (روش اصلاح شده آزید)، به‌علاوه:

1- Permangenate Modification

۱-۴-۲-۱- محلول پرمنگنات پتاسیم

۶/۳ گرم $KMnO_4$ را در آب مقطر حل کنید و تا حجم ۱ لیتر رقیق نمایید.

۱-۴-۲-۲- محلول اکسالات پتاسیم

۲ گرم H_2O، $K_2C_2O_4$ را در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کنید. ۱ میلی‌لیتر این محلول ۱/۱ میلی‌لیتر محلول پرمنگنات را احیا خواهد کرد.

۱-۴-۲-۳- محلول پتاسیم فلوراید

۴۰ گرم پتاسیم فلوراید آب‌دار $KF.2H_2O$ را در آب مقطر حل کرده و تا ۱۰۰ میلی‌لیتر رقیق نمایید.

۱-۴-۳- روش انجام آزمایش

۱- به نمونه جمع‌آوری شده در بطری ۳۰۰-۲۵۰ میلی‌لیتری، ۰/۷ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ ۱ میلی‌لیتر محلول $KMnO_4$ و ۱ میلی‌لیتر محلول KF، در زیرسطح نمونه، اضافه کنید. درب بطری را بسته و با وارونه کردن آن محتویات را خوب به‌هم بزنید. هرگز در مرحله اول کار بیش از ۰/۷ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ اضافه نکنید. اسید را با پیپت ۱ میلی‌لیتر که تا ۰/۱ میلی‌لیتر درجه‌بندی شده است، بردارید. محلول $KMnO_4$ را به اندازه کافی تا تشکیل رنگ بنفشی که برای ۵ دقیقه پایدار بماند، به‌نمونه اضافه کنید. اگر رنگ پرمنگنات زودتر از این مدت از بین رفت، مقدار بیش‌تری محلول $KMnO_4$ اضافه کنید، اما از افزودن بیش از حد اجتناب کنید.

۲- با اضافه کردن ۰/۵ تا ۱ میلی‌لیتر محلول $K_2C_2O_4$ رنگ بنفش پرمنگنات را کاملا از بین ببرید. نمونه را خوب به‌هم زده و مدتی در تاریکی قرار دهید تا واکنش آسان‌تر انجام گیرد. اکسالات اضافی منجر به نتایج کم‌تر در اندازه‌گیری‌ها می‌شود، پس فقط $K_2C_2O_4$ را به‌اندازه‌ای به کار برید که رنگ پرمنگنات را محو نماید به‌طوری که مقدار اضافی آن از ۰/۵ میلی‌لیتر بیش‌تر نشود. مرحله رنگ‌بری را طی مدت ۲ الی ۱۰ دقیقه انجام دهید. اگر رنگ‌بری نمونه بدون اضافه کردن مقدار زیادی از اگزالات غیرممکن باشد نتیجه‌ای که برای DO به‌دست می‌آید از دقت وصحت کافی برخوردار نخواهد بود.

۳- از این مرحله به‌بعد روش‌کار مشابه روش اصلاح با آزید است. ۱ میلی‌لیتر محلول $MnSO_4$ و ۳ میلی‌لیتر واکنش‌گرآزید- یدید قلیایی به نمونه اضافه کنید. درب بطری را بسته، خوب مخلوط کرده و اجازه دهید برای مدت کوتاهی ته‌نشینی صورت گیرد. محلول را با ۲ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ اسیدی کنید. وقتی ۰/۷ میلی‌لیتر اسید، ۱ میلی‌لیتر محلول $KMnO_4$، ۱ میلی‌لیتر محلول $K_2C_2O_4$، ۱ میلی‌لیتر محلول $MnSO_4$ و ۳ میلی‌لیتر آزید- یدیدقلیایی در یک بطری ۳۰۰ میلی‌لیتر اضافه می‌شود، باید حجمی معادل ۲۰۵= (۷/۷-۳۰۰)/۳۰۰ میلی‌لیتر از نمونه جهت تیتراسیون برداشته شود.

این تصحیح دارای کمی خطاست، زیرا محلول $KMnO_4$ تقریبا از DO اشباع بوده و ۱ میلی‌لیتر ازآن حدود ۰/۰۰۸ میلی‌گرم اکسیژن به بطری DO اضافه خواهد کرد، باوجود این‌که دقت (انحراف معیار برابر ۰/۰۶میلی‌لیتر تیوسولفات تیترکننده و یا ۰/۰۱۲ mg DO) روش حدود ۵۰٪ بیش‌ترازاین خطاست تصحیح غیرضروری می‌باشد. اگر در مواردی محلول $KMnO_4$ بیش‌تری مصرف می‌شود بهتر است آن‌را غلیظ‌تر تهیه کنید که همان ۱ میلی‌لیتر آن بتواند نیاز به پرمنگنات را تامین نماید.

۱-۵- روش اصلاح ازطریق انعقاد با آلوم[1]

۱-۵-۱- بحث عمومی

نمونه‌هایی که دارای مواد جامد معلق زیاد هستند، می‌توانند در محیط اسیدی مقدار قابل توجهی ید مصرف کنند. مزاحمت ناشی از این مواد را می‌توان از طریق انعقاد آن‌ها توسط آلوم برطرف نمود.

۱-۵-۲- محلول‌ها

تمامی واکنش‌گرهای موردنیازبرای روش اصلاح باآزید، به‌علاوه:

۱- محلول آلوم: ۱۰گرم سولفات پتاسیم آلومینیوم، $AlK(SO_4)_2.12H_2O$ را در آب مقطر حل کرده و تا ۱۰۰ میلی‌لیتر رقیق کنید.

۲- هیدروکسید آمونیوم NH_4OH

۱-۵-۳- روش انجام آزمایش

نمونه را در بطری شیشه‌ای درب‌دار با ظرفیت ۵۰۰ الی ۱۰۰۰ میلی‌لیتر جمع‌آوری کنید. احتیاط‌های مشابهی که در مورد نمونه‌برداری برای DO می‌بایست رعایت شود را به‌کار ببندید. ۱۰ میلی‌لیتر محلول آلوم و ۱ تا ۲ میلی‌لیتر NH_4OH غلیظ به نمونه بیفزایید. درب بطری را بسته و به ملایمت آن‌را وارونه کنید (برای حدودا ۱ دقیقه). پس ازآن حدود ۱۰ دقیقه اجازه دهید تا محتویات ظرف ته‌نشین شود و سپس محلول زلال بالای مواد ته‌نشین شده را در یک بطری DO ۲۵۰ الی ۳۰۰ میلی‌لیتری سیفون کنید. در تمام مدت لوله مکش را در زیر سطح محلول زلال نگه‌دارید تا هوا وارد نمونه نشود. دنباله مراحل آزمایش را همانند روش اصلاح با آزید انجام دهید.

1- Alum Flocculation Modification

۱-۶- روش اصلاح از طریق انعقاد با سولفات مس – اسیدسولفامیک[1]

۱-۶-۱- بحث عمومی

این روش برای لخته‌های بیولوژیکی هم‌چون مخلوط لجن فعال، که مصرف اکسیژن بالایی دارند، پیشنهاد می‌شود.

۱-۶-۲- مواد مورد نیاز

تمامی واکنش‌گرهای موردنیازبرای اصلاح باآزید، به‌علاوه:

محلول بازدارنده سولفات مس– اسید سولفامیک: ۳۲ گرم NH_2SO_2OH از نوع آزمایشگاهی را بدون حرارت دادن در ۴۷۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل کنید. ۵۰ گرم $CuSO_4.5H_2O$ را نیز در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطرحل کرده و این دو محلول را با هم مخلوط نمایید. سپس ۲۵ میلی‌لیتر اسیداستیک غلیظ به آن اضافه کنید.

۱-۶-۳- روش انجام آزمایش

۱۰ میلی‌لیتر بازدارنده $CuSO_4 - NH_2SO_2OH$ در بطری شیشه‌ای دربدار ۱ لیتری بریزید. بطری را در یک نمونه‌بردار مخصوص قرار دهید. به‌طوری‌که بطری بتواند توسط لوله‌ای که در نزدیکی انتهای آن قرار گرفته پرشود و تنها ۲۵ الی ۵۰ ٪ ظرفیت بطری سرریز کند. نمونه را جمع‌آوری کرده و درب ظرف را ببندید. با وارونه کردن آن محتویات را خوب مخلوط کنید و اجازه دهید مواد جامد معلق ته‌نشین شوند. سپس محلول نسبتا زلال بالایی را در یک بطری ۲۵۰ تا ۳۰۰ میلی‌لیتری مخصوص اندازه‌گیری DO سیفون کنید. مراحل بعدی آزمایش به‌روی نمونه را تا آن‌جایی که امکان دارد سریعا به روش اصلاح با آزید یا دیگر روش‌های پیشنهادی دنبال نمایید.

۱-۷- روش الکترود غشایی

۱-۷-۱- بحث عمومی

جهت حذف یا حداقل نمودن مزاحمت‌ها در روش یدومتری اصلاحات متعددی صورت گرفته است. اگرچه این روش قادر به اندازه‌گیری پساب‌های خانگی و صنایع نمی‌باشد. به‌علاوه روش یدومتری جهت اندازه‌گیری در محل مناسب نمی‌باشد و نمی‌تواند قابل کاربرد برای روش‌های سنجش DO به‌صورت سنجش پیوسته باشد.

1- Copper Sulfate-Sulfamic Acid Flocculation Modification

روش‌های پلاروگرافی با کاربرد الکترود جیوه قطره‌ایی یا الکترود پلاتین همواره قابل اطمینان برای اندازه‌گیری DO در پساب‌های خانگی و صنعتی نیستند. زیرا ناخالصی‌های موجود در نمونه آزمایش باعث ایجاد خرابی و مزاحمت در الکترود می‌شود. با سیستم الکترود غشایی این مشکلات به حداقل می‌رسد زیرا الکترود توسط غشای پلاستیکی نفوذپذیر اکسیژن محافظت می‌شود که به‌عنوان یک‌مایع از انتشار ناخالصی‌ها جلوگیری می‌کند. تحت چنین شرایط ثابتی جریان به‌طورمستقیم با غلظت DO متناسب است.

الکترودهای غشایی پلاروگرافی به‌خوبی نوع گالوانیک برای اندازه‌گیری DO در دریاچه‌ها، سدها و کنترل خروجی پساب‌ها، سنجش پیوسته مقدار DO در واحدهای لجن فعال و برای مطالعات مصب رودخانه‌ها و اقیانوس‌شناسی‌ها کاربرد دارد. الکترودهای غشایی به‌علت قابلیت غوطه‌وری مناسب برای آزمایش در محل مناسب هستند قابل حمل بودن، کاربرد و نگه‌داری ساده الکترودهای غشایی آن‌ها را جهت کاربردهای اندازه‌گیری در محل مناسب کرده است. در بررسی‌های آزمایشگاهی الکترودهای غشایی جهت آزمایش پیوسته DO در کشت‌های باکتری شامل BOD مورد استفاده قرار می‌گیرند. الکترودهای غشایی روش بسیار مناسبی را برای آزمایش DO در آب‌های آلوده، آب‌های دارای رنگ بالا و فاضلاب‌ها فراهم می‌آورند. این روش برای شرایطی که روش یدومتری یا زمانی‌که اصلاحات آن تحت‌تاثیر خطاهای جدی توسط مزاحمت‌ها هستند پیشنهاد می‌شود.

۱-۷-۱-۱- اساس کار

الکترودهای غشایی حساس به اکسیژن در انواع پلاروگرافی و گالوانیک دارای دو الکترود فلزی در تماس با الکترولیت هستند وتوسط یک غشای انتخابی از نمونه جدا می‌شود. اختلاف اساسی سامانه‌های گالوانیکی و پلاروگرافی در این است که در سامانه نخست الکترود واکنش خودبه‌خودی دارد ولی در سامانه بعدی احتیاج به منبع ولتاژ خارجی برای پلاریزه نمودن الکترود شاخص دارد. غشاهای پلی اتیلنی و تفلون معمولا به‌علت تراوایی اکسیژن را از خود عبور می‌دهند و در انواع تجارتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در تمام دستگاه‌های اکسیژن متر جریان انتشار نسبت خطی با غلظت اکسیژن نمونه دارد که به آسانی می‌توان با برنامه‌های واسنجی به هر واحد اندازه‌گیری از جمله میلی‌گرم بر لیتر تبدیل نمود. درجه حرارت اثر زیادی در الکترود غشایی داشته و باعث تغییراتی در تراوایی غشا می‌شود که با تعین ضریب معین اثر آن تعدیل می‌گردد.

چنان‌چه اثر درجه حرارت بر حساسیت الکترود غشایی با ϕ نشان داده شود (میکروآمپر بر میلی‌گرم بر لیتر ØAmp/mg/I) می‌توان آن را با نسبت ساده زیر بیان کرد:

$$\log\phi = 0.4mt + b$$

که t درجه حرارت به سانتی‌گراد

m ثابت مواد تشکیل دهنده غشا

و b ثابت غشا که به ضخامت غشا بستگی دارد

چنان‌چه ϕ و m برای یک درجه حرارت تعیین شوند حساسیت در هر درجه حرارت دلخواه از رابطه زیر قابل محاسبه خواهد بود.

$$\log\phi = \log\phi_0 + 0.43m(t - t_0)$$

چارت‌های گرافیکی برای تصحیح دما را می‌توان به‌آسانی رسم کرد یا بعضی کارخانه‌های سازنده آن‌ها را دراختیار قرار می‌دهند برای مثال در شکل (۱-۲) حساسیت در برابر تغییرات دما در یک منحنی لگاریتمی رسم شده است.

یک یا دو نقطه را به‌طور متناوب برای تایید نقطه مرجع چک نمایید. چنان‌چه کالیبراسیون تغییر کند کالیبراسیون جدید با کالیبراسیون قدیمی باید مطابقت داده شود به شرطی‌که از یک غشای استفاده گردد. جبران اثر دما می‌تواند توسط یک مقاومت گرمایی درون الکترود جبران گردد. اگرچه مقاومت‌های گرمایی نمی‌توانند محدوده وسیعی از دما را جبران کنند، چنان‌چه مواردی بادقت بالا مورد نیاز باشد از چارت‌های گرافیکی کالیبره شده برای تصحیح اثر درجه حرارت استفاده نمایید. برای استفاده از DO متر در مصب‌ها یا فاضلاب‌ها با قدرت‌های یونی گوناگون چون نمک آب‌های شور بر سطح خارجی غشای اثر گذاشته و حساسیت آن را تغییر می‌دهد از این‌رو باید یک عامل تصحیح کننده در نظر گرفته شود حساسیت الکترود با غلظت نمک با نسبت زیر رابطه دارد.

$$\mathrm{Log}\phi_s = 0.43m_s c_s + \log\phi_0$$

که Φ_s و Φ_0 حساسیت محلول نمک و آب مقطر و c_s غلظت نمک است. (ترجیحا قدرت یونی) اندازه‌گیری هدایت الکتریکی می‌تواند به‌طور تقریبی جهت غلظت نمک استفاده شود. این برای مصب آب‌ها قابل کاربرد است.

