

# ۱- دستورالعمل تعیین اسیدیته و

## قلیابیت آب

# ۲- دستورالعمل تعیین نیتروژن آب

نشریه شماره ۲۶۶

وزارت نیرو  
سازمان مدیریت منابع آب  
دفتر استاندارد مهندسی آب

سازمان مدیریت و برنامه ریزی کشور  
معاونت امور فنی  
دفتر تدوین ضوابط و معیارهای فنی

# ۱ - دستورالعمل تعیین اسیدیته و قلیائیت آب

## ۲ - دستورالعمل تعیین نیتروژن آب

نشریه شماره ۲۶۶

وزارت نیرو  
سازمان مدیریت منابع آب ایران  
دفتر استاندارد مهندسی آب

سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور  
معاونت امور فنی  
دفتر تدوین ضوابط و معیارهای فنی

## فهرستبرگه

سازمان مدیریت و برنامه ریزی کشور. دفتر تدوین ضوابط و معیارهای فنی  
۱- دستورالعمل تعیین اسیدیته و قلیائیت آب ۲- دستورالعمل تعیین نیتروژن آب/  
معاونت امور فنی، دفتر تدوین ضوابط و معیارهای فنی؛ وزارت نیرو، سازمان مدیریت  
منابع آب ایران، دفتر استاندارد مهندسی آب. - تهران: سازمان مدیریت و برنامه ریزی  
کشور، معاونت امور پشتیبانی، مرکز مدارک علمی و انتشارات، ۱۳۸۲.

۶۱ ص.: جدول. - (سازمان مدیریت و برنامه ریزی کشور. دفتر تدوین  
ضوابط و معیارهای فنی؛ نشریه شماره ۲۶۶) انتشارات سازمان مدیریت و  
برنامه ریزی کشور؛ ۸۲/۰۰/۲۸)

ISBN 964-425-426-0

مربوط به بخشنامه شماره ۱۰۱/۲۵۹۳۰ مورخ ۱۳۸۲/۲/۲۰

۱. آب - کیفیت - اندازه گیری - دستنامه ها. ۲. آب - شیمی - دستنامه ها. ۳.  
آب - تجزیه و آزمایش - دستنامه ها. الف. سازمان مدیریت منابع آب ایران، دفتر  
استاندارد مهندسی آب. ب. سازمان مدیریت و برنامه ریزی کشور. مرکز مدارک  
علمی و انتشارات. ج. عنوان. د. فروست.

۱۳۸۲ ش. ۲۶۶ س. ۲۴/۳۶۸ TA

ISBN 964-425-426-0

شابک ۹۶۴-۴۲۵-۴۲۶-۰

۱- دستورالعمل تعیین اسیدیته و قلیائیت آب ۲- دستورالعمل تعیین نیتروژن آب  
تهیه کننده: معاونت امور فنی، دفتر تدوین ضوابط و معیارهای فنی  
ناشر: سازمان مدیریت و برنامه ریزی کشور. معاونت امور پشتیبانی. مرکز مدارک علمی و انتشارات  
چاپ اول: ۱۰۰۰ نسخه، ۱۳۸۲  
قیمت: ۷۵۰۰ ریال  
لیتوگرافی: قاسملو  
چاپ و صحافی: چاپ زحل  
همه حقوق برای ناشر محفوظ است.



بسمه تعالی

ریاست جمهوری  
سازمان مدیریت و برنامه ریزی کشور  
دفتر رئیس سازمان

شماره : ۱۰۱/۲۵۹۲۲	بخشنامه به دستگاه‌های اجرایی ، مهندسان مشاور و پیمانکاران
تاریخ : ۱۳۸۲/۲/۲۰	
موضوع : برپایی آزمایشگاه آب	
<p>به استناد آیین‌نامه استانداردهای اجرایی طرح‌های عمرانی ، موضوع ماده ۲۳ قانون برنامه و بودجه و در چهارچوب نظام فنی و اجرایی طرح‌های عمرانی کشور (مصوبه شماره ۲۴۵۲۵/ت/۱۴۸۹۸هـ ، مورخ ۱۳۷۵/۴/۴ هیأت محترم وزیران) به پیوست نشریه شماره ۲۶۵ دفتر تدوین ضوابط و معیارهای فنی این سازمان ، با عنوان «<b>برپایی آزمایشگاه آب</b>» از نوع گروه سوم ، ابلاغ می‌گردد .</p> <p>دستگاه‌های اجرایی ، مهندسان مشاور ، پیمانکاران و عوامل دیگر می‌توانند از این نشریه به عنوان راهنما استفاده نمایند و در صورتی که روش‌ها ، دستورالعمل‌ها و راهنماهای بهتری در اختیار داشته باشند ، رعایت مفاد این نشریه الزامی نیست .</p> <p>شایان ذکر است که عوامل یاد شده باید نسخه‌ای از دستورالعمل‌ها ، روش‌ها یا راهنمایی‌های جایگزین را برای دفتر تدوین ضوابط و معیارهای فنی این سازمان ، ارسال دارند .</p>	
<p>من ا... التوفیق محمد ستاری فر معاون رئیس جمهوری و رئیس سازمان</p>	