شکل (۱-۳) منحنی‌های کالیبراسیون برای حساسیت در مقابل غلظت‌های متفاوت نمک و دماهای مختلف رسم شده است.

۱-۷-۱-۲- مزاحمت‌ها

فیلم‌های پلاستیکی که در الکترودهای غشایی به‌کار برده می‌شوند نسبت به گازهای مختلف علاوه بر اکسیژن تراوایی دارند که هیچ یک به‌آسانی در الکترود شاخص قطبی نمی‌شوند. گازهایی مانند H_2S حساسیت الکترود را کاهش می‌دهند. اثر عوامل مداخله‌گر با واسنجی الکترود غشایی اصلاح می‌شود.

۱-۷-۱-۳- نمونه‌برداری

به‌دلیل این‌که الکترودهای غشایی دارای مزیت استفاده در محل هستند خطاهای ناشی از نمونه‌برداری و نگه‌داری نمونه را به‌حداقل می‌رسانند. چنان‌چه نمونه‌برداری مورد نیاز باشد روش نمونه‌برداری شرح داده شده در روش یدومتری پیشنهاد می‌گردد.

۱-۷-۲- تجهیزات

الکترود غشایی حساس به اکسیژن، پلاروگرافیک و گالوانیک با دستگاه سنجش مناسب

۱-۷-۳- روش کار

۱-۷-۳-۱- کالیبراسیون

برای کالیبره کردن الکترودهای غشایی به علت وجود انواع تجارتی این دستگاه‌ها بهتر است دستورالعمل کارخانه سازنده برای کالیبره کردن مدنظر قرار گیرد.کالیبراسیون دقت‌کار را بالا می‌برد و عموما الکترود غشایی در مقابل هوا و یا نمونه آبی که غلظت آن براساس روش یدومتری تعیین شده است و نمونه‌ایی که دارای DO صفر است (با اضافه کردن سدیم سولفیت Na_2CO_3 یا مقادیر کمی کلرید کبالت مقدار DO صفر می‌گردد). از کالیبراسیون توسط یدومتری زمانی‌که مشکوک به عوامل مزاحم در نمونه هستید پرهیز نمایید. روش‌های زیر جهت کالیبراسیون پیشنهاد می‌گردد:

۱- آب‌های شیرین: برای نمونه‌های غیرآلوده جایی که عوامل مزاحم وجود ندارند در نمونه مورد آزمایش یا آب مقطر هر کدام که راحت‌تر بود می‌توان دستگاه را کالیبره کرد.

۲- آب‌های شور: به‌طور مستقیم می‌توان با نمونه‌های آب دریا یا نمونه‌هایی که دارای غلظت نمک ثابت بیش از ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر دارند می‌توان دستگاه را کالیبره نمود.

۳- آب‌های شیرین شامل آلودگی و مواد مزاحم: توسط آب‌مقطر کالیبره نمایید. زیرا نتایج خطادار با نمونه حاصل می‌شود.

۴- آب‌های شور شامل آلودگی و مواد مزاحم: با نمونه آب تمیزی که دارای همان مقدار نمک در نمونه است کالیبره نمایید از محلول غلیظ پتاسیم کلراید در آب مقطر جهت ساخت محلولی با هدایت الکتریکی شبیه نمونه، استفاده نمایید. برای آب‌های اقیانوس آلوده از آب‌های دریای غیرآلوده استفاده نمایید.

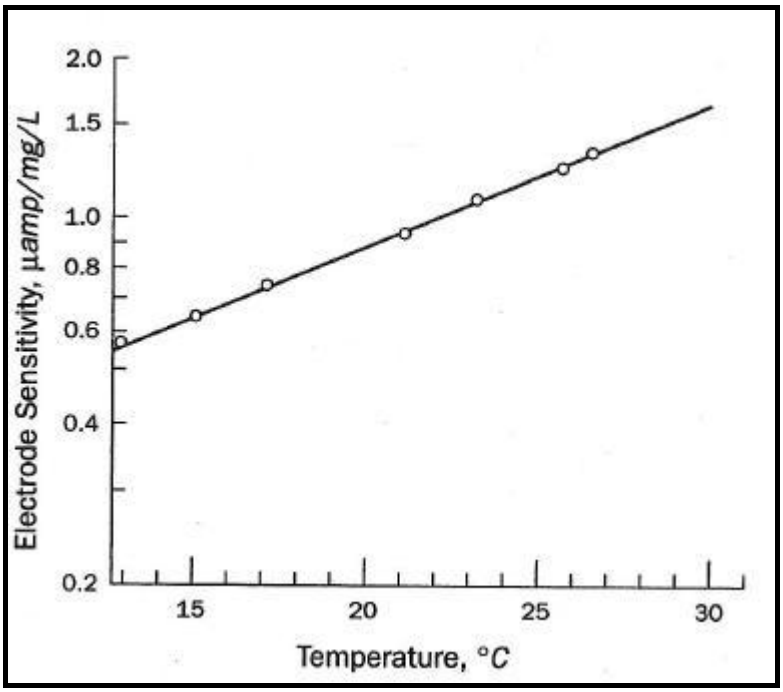
۵- مصب آب‌ها با مقادیر متفاوت نمک: توسط نمونه غیرآلوده آب دریا یا آب مقطر یا آب لوله کالیبره نمایید. مقدار کلر یا غلظت نمک‌های نمونه را اندازه بگیرید. تغییر اکسیژن محلول در مصب آب‌ها را تعیین کرده و کالیبراسیون را اصلاح نمایید.

۱-۷-۳-۲- اندازه‌گیری نمونه

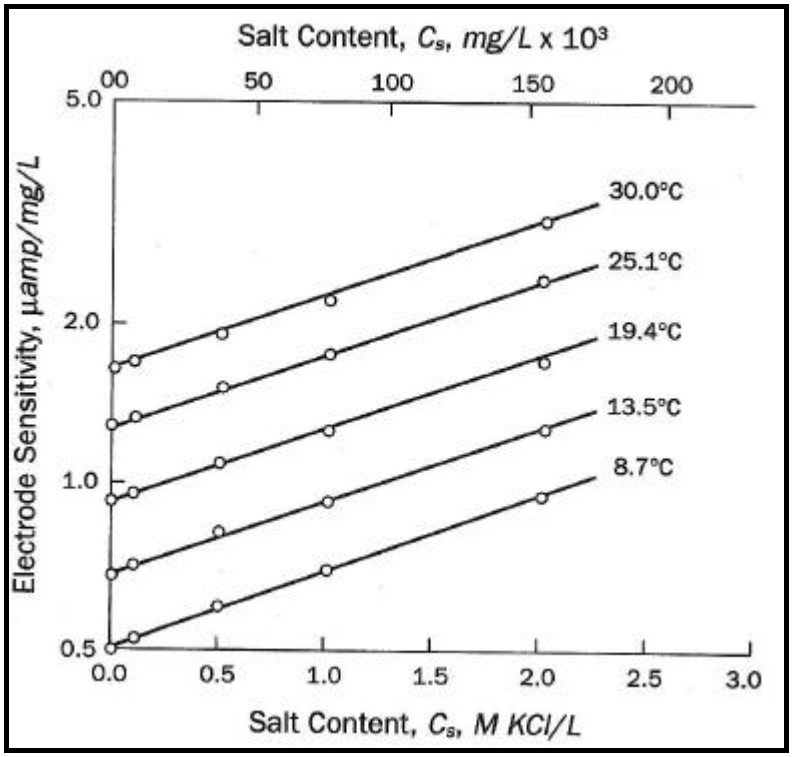
تمام احتیاط‌های توصیه شده توسط کارخانه سازنده را جهت اطمینان از نتایج قابل قبول به‌کاربندید. در تعویض غشامواظب باشید که غشا آلوده نگردد یا حباب هوای کوچکی در غشای محبوس نشده باشد زیرا باعث پاسخ کم‌تر و بالا بردن جریان می‌گردد.نمونه را به‌هم بزنید تا جریان کافی در مقابل غشا فراهم گردد تا بر پاسخ‌های غیرمعمول توسط دستگاه بتوان فایق آمد.

۱-۷-۳-۳- تایید اثر دما

به‌طور متناوب یک یا دو نقطه را جهت تصحیح ضریب دمای داده‌ها چک نمایید.



شکل ۱-۲- حساسیت الکترود غشایی



شکل ۱-۳- منحنی‌های کالیبراسیون برای حساسیت در غلظت‌های مختلف نمک و دمای متفاوت

فصل ۲

اکسیژن مورد نیاز شیمیایی: COD

۲-۱- مقدمه

اکسیژن مورد نیاز شیمیایی[1] به‌صورت مقدار یک اکسید کننده مشخص برای واکنش با نمونه تحت شرایط کنترل شده تعریف می‌گردد. مقدار اکسیدکننده مصرفی معادل اکی‌والان اکسیژن بیان می‌گردد. یون دی‌کرومات $Cr_2O_7^{2-}$ به‌عنوان اکسیدکننده مشخص در روش‌های ۲-۲ و ۲-۳ به‌کار می‌رود و به یون Cr^{3+} کاهش می‌یابد. ترکیبات آلی و معدنی موجود در نمونه تحت تاثیر این اکسید کننده قرار می‌گیرند اما اکثر ترکیبات آلی، غالب هستند. چنان‌چه هدف اندازه‌گیری COD آلی یا معدنی به تنهایی باشد مراحل اضافی جهت تشخیص یکی از این دو فرم که در این قسمت شرح داده نشده است باید انجام گیرد. COD یک آزمایش مشخص است و عواملی نظیر مدت هضم، قدرت محلول‌ها و غلظت COD نمونه روی اکسیداسیون تاثیر می‌گذارند.

COD اغلب به‌عنوان معیار آلودگی در پساب‌ها و آب‌های طبیعی به‌کار می‌رود. دیگر آزمایشات معتبر، شامل اکسیژن بیوشیمیایی موردنیاز BOD کل کربن آلی TOC و کل اکسیژن مورد نیاز TOD هستند. در بسیاری از موارد امکان ارتباط بین دو مقدار یا بیش‌تر از موارد ذکر شده برای یک نمونه وجود دارد. BOD به عنوان مقدار اکسیژن مصرفی برای میکرواورگانیسم‌ها تحت شرایط مشخص تعریف می‌گردد، TOC به‌عنوان مقدارکل کربن آلی در نمونه است. TOD مقدار اکسیژن مصرف شده توسط تمام عناصر موجود در نمونه است وقتی‌که اکسیداسیون کامل می‌شود. در پساب آزمایش COD عناصر خطرناکی چون جیوه، کروم ۶ ظرفیتی، سولفوریک اسید و نقره وجود دارند. در روش‌های ۲-۳ و ۲-۴ مشکلات این پساب‌ها کاهش می‌یابد اما ممکن است دقت روش کم گردد.

۲-۱-۱- انتخاب روش

روش اکسیداسیون برگشتی باز برای دامنه گسترده‌ایی ازفاضلاب‌ها که در آن حجم نمونه زیاد است مناسب می‌باشد. شیوه اکسیداسیون برگشتی بسته از نظر مصرف واکنش‌گرهایی به شکل نمک فلزی مقرون به‌صرفه‌تر بوده و پساب خطرناک کم‌تری تولید می‌کند، ولی در مورد نمونه‌های حاوی موادمعلق نیاز به یکنواخت‌سازی بوده تا بتوان نتایج تکرارپذیر دریافت نمود. واکنش‌گرهای مورد نیاز از پیش اندازه‌گیری شده و آماده به‌صورت آمپول‌ها و لوله‌های کشت در بازار موجودند که به‌هنگام استفاده می‌بایست به دستورالعمل سازنده توجه نمود. توصیه می‌شود برای نمونه‌هایی با COD بیش‌تر از mgO_2 / L ۵۰ از بند ۱ مرحله ۲-۲-۴ استفاده گردد. از بند ۲ جهت نمونه‌هایی با COD بین ۵۰ تا ۵ میلی‌گرم بر لیتر استفاده نمایید.

1- Chemical Oxygen Demand (COD)

۲-۱-۲- عوامل مداخله‌گر و محدودیت‌ها

اکسیداسیون اغلب ترکیبات آلی ۹۵ تا ۱۰۰٪ به‌طور تئوری انجام می‌گیرد. پیریدین و اغلب ترکیبات وابسته به آن در اکسیداسیون مقاوم هستند. ترکیبات آلی فرار نیز تا حدی که در تماس با اکسیدکننده قرار بگیرند واکنش خواهند داد. ترکیبات آلیفاتیک زنجیره‌ای توسط کاتالیزور سولفات نقره به‌طور موثرتری اکسید خواهند شد. معمولی‌ترین مزاحمت مربوط به یون کلراید می‌باشد. کلراید با یون نقره واکنش می‌دهد و رسوب کلرید نقره را به‌وجود می‌آورد که از فعالیت کاتالیزوری نقره جلوگیری می‌کند. بروماید و یدید و دیگر محلول‌ها نیز باعث غیرفعال شدن یون نقره شده و اثر مزاحم مشابهی دارند. این مزاحمت‌ها اثر منفی دارند زیرا واکنش اکسیداسیون یون دی‌کرومات را محدود می‌کنند. اگرچه تحت شرایط هضم شدید برای آنالیز COD کلراید، بروماید و یدید با دی‌کرومات واکنش داده و تولید فرم عنصری هالوژن‌ها و یون کروم می‌کنند. این نتایج دارای خطاهای مثبت هستند. مشکلات ناشی از یون کلراید را می‌توان تا حدی توسط کمپلکس با محلول سولفات جیوه قبل از عمل رفلاکس برطرف نمود. اگرچه ۱گرم سولفات جیوه برای ۵۰ میلی‌لیتر نمونه پیشنهاد می‌گردد ولی در مواردی که غلظت کلراید از ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نمونه کم‌تر است با در نظرگرفتن رابطه وزنی $HgSO_4 / CL = 10.1$ می‌توان مقدار کم‌تری سولفات جیوه به‌کار برد. برای نمونه‌های حاوی بیش‌تر از ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کلراید این روش کاربرد موثری نداشته و برای آب‌های شور شیوه دیگری برای اندازه‌گیری COD پیشنهاد شده است. مزاحمت‌های هالوژن‌ها را می‌توان توسط رسوب نقره و صاف کردن قبل از عمل هضم حذف نمود این روش ممکن است باعث خطای قابل توجه‌ای در COD در نتیجه احتباس اجزا در نمونه‌های غیرهمگن گردد. آمونیاک و مشتقات آن در پساب‌ها که توسط ترکیبات آلی دارای نیتروژن تولید شده است اکسید نمی‌شوند اگرچه کلر با این ترکیبات واکنش می‌دهد بنابراین تصحیح مزاحمت‌های کلر نیز مشکل می‌گردد. یون نیتریت NO_2 در نمونه خطای افزایشی معادل (۱/۱ میلی‌گرم اکسیژن O_2 بر مقدار میلی‌گرم نیتریت برحسب ازت است) $1.1mg\ O_2$ به ازای هر $1mg/l\ NO_2 - N$ دارد. به‌علت این‌که غلظت نیتریت در آب‌ها به ندرت بیش‌تر از $2mgNO_2 - N/L$ تا ۱ می‌باشد این مزاحمت خیلی قابل ملاحظه نبوده و اغلب نادیده گرفته می‌شود. جهت حذف مزاحمت جدی ناشی از نیتریت ۱۰ میلی‌گرم سولفامیک اسید برای هر میلی‌گرم $NO_2 - N$ به حجم نمونه به‌کار رفته اضافه و همان مقدار سولفامیک اسید به فلاکس تقطیر شامل آب مقطر نیز اضافه می‌گردد. گونه‌های معدنی کاهنده مثل یون Fe^{2+} سولفید، منگنز و منیزیم نیز تحت شرایط آزمایش به‌طور کمی و به میزان زیادی اکسید می‌شوند. در مورد نمونه‌های حاوی مقادیر قابل‌توجه، می‌بایست با محاسبه استوکیومتری سهم آن‌ها در فرایند اکسیداسیون، اثرشان را در نتایج COD به دست آورده و پاسخ نهایی را تصحیح کرد. نمک‌های نقره، کروم شش ظرفیتی و جیوه که در اندازه‌گیری COD به‌کار می‌روند تولید پساب سمی می‌کنند. بزرگ‌ترین مشکل در استفاده از جیوه است. اگر مشارکت کلراید در اندازه‌گیری COD قابل صرف‌نظر کردن بود استفاده از سولفات جیوه نیز حذف می‌شد. استفاده از حجم‌های کوچک‌تر پساب کم‌تری تولید می‌نماید. بازیافت پساب تولیدی در صورت اجازه قانونی قابل قبول می‌باشد.

۲-۱-۳- نمونه‌برداری و نگه‌داری نمونه‌ها

نمونه‌ها باید ترجیحا در ظروف شیشه‌ایی جمع‌آوری شوند. نمونه‌های ناپایدار بهتر است در اسرع‌وقت آزمایش گردند. چنان‌چه این کار امکان‌پذیر نیست نمونه‌ها می‌بایست با اسیدسولفوریک غلیظ تا pH مساوی یا کم‌تر از ۲، اسیدی و تثبیت شوند. نمونه‌های حاوی جامدات قابل ته‌نشینی را می‌بایست به‌کمک مخلوط‌کن یکنواخت نمود. چنان‌چه COD در ارتباط با BOD، TOC و ... باشد مطمئن شوید که نمونه‌های تمام آزمایش‌ها شرایط آماده‌سازی یکسانی را داشته‌اند. یک مرحله رقیق‌سازی مقدماتی باید در مورد نمونه‌ها با COD بالا صورت گیرد تا خطای ناشی از اندازه‌گیری حجم‌های کوچک کاهش یابد.

۲-۲- تعیین COD به روش هضم برگشتی باز

۲-۲-۱- کلیات

۲-۲-۱-۱- اصول

بیش‌تر ترکیبات آلی در اثر جوشاندن با مخلوطی از اسیدهای کرومیک و سولفوریک اکسید می‌شوند. نمونه در محلول اسیدی قوی همراه با مقدار مشخصی کرومات پتاسیم $K_2Cr_2O_7$ رفلاکس می‌گردد. بعد از هضم مقدار دی‌کرومات پتاسیم احیا نشده با محلول سولفات آهن ۲ آمونیاکی تیتر شده تا مقدار $K_2Cr_2O_7$ مصرفی تعیین گردد. در پایان میزان موادآلی اکسید شده برحسب اکسیژن معادل محاسبه می‌شود. هنگامی که از نمونه‌های باحجمی به‌غیر از ۵۰ میلی‌لیتر استفاده شود نسبت وزنی واکنش‌گرها حجم‌های مصرفی و غلظت محلول‌ها می‌بایست نسبت به مقادیر توصیه شده برای حجم ۵۰ میلی‌لیتر محاسبه شوند. اگر مشخص شود که هضم در زمان کوتاه‌تری کامل می‌شود می‌توان زمان استاندارد ۲ ساعت مرحله هضم را کاهش داد. بعضی نمونه‌ها با COD خیلی پایین یا ذارات جامد غیر هم‌گن بالا ممکن است نیاز به دوبار اندازه‌گیری جهت رسیدن به یک نتیجه قابل قبول را دارا باشند. واکنش با حداکثر غلظت دی‌کرومات، باقی‌مانده‌ای از دی‌کرومات در بعضی نمونه‌ها ایجاد می‌کند که باعث زیاد شدن نتایج می‌گردد.

۲-۲-۲- دستگاه‌ها

۱- دستگاه هضم برگشتی: ارلن مایر فلاکس ۲۵۰ یا ۵۰۰ میلی‌لیتری در سمباده‌ایی ۲۰/۴۰ با مبرد ۳۰۰ میلی‌لیتری یا معادل آن که اتصالات مناسب برای ملحق شدن به ارلن مایرفلاکس و سایر ظروف را دارا باشد. همراه با گرم کن که دارای توان کافی برای تولید دست‌کم $1.4\ w/cm^2$ گرمای سطح رادارا باشد.

۲- مخلوط‌کن با blender

۳- پی‌پت دهانه گشاد کلاس A

۲-۲-۳- محلول‌ها

۱- محلول استاندارد دی‌کرومات پتاسیم M ۰/۰۴۱۶۷: ۱۲/۲۵۹ گرم $K_2Cr_2O_7$ از نوع استاندارد اولیه که قبلا در دمای $۱۵۰^{\circ}C$ به‌مدت ۲ ساعت خشک شده است را در آب مقطر حل کرده در بالن حجم سنجی تا ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رقیق کنید.

۲- محلول سولفوریک اسید: ۵/۵ گرم کریستال یا پودر سولفات نقره را به ۱ کیلوگرم اسیدسولفوریک غلیظ بیفزایید. یک تا ۲ روز فرصت دهید تا سولفات نقره کاملا حل شود به‌هم بزنید.

۳- محلول شناساگر فرویین: ۱/۴۸۵ گرم ۱ و ۱۰ فنانترولین تک آبه و ۶۹۵ میلی‌گرم $FeSO_4.7H_2O$ را در آب‌مقطر حل کرده و تا ۱۰۰ میلی‌لیتر رقیق کنید. این محلول را می‌توان به‌صورت آماده نیز خریداری نمود.

۴- محلول تیترکننده سولفات آهن آمونیاکی FAS استاندارد تقریبا M ۰/۲۵: ۹۸ گرم $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ را در آب مقطر حل کرده ۲۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ به آن اضافه کنید و پس از سرد کردن تا ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رقیق کرده این محلول را روزانه با محلول $K_2Cr_2O_7$ استاندارد به روش زیر استاندارد کنید.

۲۵ میلی‌لیتر $K_2Cr_2O_7$ استاندارد را تا ۱۰۰ میلی‌لیتر رقیق نموده ۳۰ میلی‌لیتر H_2SO_4 غلیظ به آن بیفزایید و سپس آن را سرد کنید. این محلول را درحضور ۰/۱ تا ۰/۱۵(۲ تا ۳ قطره) شناساگر فرویین با محلول FAS تیتر کنید.

$$\text{مولاریته محلول FAS} = \frac{\text{۰/۲۵} \times \text{حجم } M_9K_2Cr_2O_7\ \text{۰/۰۴۱۶۷ تیتر شده (میلی‌لیتر)}}{\text{حجم FAS به‌کار رفته برای تیتراسیون (میلی‌لیتر)}}$$

۵- سولفات جیوه $HgSO_4$ به‌صورت کریستال یا پودر

۶- اسید سولفامیک: برای حذف مزاحمت نیتریت مورد نیاز است.

۷- فتالات هیدروژن پتاسیم KHP استاندارد: به آرامی فتالات هیدروژن پتاسیم ($HOOCC_6H_4COOK$) را خرد کرده و سپس تا رسیدن به وزن ثابت در دمای$۱۱۰^{\circ}C$خشک کنید. ۴۲۵ میلی‌گرم از آن را در آب مقطر حل کرده و تا ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رقیق نمایید. COD محاسبه شده تئوری برای KHP معادل ۱/۱۷۶ میلی‌گرم O_2 به ازای هر میلی‌گرم KHP است. در نتیجه هر میلی‌گرم از این محلول دارای ۵۰۰ میکروگرم در میلی‌لیتر O_2 می‌باشد. اگر این محلول در جای خنک نگه‌داری شود درصورت عدم رشد بیولوژیکی قابل مشاهده پایدار می‌ماند. می‌توان محلول را در شرایط استریل حمل و آماده نمود. آماده‌سازی به‌صورت هفته‌ای معمولا رضایت‌بخش می‌باشد.

۲-۲-۴- روش انجام آزمایش

۱- آماده‌سازی نمونه‌هایی با COD بیش از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر O_2: ۵۰ میلی‌لیتر از نمونه را در بالن هضم ۵۰۰ میلی‌لیتری بریزید برای نمونه‌هایی با COD بیش از ۹۰۰ میلی‌گرم در لیتر O_2 از حجم کم‌تری که تا

۵۰ میلی‌لیتر رقیق شده باشد استفاده کنید. ۱ گرم سولفات جیوه و چندین مهره شیشه‌ایی اضافه کرده و به‌آرامی ۵ میلی‌لیتر محلول اسیدسولفوریک به آن بیفزایید و هم بزنید تا $HgSO_4$ کاملا حل شود. در حین اختلاط محلول را سرد نگه دارید تا از تبخیر مواد فرار جلوگیری شود. سپس ۲۵ میلی‌لیتر محلول $K_2Cr_2O_7$ و ۰/۰۴۱۶۷M اضافه کرده و مخلوط کنید. بالن را به مبرد وصل کرده و جریان آب سرد مبرد را باز کنید. باقی‌مانده اسید سولفوریک، ۷۰ میلی‌لیتر را از انتهای مبرد به محلول اضافه کنید در تمام مراحل اضافه کردن اسید، محلول را به‌هم زده و کاملا مخلوط نمایید.

توجه: پیش از حرارت دادن به‌مخلوط هضم آن را کاملا به‌هم بزنید تا از گرم شدن موضعی کف بالن و احتمال پاشیدن محتویات آن به خارج پیشگیری شود. انتهای باز مبرد را با یک بشر کوچک بپوشانید تا از ورود مواد خارجی به مخلوط درحال هضم جلوگیری شود. مخلوط را مدت ۲ ساعت هضم کنید. در پایان این مدت مبرد را با آب مقطر خنک کرده و بشویید تا مواد باقی‌مانده از آن خارج شوند. مبرد را جدا کرده و مخلوط را تا حدود ۲ برابر حجمش با آب مقطر رقیق کنید. بگذارید تا در دمای اتاق خنک شود و سپس $K_2Cr_2O_7$ اضافی باقی‌مانده در محلول هضم شده را با FAS تیتر کنید. برای تیتراسیون از ۰/۱ تا ۰/۱۵ میلی‌لیتر (۲ تا ۳ قطره) شناساگر فروئین استفاده نمایید. اگرچه میزان دقیق شناساگر چندان اهمیت ندارد ولی بهتر است از حجم یکسانی برای تمام تیتراسیون‌ها استفاده شود. تغییر رنگ از سبز - آبی به قهوه‌ایی مایل به قرمز را که برای مدت یک دقیقه یا بیش‌تر پایدار است به‌عنوان نقطه پایانی تیتراسیون در نظر بگیرید. نمونه‌های با ذرات جامد معلق یا موادی که در برابر اکسیداسیون کند هستند نیاز به اقدامات اضافی دارند. رنگ سبز- آبی ممکن است مجددا ظاهر شود ولی اهمیت ندارد. به‌روش مشابه محلولی شامل مجموع واکنش‌گرها در آب‌مقطر هم حجم نمونه را نیز هضم و تیتراسیون نمایید.

۲- روش دیگر برای نمونه‌ها با COD کم: مراحل بند ۱ را با دو استثنا دنبال کنید. ۱- از محلول استاندارد $K_2Cr_2O_7$ ۰/۰۰۴۱۶۷M استفاده نمایید ۲- نمونه را با FAS ۰/۰۲۵ M مولار تیتر کنید. به دلیل این‌که حتی آثار بسیار جزیی مواد آلی در ظروف شیشه‌ایی یا از هوا می‌تواند باعث ایجاد خطاهای فاحش شود در این آزمایش دقت بسیار زیادی باید صورت گیرد. اگر حساسیت بیش‌تری موردنظر باشد پیش از آغاز مرحله هضم حجم بیش‌تری از نمونه برداشته و به‌صورت زیر تغلیظ می‌شود.

به نمونه‌ای با حجم بیش‌تر از ۵۰ میلی‌لیتر همه واکنش‌گرها اضافه شده و سپس حجم نهایی را با جوشاندن در بالن هضم بدون اتصال به مبرد و در تماس مستقیم با هوا تا ۱۵۰ میلی‌لیتر کاهش دهید. مقدار $HgSO_4$ را که می‌بایست اضافه شود قبل از تغلیظ براساس نسبت وزنی ۱۰ به ۱ از $HgSO_4$ به Cl^- محاسبه کنید. برای این کار از میزان Cl^- موجود در حجم اولیه نمونه استفاده نمایید. یک محلول شاهد حاوی واکنش‌گرها را نیز به روش مشابه آزمایش کنید. مزیت این شیوه تغلیظ نمونه، پیش‌گیری از اتلاف ترکیبات قابل هضم فرار

می‌باشد. هرچند ممکن است مواد دیرهضم فرار هم‌چون اسیدهای فرار از دست بروند اما روش‌های اصلاح شده تغلیظ توسط تبخیر جهت پیشگیری از این امر نیز موجودند.