## پیشگفتار

استفاده از ضوابط، معیارها و استانداردها در مراحل تهیه (مطالعات امکان سنجی) مطالعه و طراحی، اجرا، بهره‌برداری و نگهداری طرح‌های عمرانی بلحاظ توجیه فنی و اقتصادی طرح‌ها، کیفیت طراحی و اجرا (عمر مفید) و هزینه‌های نگهداری و بهره‌برداری از اهمیتی ویژه برخوردار می‌باشد.

نظام فنی و اجرایی طرح‌های عمرانی کشور (مصوبه مورخ ۱۳۷۵/۴/۴ هیأت محترم وزیران) بکارگیری معیارها، استانداردها و ضوابط فنی در مراحل تهیه و اجرای طرح و نیز توجه لازم به هزینه‌های نگهداری و بهره‌برداری در قیمت تمام‌شده طرح‌ها را مورد تأکید جدی قرار داده است. با توجه به مراتب یاد شده و شرایط اقلیمی و محدودیت منابع آب در ایران، امور آب وزارت نیرو (طرح تهیه استانداردهای مهندسی آب کشور) با همکاری معاونت امور فنی سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور (دفتر امور فنی و تدوین معیارها) براساس ماده ۲۳ قانون برنامه و بودجه اقدام به تهیه استانداردهای مهندسی آب نموده است.

استانداردهای مهندسی آب با در نظر داشتن موارد زیر تهیه و تدوین شده است:

- استفاده از تخصصها و تجربه‌های کارشناسان و صاحب‌نظران شاغل در بخش عمومی و خصوصی
- استفاده از منابع و مآخذ معتبر و استانداردهای بین‌المللی
- بهره‌گیری از تجارب دستگاههای اجرایی، سازمانها، نهادها، واحدهای صنعتی، واحدهای مطالعه، طراحی و ساخت
- پرهیز از دوباره‌کاریها و اتلاف منابع مالی و غیرمالی کشور
- توجه به اصول و موازین مورد عمل مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران و سایر مؤسسات تهیه‌کننده استاندارد

ضمن تشکر از کارشناسان محترم برای بررسی و اظهار نظر در مورد این استاندارد، امید است مجریان و دست‌اندرکاران بخش آب، با بکارگیری استانداردهای یاد شده، برای پیشرفت و خودکفایی این بخش از فعالیتهای کشور تلاش نموده و صاحب‌نظران و متخصصان نیز با اظهار نظرهای سازنده در تکامل این استانداردها مشارکت کنند.

معاون امور فنی

بهار ۱۳۸۲

## ترکیب اعضای کمیته

ترکیب اعضای کمیته فنی شماره ۱۲ گروه کیفیت که در تهیه و تدوین این استاندارد مشارکت داشته‌اند به

شرح زیر هستند:

خانم زهرا ایزدپناه	فوق لیسانس مهندسی آبیاری و آبادانی
آقای رحمتعلی براتعلی	لیسانس مهندسی زمین‌شناسی و آبشناسی
آقای ماشاله تابع جماعت	لیسانس مهندسی عمران - آب
آقای علی اکبر علوی	فوق لیسانس شیمی و مهندسی بهداشت
خانم فاطمه فروغی زاده	لیسانس مهندسی زمین‌شناسی و آبشناسی
آقای شهرام کریمی	لیسانس مهندسی زمین‌شناسی و آبشناسی
آقای بیژن مهرسا	فوق لیسانس مهندسی آبهای زیرزمینی
آقای مهدی هاشمی	لیسانس مهندسی زمین‌شناسی و آبشناسی