۳- تعیین محلول استاندارد: روش‌کار و کیفیت واکنش‌گرها را با انجام آزمایش بر روی محلول استاندارد فتالات هیدروژن پتاسیم ارزیابی کنید.

۲-۲-۵- محاسبه

$$COD(mg/l\ O_2) = (A - B) \times M \times 8000$$

حجم نمونه

که در آن:

A: حجم FAS مصرفی برای شاهد (میلی‌لیتر)

B: حجم FAS مصرفی برای نمونه (میلی‌لیتر)

M: مولاریته FAS

۸۰۰۰ = وزن میلی‌اکی والان اکسیژن × ۱۰۰۰ میلی‌لیتر

۲-۲-۶- دقت و صحت

تعدادی نمونه ساخته شده آزمایشگاهی شامل فتالات هیدروژن پتاسیم و NaCl توسط ۷۴ آزمایشگاه آزمایش شده است. برای COD برابر ۲۰۰ mgO_2 / L در صورت عدم حضور کلراید انحراف معیار ۰/۱۳± میلی‌گرم بر لیتر با ضریب پراکنش ۶/۵٪ و در حضور یون کلراید به میزان ۱۰۰mgCl/l میزان انحراف استاندارد ۰/۱۴± میلی‌گرم بر لیتر با ضریب پراکنش ۱۰/۸٪ به‌دست آمده است.

۲-۳- تعیین COD به‌روش حجم‌سنجی با هضم برگشتی بسته[1]

۲-۳-۱- کلیات

۲-۳-۱-۱- اصول

قاعده کلی در این روش مانند روش هضم برگشتی باز است.

1- Closed – Reflux, Titrimetric Method

۲-۳-۱-۲- مزاحمت‌ها و محدودیت‌ها

قسمت هضم برگشتی باز را ببینید. ترکیبات آلی فرار در سیستم بسته کامل‌تر اکسید می‌شوند. زیرا مدت بیش‌تری در تماس با اکسید کننده هستند. پیش از هرکاری کلیه اتصالات دستگاه باید جهت اطمینان از عدم شکستگی و ترک‌خوردگی و یا هرگونه نشتی بازرسی شوند. اندازه لوله کشت را می‌بایست براساس میزان حساسیت موردنظر انتخاب کنید. بهتر است از لوله ۱۵×۲۵ میلی‌متر برای نمونه‌های با COD کم استفاده شود زیرا در این موارد نمونه بیش‌تری برای آزمایش برداشته می‌شود. این مرحله قابل کاربرد برای نمونه‌هایی است که مقدار COD آن‌ها بین ۴۰۰ تا ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر باشد. مقادیر بالاتر را می‌توان با رقیق کردن نمونه به‌دست آورد. به‌طور انتخابی می‌توان محلول غلیظ‌تر دی‌کرومات را برای نمونه‌هایی با مقدار COD بالاتر به‌کار برد. جهت مقادیر با ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر COD یا کم‌تر می‌توان از محلول رقیق‌تر دی‌کرومات و FAS استفاده نمود. به‌طورکلی می‌توان با به‌کار بردن FAS که مولاریته آن ۰/۱ کم‌تر از مقدار مشخص شده است دقت روش را بالا برد. تیتراسیون با غلظت دی کرومات بالا یا غلظت پایین FAS نیاز به ظروف جدا دارد زیرا حجم تیترکننده مورد احتیاج است.

۲-۳-۲- دستگاه‌ها

۱- ظروف هضم: ترجیحا از لوله‌های کشت شیشه‌ایی بوروسیلیکات که در اندازه‌ای ۱۰۰×۱۶ میلی‌متر، ۱۵۰×۲۰ میلی‌متر، ۱۵۰×۲۵ میلی‌متر با درب‌های سرپیچی دارای پوشش تفلون استفاده شود. به‌جای آن می‌توان لوله‌های شیشه‌ایی با ظرفیت ۱۰ میلی‌لیتر و قطر ۱۹ تا ۲۰ میلی‌لیتر استفاده کرد.

۲- کوره و یا اجاق مخصوص محفظه گرم شونده: این سیستم باید بتواند دمایی در حدود $۱۵۰\pm ۲\ C^\circ$ را در اختیار بگذارد.

توجه: استفاده از کوره به‌عنوان سیستم حرارتی ممکن است درپوش‌ها را صدمه زده و منجر به نشت مواد از داخل لوله‌ها و آلودگی سیستم شود. به‌همین جهت بهتر است برای حرارت دادن و هضم نمونه‌ها از کوره‌ای استفاده شود که اطمینان حاصل شده باشد دمای $۱۵۰C^\circ$ آ ن به درپوش‌ها صدمه نمی‌زند.

۳- میکروبورت

۴- درپوش آمپول: تنها از سیستم‌های مکانیکی برای بستن مطمئن و محکم در آمپول‌ها استفاده شود.

۲-۳-۳- محلول‌ها

۱- محلول هاضم استاندارد دی‌کرومات پتاسیم ۰/۰۱۶۶۷ مولار: به حدود ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر، ۴/۹۱۳ گرم $K_2Cr_2O_7$ از نوع استاندارد اولیه که قبلا در دمای $۱۵۰C^\circ$ به‌مدت ۲ ساعت خشک شده باشد، ۱۶۷ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ و ۳۳/۳ گرم $HgSO_4$ اضافه کرده و حل کنید. محلول را دمای اتاق سرد و به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر برسانید.

۲- واکنش‌گر اسید سولفوریک: بند ۲ قسمت ۲-۲-۳ را ببینید.

۳- محلول شناساگر فروئین: بند ۴ قسمت ۲-۲-۳ را ببینید. این محلول با فاکتور ۵(۱+۴) رقیق گردد.

۴- محلول تیتر کننده سولفات آهن آمونیاکی استاندارد FAS تقریبا ۰/۰۱ مولار:

– ۳۹/۲ گرم $Fe(NH4)_2(SO_4)_2 6H_2O$ را در آب مقطر حل کرده، ۲۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ به آن اضافه کنید و پس از سرد کردن تا ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رقیق کرده این محلول را روزانه با محلول $K_2Cr_2O_7$ استاندارد به‌روش زیر استاندارد کنید.

با پی‌پت حباب‌دار ۵ میلی‌لیتر محلول هضم را به یک بشر کوچک منتقل کنید. ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه نمایید بگذارید در دمای اتاق سرد شود. ۱ تا ۲ قطره شناساگر فروئین رقیق شده به آن اضافه کرده و با محلول FAS تیتر کنید.

$$\text{مولاریته محلول FAS} = \frac{\text{۰/۱۰۰۰ حجم } M_9K_2Cr_2O_7 \text{ ۰/۰۱۶۶۷ تیتر شده (میلی‌لیتر)}}{\text{حجم FAS به‌کار رفته برای تیتراسیون (میلی‌لیتر)}}$$

e: سولفامیک اسید: بند ۶ قسمت ۲-۲-۳ را ببینید.

f: استاندارد پتاسیم هیدروژن فتالات: بند ۷ قسمت ۲-۲-۳ را ببینید.

۲-۳-۴- روش انجام آزمایش

لوله‌های کشت و سرپوش‌ها را پیش از استفاده با H_2SO_4، ۲۰٪ شستشو دهید تا از آلودگی جلوگیری شود. برای انتخاب حجم مناسبی از نمونه و واکنش‌گرها به جدول زیر مراجعه کنید.

جدول ۲-۱- حجم نمونه و واکنش‌گرهای مورد نیاز (میلی‌لیتر)

ظروف هضم	نمونه (میلی‌لیتر)	محلول‌هاضم (میلی‌لیتر)	معرف اسیدسولفوریک (میلی‌لیتر)	حجم نهایی (میلی‌لیتر)
لوله‌های کشت				
۱۰۰×۱۶ میلی‌متر	۲/۵	۱/۵	۳/۵	۷/۵
۱۵۰×۲۰ میلی‌متر	۵/۰	۳/۰	۷/۰	۱۵/۰
۱۵۰×۲۵ میلی‌متر	۱۰/۰	۶/۰	۱۴/۰	۳۰/۰
آمپول‌های استاندارد ۱۰ میلی‌لیتری	۲/۵	۱/۵	۳/۵	۷/۵

جهت دقت بیش‌تر از وسایل حجمی اندازه‌گیری با کلاس A استفاده نمایید. حجم نمونه و محلول هضم را به دقت بردارید. از یک میکروبورت برای تیتراسیون استفاده نمایید. اسیدسولفوریک را با دقت ۰/۱± میلی‌لیتر بردارید. پی‌پتورهای دستی با نوک پلی‌اتیلنی برای این‌کار مناسب و کافی است. نمونه را در لوله کشت یا آمپول بریزید و محلول‌هاضم به آن بیفزایید. با دقت محلول اسیدسولفوریک را در داخل وارد کنید به‌طوری‌که لایه اسید زیر محلول‌هاضم نمونه تشکیل شود. در پوش لوله‌ها یا آمپول‌ها را محکم کنید و با چند بار وارونه کردن آن‌ها به‌خوبی محتویات را مخلوط نمایید.

توجه: ماسک محافظ صورت بپوشید و مراقب دستان خود در مقابل حرارت تولید شده از اختلاط محتویات ظرف باشید. قبل از حرارت دادن برای هضم، محتویات لوله را خوب به‌هم بزنید تا از گرم شدن موضعی کف لوله و امکان انجام واکنش‌های انفجاری در آن جلوگیری شود. لوله‌ها یا آمپول‌ها را در محفظه هضم و یا کوره‌ای که از پیش تا ۱۵۰°C گرم شده است قرار داده و برای ۲ ساعت فرایند هضم را انجام دهید. سپس مخلوط را تا دمای اتاق سرد کرده و لوله‌ها را درمحفظه مخصوص نگه‌داری لوله آزمایش قرار دهید. در بعضی نمونه‌ها ممکن است رسوب سولفات جیوه تشکیل شده باشد اما این روی نتیجه آزمایش تاثیر ندارد. سرپوش لوله را برداشته و میله هم‌زن مغناطیسی کوچکی باپوشش تفلون در آن قرار دهید. اگر از آمپول استفاده می‌شود محتویات آن را جهت تیتراسیون به ظرف بزرگ‌تری انتقال دهید. ۰/۰۵ تا ۰/۱ میلی‌لیتر (۱ تا ۲ قطره) شناساگر فروئین به محلول اضافه نموده و همراه با هم‌زدن به‌وسیله یک هم‌زن مغناطیسی تیتراسیون با محلول FAS ۰/۱ مولار را انجام دهید. نقطه پایانی واکنش یک تغییر رنگ سریع قابل مشاهده از سبز - آبی تا قهوه‌ایی مایل به قرمز است. هرچند رنگ سبز - آبی ممکن است پس از چند دقیقه مجددا ظاهر شود. به‌روش مشابه یک محلول شاهد که دارای حجمی از آب مقطر به‌اندازه حجم نمونه است و تمام واکنش‌گرها به آن اضافه شده‌اند هضم و تیتر کنید.

۲-۳-۵- محاسبه

$$COD(mg/lO2) = \frac{(A-B)\times M\times 8000}{\text{حجم نمونه (میلی‌لیتر)}}$$

که در آن:

A: حجم FAS مصرفی برای شاهد

B: حجم FAS مصرفی برای نمونه

M: مولاریته FAS

به‌دلیل حجم نمونه کم، ترجیحا نمونه‌ها را دو بار آزمایش کنید. نمونه‌های غیرهم‌گن جهت دقت نیاز به چندبار اندازه‌گیری دارند. نتایج باید ۵٪± اختلاف داشته باشند در غیراین‌صورت شرایط آزمایش باید مورد بررسی قرار بگیرد.

۲-۳-۶- دقت و صحت

۶۰ نمونه ساخته شده آزمایشگاهی شامل فتالات هیدروژن پتاسیم و سدیم کلراید توسط ۶ آزمایشگاه با این روش مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. با COD متوسط mgO_2 / L ۱۹۵ و بدون حضور یون‌کلراید، انحراف معیار ۱۱ ± میلی‌گرم بر لیتر با ضریب پراکنش ۵/۶٪ و در COD متوسط mgO_2 / L ۲۰۸ و حضور CL ۱۰۰ mgCl/l انحراف معیار ۱۰± میلی‌گرم بر لیتر باضریب پراکنش ۴/۸٪ به‌دست آمده است.

۲-۴- تعیین COD به‌روش رنگ‌سنجی با هضم برگشتی بسته[1]

۲-۴-۱- کلیات

۲-۴-۱-۱- اصول

قسمت ۲-۲-۱-۱ را مطالعه نمایید. زمانی‌که یک نمونه هضم می‌گردد یون دی‌کرومات مواد COD نمونه را اکسید می‌نماید. در نتیجه این عمل Cr (VI) به Cr (III) تبدیل می‌گردد. دوگونه کروم رنگی هستند و در طول موج‌مرئی دارای جذب می‌باشند. یون دی‌کرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) دارای جذب شدیدی در ناحیه ۴۰۰ نانومتر است به‌طوری‌که جذب Cr^{+3} در این ناحیه بسیار کم می‌باشد. Cr^{+3} دارای جذب شدیدی در ناحیه ۶۰۰ نانومتر می‌باشد به‌طوری‌که دی‌کرومات در این ناحیه تقریبا جذب صفر دارد. در محلول اسیدسولفوریک ۹M ضریب جذب مولی گونه‌های کروم مطابق زیر می‌باشد Cr^{+3} 254L/molcm at 426nm، $Cr_2O_7^2$ – 380L/molcm at 444nm، Cr^{+3} – 50L/molcm at 604nm یون Cr^{+3} در ناحیه ۴۰۰ نانومتر دارای حداقل ضریب جذب مولی می‌باشد. بنابراین جذب محدوده کاری بیش‌تر از ۴۲۰ نانومتر می‌باشد. برای مقادیر بین ۹۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تا ۱۰۰ یون Cr^{+3} در محدوده ۶۰۰ نانومتر اندازه گرفته می‌شود مقادیر بیش‌تر توسط رقیق کردن نمونه انجام می‌گیرد. مقادیر COD ۹۰ میلی‌گرم بر لیتر یا پایین‌تر را می‌توان توسط کاهش جذب یون دی‌کرومات $Cr_2O_7^2$ در ۴۲۰ نانومتر به‌دست آورد به‌طور مشابه یون Cr^{+3} در ۴۲۰ نانومتر افزایش جذب کمی دارد اما این در مراحل کالیبراسیون جبران می‌شود.

۲-۴-۱-۲- مزاحمت‌ها و محدودیت‌ها

قسمت ۲-۳-۱-۲ را مطالعه نمایید. برای این‌که این روش قابل کاربرد باشد مزاحمت‌های جذب نوری در محدوده مرئی باید حذف یا خنثی شوند. این مساله شامل مواد معلق غیرمحلول همانند مواد رنگی نیز می‌شوند. اگر انواع دیگر مزاحمت‌ها وجود داشته باشند انجام این آزمایش ضروری نمی‌باشد زیرا COD توسط روش تیتراسیون در قسمت ۲-۳ قابل اندازه‌گیری است.

1- Closed Reflux, Colorimetric Method

۲-۴-۲- دستگاه‌ها

۱- بخش ۲-۳-۲ را مطالعه نمایید. مطمئن باشید که محفظه‌های واکنش دارای کیفیت نوری هستند. ممکن است از محفظه‌های جذبی دیگر با طول موج‌های مختلف استفاده شود. دراین موارد ضریب جذب را برای یون‌های مورد نظر به‌دست آورید.

۲- طیف‌سنجی نوری: برای استفاده در ۶۰۰ نانومتر و یا ۴۲۰ نانومتر با محفظه قابل تغییر برای آمپول ۲۵-۲۰-۱۶ میلی‌متر عملکرد دستگاه در ناحیه ۴۲۰ نانومتر و ۶۰۰ نانومتر را چک نمایید. اختلاف کمی بسته به باند جذبی دستگاه ممکن است مشاهده گردد.

۲-۴-۳- محلول‌ها

۲-۴-۳-۱- محلول هضم برای غلظت بالا

۱۰/۲۱۶ گرم $K_2Cr_2O_7$ از نوع استاندارد اولیه که قبلا در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۲ ساعت خشک شده است و ۱۶۷ میلی‌لیتر H_2SO_4 غلیظ و ۳۳/۳ گرم $HgSO_4$ را به حدود ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه کرده به خوبی حل کنید.سپس محلول را در دمای اتاق سرد و تا ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رقیق نمایید.

۲-۴-۳-۲- محلول هضم برای غلظت کم

مثل محلول بالا تهیه نمایید با این تفاوت که ۱/۰۲۲ گرم پتاسیم دی‌کرومات استفاده نمایید.

۲-۴-۳-۳- محلول اسیدسولفوریک

بند ۲ قسمت ۲-۲-۳ را ببینید.

۲-۴-۳-۴- سولفامیک اسید

بند ۳ قسمت۲-۲-۳ را ببینید.

۲-۴-۳-۵- پتاسیم هیدروژن فتالات استاندارد

بند ۴ قسمت ۲-۲-۳ را ببینید.

۲-۴-۴- روش انجام آزمایش

۲-۴-۴-۱- آماده‌سازی نمونه

مقادیر مناسبی از نمونه و واکنش‌گرهای پیشنهاد شده در جدول بالا را در لوله‌ها یا آمپول‌ها بریزید. مانند روش‌کار حجم‌سنجی در هضم برگشتی بسته نمونه‌ها را آماده هضم و سپس سرد کنید. همین مراحل را در مورد شاهد و یک یا

چند محلول استاندارد تکرار کنید. بسیار مهم می‌باشد که حجم هر نمونه مشخص باشد و تمام حجم‌ها در محفظه‌های واکنش برابر باشد. اگر کنترل حجم‌ها مشکل است پس از هضم نمونه‌ها آن‌ها را به یک حجم مشخص رقیق کرده و سپس قرائت نمایید. محلول‌های از قبل مخلوط شده در تیوپ‌های هضم به‌طور تجارتی قابل دسترس هستند.

۲-۴-۴-۲- اندازه‌گیری میزان احیا دی‌کرومات

لوله‌های حاوی نمونه‌ها و شاهد و محلول‌های استاندارد را پس از خنک شدن چندین‌بار با وارونه کردن بهم بزنید تا از تشکیل رسوب جلوگیری گردد و اجازه دهید که فشار تولید شده در مرحله هضم از محفظه‌ها خارج گردد و پیش از اندازه‌گیری میزان جذب اجازه دهید تا جامدات قابل ته‌نشینی رسوب کنند. مواد جامدی که به دیواره ظرف چسبیده‌اند را با زدن چند ضربه آهسته جدا و ته‌نشین کنید. لوله یا آمپول در بسته را درمحفظه دستگاه طیف‌سنج و مقابل مسیر نور که از تمیز بودن آن مطمئن هستید قرار داده و آن را تنظیم کنید. میزان جذب را در ۴۲۰ و ۶۰۰ نانومتر بخوانید. در ۶۰۰ نانومتر شاهدی را که عمل هضم روی آن صورت نگرفته به‌عنوان محلول شاهد در مقابل شاهد هضم شده که چگونگی محلول‌های واکنش را مشخص می‌نماید قرائت نمایید و شاهد واکنش را تعیین نمایید و مقدار شاهد را از نمونه کسر نمایید. متناوبا می‌توان شاهد هضم شده را به‌عنوان محلول شاهد به‌کاربرد با این شرایط که دارای مقدار کمی COD می‌باشد. در ۴۲۰ نانومتر آب مقطر به‌عنوان محلول شاهد در نظر گرفته شده و تمام شاهدها، نمونه‌ها و استانداردها در مقابل این محلول قرائت می‌گردند. اندازه جذب یک محلول شاهد هضم نشده شامل دی‌کرومات است. استاندارد نمونه و شاهد هضم شده که دارای COD باشد مقدار جذب کم‌تری دارد زیرا جذب یون دی‌کرومات کاهش می‌یابد. یک بلانک هضم شده را در مقابل آب مقطر قرائت کرده تا از کیفیت محلول‌های واکنش مطمئن شوید.و کاهش جذب در طی مرحله هضم را مشاهده نمایید. اختلاف بین جذب نمونه هضم شده و بلانک هضم شده مقدار COD را مشخص می‌نماید. جهت رسم منحنی کالیبراسیون اختلاف جذب بلانک هضم شده و استاندارد هضم شده را در مقابل مقدار COD رسم نمایید. به کمک نمودار کالیبراسیون غلظت نمونه‌ها را محاسبه کنید. ظروف شسته‌ایی که خراشیده یا لکه‌دار شده‌اند را کنار بگذارید. در ۴۲۰ نانومتر هم نمونه‌ها قرائت می‌شوند.

۲-۴-۴-۳- رسم نمودار کالیبراسیون

دست کم ۵ محلول استاندارد از محلول فتالات هیدروژن سدیم که دارای COD با رنج‌های مختلف است آماده نمایید و با آب مقطر به حجم برسانید. حجم مشابهی از واکنش‌گرهای مورد استفاده برای لوله‌ها یا آمپول‌ها را به این استانداردها افزوده و مشابه آن‌چه که در مورد نمونه انجام دادید این محلول‌های استاندارد را آزمایش کنید. برای هرگروه جدید از نمونه‌ها که آزمایش می‌شوند نمودار کالیبراسیون تهیه کرده و یا وقتی استانداردهای آماده شده در قسمت ۲-۴-۴-۱ بیش از ۵٪ با اعداد نمودار استاندارد اختلاف داشتند نمودار تازه‌ای رسم کنید. اگرچه ممکن است بسته به شرایط دستگاه و دقت مورد نیاز نمودار غیر خطی نیز حاصل گردد.

۲-۴-۵- محاسبه

$$COD(mg\ O_2 / L) = \frac{\text{میلی‌گرم } O_2 \text{ در حجم نهایی} \times ۱۰۰۰}{\text{حجم نمونه (میلی‌لیتر)}}$$

۲-۴-۶- دقت وصحت

۴۸ نمونه ساخته شده آزمایشگاهی حاوی فتالات هیدروژن پتاسیم و سدیم کلراید توسط ۵ آزمایشگاه مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. در COD متوسط ۱۹۳ میلی‌گرم بر لیتر و در غیاب یون‌کلراید انحراف معیار $\pm ۱۷\ mgO_2 / L$ با ضریب پراکنش ۸/۷٪ و در COD متوسط ۲۱۲ میلی‌گرم بر لیتر و در حضور یون‌کلراید انحراف معیار $\pm ۲۰\ mgO_2 / L$ با ضریب تغییرات ۹/۶٪ به دست آمد.

فصل ۳

اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی: BOD

۳-۱- مقدمه

۳-۱-۱- بحث عمومی

اکسیژن موردنیاز بیوشیمیایی[1] روش تجربی است که در آن به‌کمک شیوه‌های استاندارد آزمایشگاهی میزان نسبی اکسیژن مورد نیاز نمونه‌های فاضلاب، پساب‌های تصفیه شده و آب‌های آلوده اندازه‌گیری می‌شود. این روش در بررسی فرآیندهای تصفیه و ارزیابی بازدهی این فرایندها در حذف BOD کاربردی گسترده دارد. این آزمایش میزان اکسیژن مصرف شده برای تجزیه بیوشیمیایی موادآلی توسط باکتری‌ها، طی مدت زمان مشخص را تعیین می‌کند. به‌علاوه میزان اکسیژن مصرفی می‌تواند مربوط به اکسیداسیون موادمعدنی نظیر سولفیدها و آهن دو ظرفیتی و نیز اشکال احیا شده ازت (اکسیژن موردنیاز ترکیبات ازت‌دار) باشد، مگراین‌که از اکسیداسیون این گروه از ترکیبات توسط مواد بازدارنده ممانعت به‌عمل آمده باشد. مراحل بارورسازی و رقیق‌سازی نمونه موجب می‌گردد که BOD در pH ۶/۵ تا ۷/۵ قابل اندازه‌گیری باشد. با وجود این‌که در این مبحث تنها به BOD پنج روزه پرداخته شده است ولی روش‌های گوناگونی برای تعین انواع اکسیژن مورد نیاز وجود دارد. از جمله تعیین BOD در مدت زمان‌های کوتاه‌تر و بلندتر، تعیین سرعت مصرف اکسیژن و اندازه‌گیری مستمر میزان اکسیژن دریافتی توسط نمونه با کمک دستگاه‌های اکسیژن‌سنج با تغییر میزان باروری‌سازی، رقیق‌سازی، مدت زمان نگه‌داری می‌توان شرایطی مشابه وضعیت طبیعی منبع آبی برای نمونه فراهم نموده و اثر پارامترهای محیطی را بر نمونه‌های آب و فاضلاب مطالعه کرد.

۳-۱-۲- میزان BOD مواد کربن‌دار نسبت به BOD مواد ازت‌دار

فاکتورهای متعددی مثل مواد حل شده در مقابل ذرات آلی، جامدات ته نشین شده و منعقد شده، ترکیبات اکسیداسیون و احیا آهن و سولفور و عوامل زیادی بر دقت و صحت اندازه‌گیری BOD تاثیر می‌گذارند. در حال حاضر هیچ راه‌حلی در مورد قضاوت و تصحیح مقدار این عوامل وجود ندارد.

اکسیداسیون اشکال احیا شده ازت، توسط میکروارگانیسم‌ها، نیاز به اکسیژن داشته و در نتیجه اکسیژن موردنیاز نمونه را افزایش می‌دهد. اکسیژن مورد نیاز ازت همواره یکی از عوامل مداخله‌گر در تعیین BOD به‌شمار آمده و این مساله در مواقعی که آمونیاک درآب رقیق‌سازی وارد می‌شود به اثبات رسیده است. درحال‌حاضر می‌توان با استفاده از ترکیبات بازدارنده، از اثر این مزاحمت‌ها پیشگیری نمود. چنان‌چه مواد بازدارنده به‌کارگرفته نشوند اکسیژن موردنیاز تعیین شده مجموع اکسیژن موردنیاز برای تجزیه ترکیبات کربن‌دار و ازت‌دار است. آزمایش‌هایی که در آن‌ها BOD شامل اکسیژن مواد ازت‌دار نیز می‌باشد عموما روش مفیدی جهت تعیین اکسیژن مرتبط با مواد آلی نیست. اکسیژن مواد

1- Biochemical Oxygen Demand (BOD)

ازته را می‌توان مستقیما از روی میزان ازت آمونیاکی محاسبه کرده و با کم کردن آن از کل اکسیژن مورد نیاز، میزان اکسیژن مواد کربن‌دار را تعیین نمود، هرچند این روش خسته کننده بوده و خطای زیاد در بردارد. استفاده از بازدارنده‌های شیمیایی شیوه‌ایی سریع‌تر و قابل اعتمادتر جهت اندازه‌گیری BOD مواد کربن‌دار است. میزان اکسیداسیون ترکیبات ازت‌دار طی ۵ روز نگه‌داری نمونه بستگی به‌حضور میکروارگانیسم‌های فعال تجزیه کننده این مواد دارد. تعداد این نوع میکروارگانیسم‌ها معمولا در فاضلاب خام یا پساب‌های تولید شده در مراحل اولیه تصفیه به‌اندازه‌ایی نیست که بتوانند فرایند اکسیداسیون مقادیر قابل توجهی از ترکیبات ازته را طی ۵ روز پیش ببرند ولی از آن‌جاکه بسیاری از پساب‌های حاصل از فرایند تصفیه بیولوژیکی حاوی تعداد قابل ملاحظه‌ای از ارگانیسم‌های تثبیت کننده ازت می‌باشند، اکسیداسیون ترکیبات ازت‌دار درچنین آزمایشات BOD امکان‌پذیر است. درنتیجه توقف واکنش‌های نیتریفیکاسیون در نمونه‌های پساب تصفیه ثانویه یا نمونه‌هایی که در آن‌ها از این پساب جهت بارورسازی استفاده شده و آب‌های آلوده با به‌کارگیری مواد بازدارنده پیشنهاد می‌شود.