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	۱- اسیدپته
۱	۱-۱ مقدمه
۲	۲-۱ روش حجم سنجی
۴	۱-۲-۱ روش اندازه گیری اسیدپته متیل اورانژ
۴	۲-۲-۱ روش اندازه گیری اسیدپته فنل فتالین در نقطه جوش
۵	۳-۱ تعیین ظرفیت باز مصرفی
۵	۴-۱ محاسبه ظرفیت باز مصرفی
۶	۵-۱ معرفیها
۶	۱-۵-۱ تهیه محلول سدیم هایدروکساید یک نرمال
۶	۲-۵-۱ محلول استاندارد سدیم هایدروکساید ۰/۰۲ نرمال
۶	۳-۵-۱ شناساگر فنل فتالین
۶	۴-۵-۱ شناساگر مخلوط : قرمزمتیل - سبز برم کروزول
۷	۵-۵-۱ شناساگر متیل اورانژ
۷	۶-۱ عوامل مزاحم و عملیات پیش آزمایشی
۷	۷-۱ لوازم و وسایل
۸	۲- قلیابیت
۸	۱-۲ مقدمه
۹	۲-۲ روش حجم سنجی
۱۰	۳-۲ ظرفیت اسید مصرفی توسط شناساگرها
۱۰	۴-۲ روش اندازه گیری قلیابیت
۱۱	۵-۲ محاسبه قلیابیت
۱۱	۶-۲ روش اندازه گیری مقدار ظرفیت مصرف اسید
۱۲	۷-۲ محاسبه مقدار ظرفیت مصرف اسید
۱۲	۸-۲ معرفیها
۱۲	۱-۸-۲ محلول استاندارد سولفوریک اسید یا کلریدریک اسید
۱۲	۲-۸-۲ شناساگر متیل اورانژ

## فہرست مطالب

صفحہ	عنوان
۱۳	۲-۸-۳ شناساگر فنل فتالین
۱۳	۲-۹ گزارش نتائج تعیین مقدار قلیائیت فنل فتالین و متیل اورائٹز
۱۴	۲-۱۰ وسایل و ابزار مورد نیاز
۱۵	۳- فہرست منابع و ماخذ



## ۱- اسیدیته<sup>۱</sup>

## ظرفیت مصرف باز<sup>۲</sup>

### ۱-۱ مقدمه

اسیدیته، یکی از مشخصه‌های اختصاصی مهم آبهای طبیعی و آلوده بشمار می‌رود. ایرانی‌ها از گذشته‌های دور با اینگونه آبها که بدانها "آبهای ترش" می‌گفتند آشنا بوده و از اثرات آن اطلاع داشتند. اسیدیته در تعادل ترکیبات کربنی، دارای مسیر مطالعاتی معینی در چرخه آبی میباشد. سیستم‌هایی که دارای چنین خواصی هستند "سیستمهای بافر شده"<sup>۳</sup> نامیده می‌شوند.

واژه اسیدیته در سال ۱۹۶۴ توسط انجمن آزمون و مواد آمریکا<sup>۴</sup> (ASTM) با تعریف "مقدار ظرفیت واکنش در خنثی سازی یک باز قوی" برای آب بکار گرفته شد.

تعیین اسیدیته، با حجم سنجی آب با یک واکنش‌گر قوی مانند سدیم هیدروکساید و شناساگرهای فنل فتالین و متیل اورانژ انجام می‌پذیرد. یون هیدروژن نقش مهمی در اسیدیته داشته و با pH ارزیابی می‌گردد. کربن دی اکساید محلول به اسیدیته آب شدت می‌بخشد. یونهای فلزاتی مانند آهن و آلومینیم به شکل هیدروکساید با حلالیت کم و واکنش کند سبب ایجاد اسیدیته میشود.

تعیین اسیدیته را می‌توان بعنوان شاخصی برای آلودگی آب بکار برده و رفتار آب را در فرایندهای تصفیه کنترل نمود. با افزایش اسیدیته آب خوردگی آن زیاد می‌شود.

مقدار عددی این متغیر را می‌توان بر حسب میلی‌گرم بر لیتر کلسیم کربنات، میلی‌گرم بر لیتر هایدروکلریک اسید (اسیدکلریدریک) و سولفوریک اسید گزارش کرد. مقدار یون هیدروژن اسیدیته بر حسب میلی‌اکی‌والان‌گرم بر لیتر، برابر  $\frac{1}{50}$  میلی‌گرم بر لیتر اسیدیته بر حسب کلسیم کربنات می‌باشد که معادل میلی‌گرم بر لیتر یون هیدروژن است ولی نمی‌توان آن را در محاسبه توازن کاتیونی و آنیونی وارد نمود. نقطه نهائی حجم سنجی اسیدیته (pH ۸/۳) استاندارد است که "اسیدیته کل" و یا اسیدیته فنل فتالین نامیده میشود. این اسیدیته مربوط به عملکرد کربنیک اسید است. اسیدیته با شناساگر متیل اورانژ تا نزدیکی (pH ۴/۰) بنام "اسیدیته مواد معدنی آزاد" گزارش می‌شود.