۳-۱-۳- الزامات آب رقیق‌سازی

میزان BOD در بیش‌تر فاضلاب‌ها از غلظت اکسیژن محلول DO در نمونه تحت شرایط اشباع، بالاتر است. بنابراین معمولا ضرورت دارد که نمونه پیش از آماده شدن جهت نگهداری پنج روزه رقیق گردد تا بین میزان اکسیژن موجود در ظرف و اکسیژن مورد نیاز نمونه تعادل برقرار شود. از آنجائی که رشد باکتری‌ها نیازمند مواد مغذی نظیر ازت، فسفر و عناصر جزیی است، این مواد می‌بایست به آب رقیق‌سازی که از پیش pH آن توسط بافرهای مناسب جهت رشد بهینه میکروارگانیسم‌ها تنظیم شده است اضافه گردد. با وجود این‌که تثبیت کامل مواد آلی در نمونه عملا نیاز به زمان نگهداری طولانی نمونه در شرایط مناسب رشد دارد، ولی مدت ۵ روز به عنوان زمان نگهداری استاندارد پذیرفته شده است.

اگر کیفیت آب رقیق‌سازی پایین باشد، خود آن می‌تواند به عنوان یک نمونه BOD عمل کند. اثر این مساله با میزان مصرف آب رقیق‌سازی تشدید شده خطای مثبت به دنبال خواهد داشت. روشی که در این مبحث تشریح شده است شامل مراحل آزمایش نمونه آب رقیق‌سازی وشاهد آب رقیق‌سازی است. کیفیت آب رقیق‌سازی بارور شده را نیز می‌توان با اندازه‌گیری غلظت اکسیژن مورد نیاز میزان معینی از یک ماده آلی مشخص (گلوکز یا اسیدگلوتامیک) که در آب رقیق‌سازی حل شده است بررسی نمود.

نوع آب رقیق‌سازی شده اهمیت زیادی نداشته و می‌تواند آب مقطر، آب شیر و یا آب سطحی انتخاب شود به شرطی که فاقد مواد آلی تجزیه‌پذیر بیولوژیکی و یا ترکیبات بازدارنده رشد باکتری‌ها مانند کلر یا فلزات سنگین باشد. آب مقطر می‌تواند حاوی آمونیاک و یا مواد آلی فرار باشد و یا آب‌های یون‌زدایی شده اغلب دارای ترکیبات آلی محلولی هستند که از سطح رزین به آب نفوذ نموده‌اند. استفاده از صفحاتی با پوشش مسی و یا اتصالات مسی مربوط به دستگاه آب مقطرگیری می‌تواند مقدار زیادی مس وارد آب سازد.

۳-۲- تعیین BOD پنج روزه

۳-۲-۱- بحث عمومی

۳-۲-۱-۱- کلیات

این روش عبارت است از اندازه‌گیری اکسیژن اولیه و پنج روزه در یک ظرف شیشه‌ایی مخصوص با حجم مشخص که از نمونه پر شده، سرریز کرده و پس از بسته شدن کامل و به دور از تماس با هوا و نور به مدت ۵ روز در دمای معین و ثابتی نگه‌داری شده باشد. اکسیژن محلول در ابتدا پیش از قراردادن در انکوباتور و در انتهای ۵ روز اندازه‌گیری شده و تفاوت غلظت اکسیژن ابتدایی و نهایی بیانگر میزان BOD_5 است. از آن‌جایی‌که DO اولیه که بلافاصله پس از رقیق‌سازی نمونه تعیین می‌شود نشان‌گر کل‌اکسیژن دریافت شده توسط نمونه و شامل میزان آن در ابتدای آزمایش است این مقدار اکسیژن می‌بایست در محاسبات BOD گنجانده شود.

۳-۲-۱-۲- نمونه‌برداری و نگهداری نمونه

نمونه‌های برداشته شده جهت آزمایش BOD می‌توانند طی مرحله نگهداری، جابه‌جایی و به طور کلی در فاصله زمانی بین نمونه‌برداری تا آزمایش تجزیه شده و باعث نتایج پایین BOD شوند. این مشکل را می‌توان با آزمایش سریع نمونه بلافاصله پس از نمونه‌برداری و یا سرد نگهداشتن نمونه در دمای نزدیک به انجماد به میزان زیادی رفع نمود. هر چند در دمای بسیار پایین نیز باید فاصله زمانی بین نمونه‌برداری و آزمایش را به حداقل رساند نمونه‌های سرد شده باید به دمای $۲۰\pm۳^{\circ}C$ برسند.

الف- نمونه‌های منفرد: اگر آزمایش ظرف ۲ ساعت پس از نمونه‌برداری انجام می‌شود نیازی به سرد نگهداشتن نمونه نیست. در غیر این صورت نمونه باید در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد و یا کم‌تر نگهداری شود. آزمایش‌ها بهتر است ظرف مدت ۶ ساعت پس از نمونه‌برداری شروع شوند. چنانچه به دلایلی مانند مسافت طولانی بین محل برداشت نمونه و آزمایشگاه این کار امکان‌پذیر نباشد نمونه در مدت نقل و انتقال در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد یا کم‌تر نگهداری شده و دما و مدت زمان نگهداری نمونه به آزمایشگاه گزارش می‌شود. برای نمونه‌های منفرد هرگز نباید آزمایش را دیرتر از ۲۴ ساعت پس از نمونه‌برداری آغاز نمود. چنانچه هدف آزمایش‌های مرتب روزانه برای بررسی یک منبع آبی است باید تلاش شود که نمونه‌ها ظرف ۶ ساعت پس از برداشت به آزمایشگاه تحویل گردند.

ب- نمونه‌های مرکب: هنگام تهیه نمونه مرکب دمای نمونه‌ها باید ۴ درجه سانتی‌گراد یا کم‌تر باشد. همان موارد اشاره شده برای نمونه‌های منفرد یعنی دما و طول مدت نگهداری می‌بایست در مورد نمونه‌های مرکب نیز گزارش شود.

۳-۲-۲- دستگاه‌ها

- بطری‌های مخصوص BOD از بطری‌های شیشه‌ای با حداقل ظرفیت ۶۰ میلی‌لیتر استفاده نمایید (بطری ۳۰۰ میلی‌لیتری دهانه گشاد با درب شیشه‌ای صاف ترجیح داده می‌شود). بطری‌ها را با آب و محلول پاک کننده شسته با آب مقطر به‌دقت آب بکشید و خشک نمایید. برای پیشگیری از نفوذ هوا به داخل ظرف طی مرحله نگهداری در انکوباتور از ظروف قابل آب‌بندی شدن استفاده نمایید. برای اطمینان از بسته‌بندی کامل در و آب‌بندی شدن ظروف می‌توانید طی ۵ روز آن‌ها را وارونه در حمام آب قرار دهید و یا در دهانه اطراف ظرف آب بریزید برای پیشگیری از تبخیر آب از دهانه ظف دور آن را با کاغذ یا نایلون و یا ورق آلومینیوم بپوشانید.
- انکوباتور تهویه‌دار و یا حمام آب با سیستم تنظیم کننده دما در $۲۰\pm۱^{\circ}C$، از تابش نور که موجب عمل فتوسنتز و تولید اکسیژن در نمونه می‌شود به ظرف حاوی نمونه ممانعت کنید.

۳-۲-۳- محلول‌ها

تمام محلول‌ها را از پیش تهیه نمایید اما چنان‌چه علایمی از کدورت یا رشد بیولوژیکی در آن‌ها مشاهده نمودید آن‌ها را دور بریزید. می‌توانید از مواد آماده تجارتی استفاده نمایید. تمام مواد باید از نوع آزمایشگاهی باشند.از آب مقطر یا ترجیحا آب استریل شده برای تهیه محلول‌ها استفاده نمایید.

۳-۲-۳-۱- محلول بافر فسفات

۸/۵ گرم KH_2PO_4، ۲۱/۷۵ گرم KH_2PO_4،۳۳/۴گرم Na_2HPO_4 و ۱/۷ گرم NH_4CL را در حدود ۵۰۰ میلی‌لیتر آب‌مقطر حل کرده و سپس به حجم یک لیتر برسانید. pH این محلول باید بدون هیچ تصحیحی برابر ۷/۲ باشد. به‌طور انتخابی می‌توانید ۴۲/۵ گرم KH_2PO_4 و ۱/۷ گرم KH_2PO_4 را در حدود ۷۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده pH آن‌را باسود ۳۰٪ به ۷/۲ رسانده و سپس به حجم یک لیتر برسانید.

۳-۲-۳-۲- محلول سولفات منیزیم

۲۲/۵ گرم $7H_2O$ و $MgSO_4$ را در آب مقطر حل کرده تا ۱ لیتر رقیق کنید.

۳-۲-۳-۳- محلول کلرید کلسیم

۲۷/۵گرم $CaCl_2$ را در آب مقطر حل کرده و به حجم یک لیتر برسانید.

۳-۲-۳-۴- محلول کلرید آهن III

۰/۲۵ گرم $6H_2O$، $FeCL_3$ را در آب مقطر حل کرده و به حجم یک لیتر برسانید.

۳-۲-۳-۵- محلول‌های اسیدی و قلیایی ۱ نرمال

برای خنثی نمودن نمونه‌های فاضلاب قلیایی یا اسیدی.

الف- اسید: به‌آرامی و درحال هم زدن ۲۸ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ را به آب مقطر اضافه کرده به حجم یک لیتر برسانید.

ب- باز: ۴۰ گرم هیدروکسید سدیم را در آب مقطر حل کرده تا ۱ لیتر رقیق کنید.

۳-۲-۳-۶- محلول سولفیت سدیم

۱/۵۷۵ گرم Na_2SO_3 را در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کنید. این محلول پایدار نبوده و باید روزانه تهیه شود.

۳-۲-۳-۷- محلول بازدارنده نیتریفیکاسیون

۲ کلرو -۶- تریکلرومتیل پیریدین

۳-۲-۳-۸- محلول گلوکز – گلوتامیک اسید

گلوکز و گلوتامیک اسید باکیفیت آزمایشگاهی را در کوره ۱۰۳°C به‌مدت یک ساعت خشک کنید. ۱۰۵ میلی‌گرم از هر یک را به آب مقطر بیفزایید و تا حجم یک‌لیتر رقیق نمایید. این محلول را تازه و درست پیش از استفاده تهیه کنید. مخلوط این محلول را می‌توان در ۴ درجه سانتی‌گراد یا کم‌تر نگه‌داری نمود. محلول‌های آماده با غلظت‌های متفاوت نیز در درسترس هستند.

۳-۲-۳-۹- محلول کلرید آمونیوم

۱/۱۵ گرم NH_4CL را در حدود ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده pH ان را با محلول NaOH در ۷/۲ تنظیم کنید و سپس محلول را تا یک لیتر رقیق نمایید. این محلول حاوی ۰/۳ mgN/ml است.

۳-۲-۳-۱۰- آماده کردن آب رقیق‌سازی

از آب بدون یون، مقطر، لوله یا طبیعی برای ساختن آب رقیق‌سازی نمونه استفاده نمایید.

۳-۲-۴- روش انجام آزمایش

۳-۲-۴-۱- آماده کردن آب رقیق‌سازی

حجم مورد نظر از آب را در ظرف مناسبی ریخته و یک میلی‌لیتر از هریک از محلول‌های بافر فسفات، سولفات منیزیم، کلرید کلسیم و کلرید آهن را به ازای هر لیتر آب به آن بفزاید. در صورت نیاز آب را بارور سازی کرده و کیفیت آن را به روش‌های اشاره شده در بندهای زیر آزمایش نمایید. پیش از استفاده دمای آب رقیق‌سازی را به ۲۰±۳°C

رسانده و آن را با تکان دادن آرام بطری پر شده یا با پمپ هوای دارای فیلتر جهت جلوگیری مواد آلی از DO اشباع کنید. از شیشه آلات، اتصالات و بطری‌های تمیز استفاده نمایید.

۳-۲-۴-۲- نگهداری آب رقیق‌سازی

منبع آب رقیق‌سازی (۳-۲-۳-۱۰) ممکن است از قبل ذخیره شده باشد ولی شرط استفاده از آن این است که الزامات کنترلی آب شاهد شرح داده شده در قسمت ۳-۲-۴-۸ را دارا باشد. این نگهداری ممکن است که کیفیت آب بعضی از منابع را افزایش دهد اما ممکن است اجازه رشد بیولوژیکی را هم فراهم آورد. ترجیحا بهتر است آب آماده شده جهت رقیق‌سازی پس از افزودن مواد مغذی، مواد معدنی و بافرها بیش‌تر از ۲۴ ساعت نگهداری نشود به شرطی که آب شاهد هم محدودیت‌های کنترلی را دارا باشد. چنانچه آب شاهد رقیق‌سازی بیش‌تر از ۰/۲ میلی‌گرم بر لیتر کاهش DO در ۵ روز را نشان دهد باید دور ریخته شود.

۳-۲-۴-۳- آزمایش گلوکز – اسید گلوتامیک

از آنجایی که آزمایش BOD یک نوع زیست آزمونی است نتایج آن می‌تواند به میزان زیادی تحت تاثیر مواد سمی و یا استفاده از ماده بارورسازی نامناسب قرار گیرد. آب‌های مقطر غالبا دارای آلودگی با مس بوده و بعضی بارورسازنده های فاضلابی نسبتا غیرفعالند و معمولا نتایج پایینی از آن‌ها به‌دست می‌آید. به همین جهت هر چند گاه می‌بایست کیفیت آب، کارآمدی ماده بارورساز وروش آزمایش توسط اندازه‌گیری BOD نمونه‌های حاوی ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر گلوکز و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر گلوتامیک اسید به عنوان یک محلول استاندارد کنترل گردد. گلوکز دارای سرعت اکسیداسیون متغییر و بسیار زیادی است ولی زمانی که با اسید گلوتامیک مخلوط شود سرعت اکسیداسیون آن ثابت مانده و همانند سرعت اکسیداسیون فاضلاب‌های شهری می‌گردد. به جای استفاده از مخلوط گلوکز – اسید گلوتامیک می‌توان از یک نمونه فاضلاب معین که حاوی ترکیبات اصلی مشخص برای تولید BOD باشد، استفاده نمود. BOD محلول ۲٪ گلوکز – گلوتامیک اسید را که با استفاده از محلول استاندارد اولیه آن رقیق شده است پس از ۵ روز در دمای $۲۰^{\circ}C$ مطابق ۳-۲-۴-۴ و ۳-۲-۴-۱۰ تعیین کنید. غلظت‌های مخلوط‌های تجارتی در بطری GGA را ۳ میلی‌گرم بر لیتر گلوکز و ۳ میلی‌گرم بر لیتر گلوتامیک اسید تنظیم نمایید. نتایج کار را با توجه به توضیحات صحت و دقت ارزیابی نمایید.

۳-۲-۴-۴- بارورسازی

الف- منبع بارورساز: یکی از عوامل اصلی در اندازه‌گیری BOD حضور جمعیت مناسبی از میکرواورگانیسم‌هاست که بتوانند مواد آلی موجود در نمونه را از طریق بیولوژیکی تجزیه نمایند. فاضلاب‌های شهری، پساب‌های خروجی کلرزنی نشده و یا گندزدایی نشده و آب‌های سطحی پذیرنده فاضلاب‌ها، حاوی جمعیت میکروبی قابل قبولی هستند. تنوع و تعداد میکروارگانیسم‌ها در برخی نمونه‌ها (مانند بعضی پساب‌های صنعتی تصفیه نشده، آب‌های گندزدایی شده، آب‌های با دمای بالا و یا pH بسیارکم یا زیاد) کافی نیست. برای چنین نمونه‌هایی آب رقیق‌سازی

با افزایش جمعیت مناسبی از میکرواورگانیسم‌ها باید بارور گردد. بهترین نوع ماده بارورساز پساب خروجی از مرحله تصفیه بیولوژیکی فاضلاب است. در صورت عدم دسترسی به آن می‌توان پس از ته‌نشینی فاضلاب خانگی در دمای آزمایشگاه ظرف حداقل یک ساعت و حد اکثر ۳۶ ساعت محلول فاز بالایی را به عنوان ماده بارورساز به کاربرد. زمانی که از پساب خروجی فرایند تصفیه بیولوژیکی استفاده می‌شود، بازداشتن فرایند نیتریفیکاسیون توصیه می‌گردد. در بعضی موارد نمونه‌ها حاوی ترکیباتی‌اند که میکرو ارگانیسم‌های موجود در لجن فاضلاب خانگی در شرایط معمولی قادر به تجزیه آن‌ها نمی‌باشند. این‌گونه نمونه‌ها را می‌بایست به کمک جمعیت میکروبی ویژه‌ای که با شرایط نمونه خو داده شده‌اند بارور نمود. نحوه تهیه این میکروارگانیسم‌ها به این ترتیب است که پس از رشد در پساب خروجی گندزدایی نشده از یک فرایند تصفیه بیولوژیکی که به آن خو گرفته‌اند جمع‌آوری و نگهداری می‌شوند. در صورت عدم وجود امکانات برای تهیه این میکروب‌ها ماده بارورساز را می‌توان از آب‌های پذیرنده پایین‌دست (ترجیحا ۳ تا ۸ کیلومتر) محل تخلیه فاضلاب فراهم نمود. چنانچه این کار نیز ممکن نباشد جمعیت میکروبی خود داده شده آزمایشگاهی باید تهیه کرد. به این ترتیب که امکان رشد آن‌ها را در یک فاضلاب خانگی ته‌نشین شده که روزانه به آن مقدار کمی فاضلاب افزوده می‌شود و مرتب هوادهی می‌گردد فراهم آورد. به جای فاضلاب خانگی می‌توان از سوسپانسیون خاکی، یا لجن فعال، و یا از مواد بارورساز تجارتی موجود در بازار نیز استفاده نمود. با کمک یک آزمایش BOD بر روی نمونه‌های حاوی ماده بارورساز، می‌توان کیفیت آن و حضور جمعیت میکروبی مناسب را ارزیابی نمود. در این صورت می‌بایست میزان BOD با افزایش زمان اقامت میکروب‌ها افزایشی یکنواخت نشان دهد. پس نتیجه کار رشد میکروبی رضایت بخش بوده است.

ب- کنترل بارورساز: همانند سایر نمونه‌ها BOD ماده بارورساز نیز می‌بایست اندازه‌گیری شود. به این کار کنترل بارورساز می گویند. از نتیج این آزمایش و دانستن غلظت ماده بارورساز در آب رقیق‌سازی می‌توان میزان DO دریافتی را تعیین نمود. بهترین نوع نمونه‌ها در این بررسی انتخاب غلظت‌های مناسبی است که در بیش‌ترین آن‌ها کاهش DO حداقل ۵۰٪ باشد. پس از رسم تغییرات کاهشی DO بر حسب میلی‌گرم بر لیتر بر حسب میزان میلی‌لیتر ماده بارورساز نمودار حاصل باید خط مستقیمی‌باشد که شیب آن بیانگر کاهش DO به ازای میلی‌لیتر بارورساز است. محل تلاقی این خط با محور DO کاهش اکسیژن توسط آب رقیق‌سازی را نشان می‌دهد که باید کم‌تر از ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر شود. برای محاسبه DO مصرفی توسط نمونه میزان DO مربوط به بارورساز از DO کل کسر می‌گردد. DO دریافتی آب رقیق‌سازی بارور شده می‌بایست بین ۰/۶ تا ۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر باشد. نحوه افزایش مواد بارورساز به آب رقیق‌سازی در مرحله ۳-۲-۴-۶ تشریح شده است.

۳-۲-۴-۵- پیش تصفیه و آماده‌سازی نمونه

pH تمام نمونه‌ها را چک نمایید حتی اگر مقدار آن‌ها اندازه گرفته شده و در محدوده قابل قبول باشد.

الف- نمونه‌های حاوی ترکیبات قلیایی یا اسیدی: این نمونه‌ها را به کمک اسیدسولفوریک یا هیدروکسید سدیم تا PH بین ۶/۰ تا ۷/۵ تنظیم نمایید. برای این‌کار غلظت اسید و باز را طوری انتخاب نمایید که افزایش آن‌ها به نمونه حجم آن‌را بیش از ۰/۵٪ تعییر ندهد. pH آب رقیق‌سازی بارور شده نباید با افزایش آن به رقیق‌ترین نمونه تغییر نماید.

ب- نمونه‌های حاوی کلر باقی‌مانده: در صورت امکان، نمونه‌ها بهتر است فاقد کلر باقی‌مانده باشند. برای این کار بهترین محل برداشت درست پیش از فرایند کلرزنی آب است. درصورتی‌که نمونه کلرزنی شده ولی کلر باقی‌مانده در آن موجود نباشد آب رقیق‌سازی را بارور کنید. چنان‌چه کلر باقی‌مانده وجود داشته باشد نمونه را کلرزدایی کرده و به آب رقیق‌سازی۳-۲-۴-۶ ماده بارورساز بیفزاید. نمونه‌های کلر زنی شده و یا کلرزدایی شده را با آب رقیق‌سازی بارور نشده آزمایش نکنید. دربعضی نمونه‌ها کلر ظرف ۱ تا ۲ ساعت قرار گرفتن در معرض نور ازبین می‌رود. این مساله بیش‌تر هنگام حمل‌ونقل و جابه‌جایی نمونه پیش می‌آید. در مواردی که کلر باقی‌مانده نمونه از بین نرفته باشد آن‌را با افزایش محلول تیوسولفات حذف کنید. میزان تیوسولفات مورد نیاز برای نمونه‌های خنثی شده ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌لیتری را با افزایش ۱۰ میلی‌لیتر از اسیداستیک ۱+۱ یا اسیدسولفوریک ۵۰+۱ و ۱۰ میلی‌لیتر یدید پتاسیم (۱۰ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر) به یک لیتر نمونه وسپس تیتر کردن با تیوسولفات تا نقطه پایانی نشاسته – یدید به دست آورید. به نمونه خنثی شده حجم متناسبی از محلول تیوسولفات که به‌روش بالا تعیین شده است بیفزایید، مخلوط کرده و پس از ۱۰ تا ۲۰ دقیقه نمونه را جهت کلر باقی‌مانده آزمایش کنید. (تیوسولفات اضافی در نمونه اکسیژن را مصرف کرده و به آهستگی با بعضی ترکیبات کلرآمین که ممکن است در نمونه‌های کلرزنی شده موجود باشند ترکیب می‌شوند)

ج- نمونه‌های حاوی مواد سمی: برخی فاضلاب‌های صنعتی، همچون آبه‌کاری‌ها، حاوی فلزات سمی هستند چنین نمونه‌هایی اغلب نیاز به مراحل پیش تصفیه یا تصفیه مقدماتی دارند.

د- نمونه‌های فوق اشباع از DO: نمونه‌های حاوی بیش از ۹ میلی‌گرم بر لیتر اکسیژن محلول در دمای ۲۰°C می‌توانند مربوط به آب‌های سرد و یا منابعی با فعالیت فتوسنتزی باشند. جهت پیشگیری از کاهش اکسیژن ضمن نگهداری در انکوباتور باید میزان اکسیژن آن‌ها را در دمای ۲۰°C ازطریق تکان دادن شدید نمونه در یک ظرف نیمه پر و یا هوادهی آن با هوای پاک به حد اشباع رساند.

هـ- تنظیم دمای نمونه: پیش از رقیق‌سازی دمای نمونه‌ها باید به ۱±۲۰ °C برسد.

ی- بازدارنده نیتریفیکاسیون: اگر نیاز به استفاده از مواد بازدارنده باشد بیش از بستن در ظرف ۳ میلی‌گرم ۲- کلرو-۶- تری‌کلرومتیل پیریدین TCMP به هر یک از بطری‌های ۳۰۰ میلی‌لیتری اضافه می‌شود. به جای این کار می‌توان مقدار مناسبی از بازدارنده را به آب رقیق‌سازی افزوده تا غلظت نهایی آن ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر شود (نکته: TCMP خالص ممکن است به‌آهستگی حل شده و یا برسطح نمونه شناور به‌ماند. بعضی انواع تجارتی آسان‌تر حل می‌شوند ولی ۱۰۰٪ خالص نیستند. درصورت استفاده از انواع تجارتی، مقدارمصرفی را با توجه به

درصد خلوص محاسبه کنید). نمونه‌هایی که می‌توانند نیاز بـه افـزایش بازدارنـده داشـته باشـند شـامل پسـاب خروجی از تصفیه بیولوژیکی و یا نمونه‌های بارورشده با این پساب‌ها و نیز آب رودخانه‌ها می‌باشند. هر چند کـه انواع دیگری از نمونه‌ها نیز ممکن است نیاز بـه بازدارنـده پیـدا کننـد. در صـورت اسـتفاده از بازدارنـده ازت در گزارش نتایج به آن اشاره کنید.

۳-۲-۴-۶- روش‌های رقیق‌سازی

نمونه‌های رقیق شده‌ای که پس ار ۵ روز DO باقی‌مانده آن حداقل ۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر و حداقل مصـرف DO، ۰/۲ میلی‌گرم بر لیتر باشند بهترین میزان رقیق‌سازی و قابل اطمینان‌ترین نتایج را نشان می‌دهند. برای نمونه‌های خاصی که این مقدار DO قابل قبول را نداشته باشند ۵ نمونه پیشنهاد می‌گردد تا زمانی‌که حجم‌های کوچک‌تر رقت در حـداقل دو بطری بتواند حداقل کاهش مصرف DO در محدوده مورد نظـر را تـامین نمایـد. یـک‌روش آزمـایش سـریع ماننـد COD می‌تواند هم‌بستگی تقریبی با BOD داشته و به‌عنوان راهنما در انتخاب ضریب رقیق‌سازی بـه‌کارگرفتـه شـود. درصـورت عدم آگاهی از میزان رقیق‌سازی از ارقام زیر برای ضریب رقت استفاده کنید. ۰/۰ تا ۱/۰٪ برای فاضلاب‌های صنعتی قوی ۱ تا ۵٪ برای فاضلاب‌های خام و ته‌نشین شده، ۵ تا ۲۵ درصد برای پساب خروجی از تصفیه بیولـوژیکی و ۲۵ تـا ۱۰۰٪ برای آب رودخانه آلوده است. رقیق‌سازی را یا ابتدا در استوانه مدرج یا در بالن ژوژه انجام داده و سپس به شیشـه BOD انتقال دهید و یا این‌که مستقیما در ظرف BOD نمونه را رقیق کنید. تعداد بطری‌های مورد نیاز برای هر رقت تـابع روش اندازه‌گیری DO و احتمال تکرار آنها است.زمانی که برای رقیق‌سازی از استوانه مدرج یا بالن ژوژه اسـتفاده مـی‌شـود و یـا هنگامی که نیاز به ماده بارورساز است، بارورساز را یا مستقیما به آب رقیق‌سازی بیفزایید و یا پیش از رقیـق‌سـازی بـه هـر استوانه اضافه کنید. بارورسازی مجزای نمونه‌ها در استوانه مدرج از خطای ناشی از کاهش نسبت ماده بارورساز بـه حجـم نمونه که در اثر رقیق‌سازی بعدی ممکن است به وجود آید پیشگیری می‌کند. درصورتی‌که رقیق‌سازی مستقیما در بطـری BOD انجام شود و بارورسازی نیز ضروری باشد ماده بارورساز را می‌توان مستقیما به آب رقیـق‌سـازی و یـا شیشـه BOD افزود. زمانی که بیش‌تر از ۶۷٪ حجم بطری پس از رقت پر شود مواد مغذی در این نمونه رقیق شـده کـم شـده و باعـث کاهش فعالیت بیولوژیکی می‌گردد. در این نمونه‌ها مواد مغذی، مواد معدنی و محلول‌های بافر را در بطری‌هـای BOD بـه صورت ۱ میلی‌لیتر برای یک لیتر یا ۰/۳۳ میلی‌لیتر برای بطری ۳۰۰ میلی‌لیتری وارد نمایید. مـی‌توانیـد از محلـول‌هـای آماده تجارتی که برای بطری‌هایی با حجم‌های مناسب در نظرگرفته شده‌اند استفاده نمایید.

الف- رقیق‌سازی در استوانه‌های مدرج: چنان‌چه از روش اصلاح با آزید جهت تعیین DO استفاده می‌شود با دقـت آب رقیق‌سازی که در صورت لزوم بارور شده است را در یک استوانه ۱ تا ۲ لیتری سیفون کنیـد. اسـتوانه را بـدون این‌که هوا وارد آن شود تا نیمه پر کرده و مقدار دلخواه از نمونه کاملا مخلوط شده را به آن بیفزایید و سپس بـا آب رقیق‌سازی استوانه را به حجم برسانید و با یک میله بلند هم‌زن مخلوط کنید. دقت نمایید کـه هـوا وارد آن نشود. محلول مخلوط شده را در دو بطری <BOD سیفون کنید. در یکی از بطری‌ها DO اولیه را اندازه بگیریـد.

درب بطری دوم را محکم گذاشته آب‌بندی کنید و به مدت ۵ روز در انکوباتور ۲۰°C قرار دهید. اگر از روش الکترود حساس اکسیژن جهت تعیین DO استفاده می‌شود محلول مخلوط شده داخل استوانه را در یک بطری BOD سیفون کرده DO اولیه آن را تعیین کنید. سپس همین بطری را از بقیه محلول پر نموده و محکم ببندید و پس از آب‌بندی به مدت ۵ روز در انکوباتور ۲۰°C قرار دهید. الکترودها را پس از استفاده بشویید تا موجب آلودگی نمونه‌های بعدی نشود.

ب- رقیق‌سازی مستقیم در بطری‌های BOD: به کمک یک پی‌پت حجمی دهانه گشاد مقدار مناسبی از نمونه را به هر بطری BOD که حجم آن مشخص باشد بیفزایید. حجم‌ها ی معینی از ماده بارورساز را نیز به هر ظرف و یا به آب رقیق‌سازی اضافه کنید. بطری‌ها را با آب رقیق‌سازی که در صورت نیاز بارورشده باشد کاملا پرکنید، به طوری که با بستن درب آن‌ها همه هوااز ظرف خارج شود و حبابی در آن باقی نماند. برای میزان رقت بیش از ۱ به ۱۰۰ ابتدا یک رقیق‌سازی مقدماتی در استوانه مدرج انجام داده و سپس مرحله نهایی رقیق‌سازی را در بطری ادامه دهید. زمانی که از روش حجم سنجی یدومتری جهت اندازه‌گیری DO استفاده می‌کنید برای هر میزان رقت دو نمونه تهیه کنید DO نهایی را در دیگری تعیین نمایید. در صورت به کارگرفتن روش الکترود حساس اکسیژن جهت تعیین DO همانند آنچه در مرحله قبل توضیح داده شده عمل کنید. از اصلاح گر آزیدی روش تیتراسیون یا روش الکترود غشایی برای اندازه‌گیری DO اولیه تمام محلول‌های رقیق شده آب رقیق‌سازی شاهد و محلول‌های باروری استفاده نمایید اگر از الکترود غشایی برای اندازه‌گیری DO اولیه استفاده می‌کنید اصلاح آزیدی روش تیتراسیون برای کالیبره کردن الکترود DO پیشنهاد می‌گردد.

۳-۲-۴-۷- اندازه‌گیری DO اولیه

اگر نمونه حاوی ترکیباتی باشد که به سرعت با اکسیژن واکنش دهند بهتر است DO را بلافاصله پس از پر کردن بطری BOD با نمونه رقیق شده تعیین کنید. اگر سرعت مصرف اکسیژن اولیه زیاد نیست زمان بین رقیق‌سازی نمونه و اندازه‌گیری DO اهمیت چندانی ندارد ولی بهتر است از ۳۰ دقیقه بیش‌تر نشود.

۳-۲-۴-۸- شاهد آب رقیق‌سازی

حجم یکسانی از آب رقیق‌سازی را به عنوان شاهد و برای کنترل کیفیت آب رقیق‌سازی بارورنشده و پاک بودن بطری‌های BOD در آزمایشگاه بگنجانید. هر بار به همراه یک گروه از نمونه‌ها یک شیشه حاوی آب رقیق‌سازی بارورنشده را نیز در انکوباتور قراردهید و DO اولیه و نهایی آن را مطابق مراحل ۳-۲-۴-۷ و ۳-۲-۴-۱۰ اندازه بگیرید. DO مصرفی در این شاهد نباید از ۰/۲ میلی‌گرم بر لیتر و ترجیحا ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر بیش‌تر نشود. چنانچه اکسیژن مصرفی بیش‌تر از این مقدار گردید منبع آلودگی را حذف کرده یا یک منبع دیگر جهت آب رقیق‌سازی انتخاب نمایید.

۳-۲-۴-۹- نگهداری در انکوباتور

بطری‌های BOD حاوی نمونه‌های رقیق شده، محلول کنترل بارورساز، شاهدهای آب رقیق‌سازی و محلول‌های گلوکز- گلوتامیک اسید را پس از آب‌بندی به مدت ۵ روز در انکوباتور در دمای $۲۰ \pm ۱°C$ قرار دهید.

۳-۲-۴-۱۰- اندازه‌گیری DO نهایی

پس از ۵ روز میزان DO را به همان روش مرحله ۳-۲-۴-۷ در تمام بطری‌های نمونه، شاهد و ... تعیین کنید.

۳-۳- محاسبه و گزارش داده‌ها

برای هرآزمایش، برای هربطری که دارای حداقل DO کاهشی ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر و حداقل DO باقی‌مانده ۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر باشد محاسبه BOD از طریق زیر می‌باشد:

اگر آب رقیق‌سازی بارورنشده باشد:

$$BOD_5, mg/l = \frac{D_1 - D_2}{P}$$

و زمانی که بارورشده باشد:

$$BOD_5, mg/l = \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2)f}{P}$$

$DO = D_1$ نمونه رقیق شده فورا پس از آماده‌سازی (میلی‌گرم بر لیتر)

$DO = D_2$ نمونه رقیق شده پس از ۵ روز در انکوباتور در $۲۰°C$ (میلی‌گرم بر لیتر)

$P =$ ضریب رقیق‌سازی حجمی به‌صورت اعشاری

$DO = B_1$ محلول کنترل بارورساز پیش از قرارگرفتن درانکوباتور (میلی‌گرم بر لیتر)

$DO = B_2$ محلول کنترل بارورساز پس از ۵ روز (میلی‌گرم بر لیتر)

$f =$ نسبت ماده بارورساز در نمونه رقیق شده به بارورساز در محلول کنترل

$$f = \frac{\text{٪ بارورساز در نمونه رقیق}}{\text{٪ بارورساز در کنترل}}$$

اگر ماده بارورساز مستقیما در شیشه نمونه یا محلول کنترل ریخته شده باشد:

$$f = \frac{\text{حجم بارورساز در نمونه رقیق}}{\text{حجم بارورساز در کنترل}}$$

چنان‌چه درروش از محلول بازدارنده نیتریفیکاسیون استفاده شده باشد نتایج را به‌صورت $C - BOD_5$ گزارش کنید. اگر بیش از یک نمونه رقیق شده در دامنه میزان قابل قبول DO (حداقل ۱ میلی‌گرم بر لیتر از DO باقی‌مانده حداقل ۲

میلی‌گرم بر لیتر از DO مصرف شده) واقع شد و آثاری از سمیت یا مورد غیرعادی درنمونه‌ها ی با غلظت بالاتر مشاهده نگشت از نتایج به دست آمده در محدوده قابل قبول میانگین بگیرید.

در این محاسبات نیازی نیست نتایج را با استفاده از نتایج شاهد آب رقیق‌سازی تصحیح نمایید، زیرا زمانی که کیفیت آب رقیق‌سازی با معیارهای اشاره شده سازگار است کم کردن اثر آن لزومی ندارد. چنانچه کیفیت آب رقیق‌سازی قابل قبول نباشد، تصحیح مناسب بسیار مشکلد بوده و نتایج سوال برانگیزند.

۳-۴- دقت و صحت

هیچ روش اندازه‌گیری جهت میزان خطا یا سوگیری روش BOD وجود ندارد. استفاده از محلول گلوکز – اسیدگلوتامیک که پیش از این به آن اشاره شد شاید راهی برای ارزیابی کیفیت آب رقیق‌سازی، اثر ماده بارورساز و روش آزمایش باشد. در تعدادی پژوهش بین آزمایشگاهی که از ۲ تا ۱۱۲ آزمایشگاه را شامل می‌شد BOD_5 برای نمونه‌ها ی ساخته شده حاوی مخلوط ۱ به ۱ گلوکز و اسیدگلوتامیک که دارای غلظتی از ۳/۳ میلی‌گرم بر لیتر تا ۲۳۱ میلی‌گرم بر لیتر بودند تعیین گردید. معادلات رگرسیون برای میانگین ($\bar{X}$) و انحراف معیار($\bar{S}$) در این مطالعات به صورت زیر حاصل شد:

$\bar{X}$ = ۰/۶۵۸ (غلظت نمونه (میلی‌گرم بر لیتر)) + ۰/۲۸۰ میلی‌گرم بر لیتر

$\bar{S}$ = ۰/۱۰۰ (غلظت نمونه (میلی‌گرم بر لیتر)) + ۰/۵۴۷ میلی‌گرم بر لیتر

به این ترتیب برای نمونه‌های حاوی مخلوطی از استاندارد اولیه با غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر میانگین BOD ۵ روزه برابر ۱۹۸ میلی‌گرم بر لیتر انحراف معیار آن ۳۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد.

۳-۴-۱- معیارهای کنترل

از آن‌جایی که آزمایش BOD تحت تاثیر عوامل گوناگونی قرار دارد و نتایج آن می‌تواند بسیار متغیر باشد. یک انحراف معیار که توسط آزمون بین دانشگاهی تعیین شده است به عنوان کنترل کار هر آزمایشگاه پیشنهاد می‌شود. به‌جای این کار هر آزمایشگاه می‌تواند معیارهای کنترل خود را به کمک حداقل ۲۵ نمونه گلوکز- اسید گلوتامیک که نتایج آزمایش آن‌ها طی چند هفته یا چند ماه گردآوری شده باشد، میانگین و انحراف معیار کار را محاسبه کرده و معیارهای کنترل را تهیه و تدوین نمود.

۳-۴-۲- دامنه کاربرد و حد اندازه‌گیری روش

دامنه کاربرد روش تفاوت بین حداکثر DO اولیه (۷ تا ۹ میلی‌گرم بر لیتر) و حداقل DO باقی‌مانده یعنی ۱ میلی‌گرم بر لیتر با در نظر گرفتن ضریب رقت می‌باشد. حد پایینی قابل اندازه‌گیری روش ۲ میلی‌گرم بر لیتر پیشنهاد شده که براساس حداقل کاهش DO یعنی ۲ میلی‌گرم بر لیتر تعیین گردیده است.

منابع و مراجع

1- 22st Edition STANDARD METHODS for the examination of water &wastewater2010
۲- دستورالعمل آزمایشگاهی آب و فاضلاب جلد ۲ آبان ۱۳۷۴

خواننده گرامی

امور نظام فنی و اجرایی سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور، با گذشت بیش از سی سال فعالیت تحقیقاتی و مطالعاتی خود، افزون بر پانصد عنوان نشریه تخصصی - فنی، در قالب آیین‌نامه، ضابطه، معیار، دستورالعمل، مشخصات فنی عمومی و مقاله، به‌صورت 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 نشریات منتشر شده در سال‌های اخیر در سایت اینترنتی **nezamfanni.ir** قابل دستیابی می‌باشد.

Standard Analytical Procedures for Water Oxygen in Aqueous Samples [ ]

Authors & Contributors Committee:

Maryam Ahmadi	Khouzestan Water and Power Co.	M.Sc. in Analytical Chemistry
Zahra Izedpanah	Freelance Expert.	M.Sc. in Irrigation and Reclamation Engineering
Rahmatali Baratali	Freelance Expert	B.Sc. in Geology Engineering
Mashalla Tabe Jamaat	Ministry of Energy	B.Sc. in Civil Engineering
Nader Hosseini Zare	Khouzestan Water and Power Co	Ph.D. in Geochemistry
Aliakbar Alavi	Freelance Expert	M.Sc. in Chemistry and Health Engineering
Fatemeh Foroughizade	Freelance Expert	B.Sc. in Geology Engineering
Shahram Karimi	Freelance Expert	B.Sc. in Geology Engineering
Bijan Mehrsa	Freelance Expert	M.Sc. in Groundwater Engineering
Mehdi Hashemi	Freelance Expert	B.Sc. in Geology Engineering

Confirmation Committee:

Bahram Saghafian	Islamic Azad University, Science and Research Branch	Ph.D. in Civil Engineering (Water Resources)
Fazlali Jafarian	Freelance Expert	B.Sc. in Geology Engineering
Abbasgholi Jahani	Behan Sad Consulting Engineering Co.	M.Sc. in Hydrology Engineering
Peyman Daneshkar Arasteh	Imam Khomeini International University of Ghazvin	Ph.D. in Irrigation Engineering
Reza Raei Ezzabadi	Iran water resources management co.	M.Sc. in Groundwater Engineering
Fatemeh Ghobadi HamzeKhani	Ministry of Energy	M.Sc. in Civil Engineering

Steering Committee:

Alireza Toutounchi	Deputy of Technical Affairs Department
Farzaneh Agha Ramezanali	Head of Water & Agriculture Group, Technical Affairs Department
Seyyed Vahidedin Rezvani	Expert in Irrigation & Drainage Engineering, Technical Affairs Department

Abstract

Analysis for organic matter in water and wastewater can be classified into two general types of measurements: those that quantify an aggregate amount of organic matter comprising organic constituents with a common characteristic and those that quantify individual organic compounds (pesticides, herbicides trihalomethan, …)

The former, described have been grouped into four categories: oxygen - demanding substances, organically bound elements, classes of compound, and formation potentials. methods for total organic carbon and chemical oxygen demand are used to assess the amount of organic present. Gross fraction of the organic matter can be identified analytically, as in the measurment of BOD,which is an index of the biodegeradable organics present, oil and grease, which represents material extractable from a sample by a nonpolar solvent, or dissolved organic halid (DOX), which measures organically bound halogens. Trihalomethane formation potential is an aggregate measure of the total concentration of trihalomethanes formed upon chlorination of a water sample.

Analysis of organics are made to assess the concentration and general composition of organic matter in raw water supplies, wastewater, treated effluents, and receiving waters; and to determine the efficiency of treatment processes.

Islamic Republic of Iran
Management and Planning Organization

Standard Analytical Procedures for Water Oxygen in Aqueous Samples

(Dissolved Oxygen, Biochemical Oxygen Demand and Chemical Oxygen Demand)

No .

Office of Deputy for Technical and Infrastructure Development Affairs
Department of Technical Affairs

nezamfanni.ir

Ministry of Energy
Bureau of Technical, Engineering, Social and Environmental standards of water and waste water

http://seso.moe.gov.ir

2015

این ضابطه

با عنوان «دستورالعمل آزمایش‌های اکسیژن محلول (DO)، اکسیژن مورد نیاز بیوشیمایی (BOD) و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)» به اهمیت حیاتی اکسیژن و توزیع فراوانی آن در کره زمین می‌پردازد. همچنین روش‌های شیمیایی و دستگاهی اندازه‌گیری اکسیژن محلول آب، اکسیژن مصرفی، BOD_5، COD، ازن و انتقال اکسیژن بیان گردیده است.