1 - Acidity

2 - Base Consuming Capacity

3 - Buffered system

4 American Society for Testing and Materials

اسیدیته، بطور طبیعی در اثر انحلال گازهای آتشفشانی در گازهای متصاعد شده در مناطق زمین‌گرمایی<sup>۱</sup> و یا فعالیتهای انسانی ایجاد می‌شود. یکی از عوامل مهم در کاهش اسیدیته، اکسایش مواد معدنی گوگردی و رهاسازی یون هیدروژن است. اساساً جذب یون هیدروژن در نواحی سطحی زمین باعث تبدیل کربنیک اسید به بیکربنات می‌شود. ولی در آبهای اسیدی سیلیسیک اسید که محصول آن سیلیس است و نیز اسیدهای آلی فعالیت زیادی ندارند و اسیدیته در اثر وجود یا ورود اسیدهای معدنی در آب حاصل می‌شود. آبهای که دارای (pH ۳/۰) یا کمتر است ممکنست حاوی مقدار زیادی سولفوریک اسید تفکیک شده<sup>۲</sup> به شکل یون  $\text{H SO}_4^-$  باشند.  $\text{HF}^\circ$  تفکیک نشده<sup>۳</sup> به ندرت در آبهای اسیدی وجود دارد.

در سالهای اخیر، در پاره‌ای از نقاط گیتی برف و باران‌هایی با pH's ۴/۰ باریده است. این باران‌های اسیدی، روانابها و برکه‌های اسیدی ایجاد نموده و با آبشویی خاکها و سازندهای سطحی باعث اختلالاتی در حاصلخیزی و باروری بیولوژیکی خاک شده است.

زهکشیهای بسیاری از معادن ذغال سنگ، دارای آب با pH's ۱/۰ است که اسیدیته آنها بسیار زیاد می‌باشد. در اندازه‌گیری اسیدیته آب عواملی مانند رنگ آب، مناطق فنلیک، مولکول‌های بزرگ آب با کربوکسیل‌های فعال دخالت سوء دارند.

اسیدیته، در ارزیابی‌های کیفی منابع آب، طراحی مهندسی در صنعت، فاضلابها و سیستم‌های تصفیه آبها اهمیت بسیار زیادی دارد لذا آزمایش روزانه آن ضروری بوده و باید در برنامه‌ریزی و محاسبات منظور گردد. دستورالعمل استاندارد تعیین اسیدیته و قلیانیت، با توجه به کاربرد کمترین وسایل و مواد شیمیائی، تهیه و تدارک آنها، ارزیابی و دستیابی به نتایج موردنظر در زمانی کوتاه ارایه شده که دارای صحت، دقت و حساسیت بسیار بالائی می‌باشد.

نامگذاری ترکیبات معدنی و آلی در این نشریه براساس قواعد مصوب آیوپاک می‌باشد.

## ۲-۱ روش حجم‌سنجی<sup>۴</sup>

اسیدیته نشان‌دهنده میزان یونهای هیدروژن موجود در آب است که قدرت خنثی‌سازی بازها را تعیین می‌نماید. این یونها موجب خاصیت خوردگی آب می‌گردد. آبهای طبیعی معمولاً دارای اسیدیته بسیار کم بوده و در صورتی که سباب اسیدهای صنعتی در آب وارد شوند اسیدیته آب افزایش می‌یابد.

1 - Geothermal

2 - Dissociated Sulfuric Acid

3 - Undissociated Hydrofluoric Acid

4 - Titration Method

اسیدیته آنها در اثر وجود کربن دی‌اکساید محلول، تانیک اسید، اسیدهای معدنی، نمکهای حاصل از ترکیب اسیدهای قوی و بازهای ضعیف و در عین حال نمکهای آهن و آلومینیم که مبنای صنعتی دارند، حاصل میگردد. اندازه گیری اسیدیته در دو مرحله انجام می پذیرد:

- اسیدیته متیل اورانژ یا اسیدیته آزاد که این اسیدیته مربوط به اسیدهای قوی نظیر هایدروکلریک اسید و سولفوریک اسید می باشد.
- اسیدیته فنل فتالین یا اسیدیته کل که مربوط به اسیدیته متیل اورانژ بعلاوه اسیدهای ضعیفی نظیر کربن دی‌اکساید و اسیدهای آلی می باشد.

این دو مرحله از اندازه گیری اسیدیته را می توان به طور مجزا از هم انجام داد. همچنین لازم است نتیجه آزمایش با ذکر شناساگر<sup>۱</sup> مربوطه گزارش گردد.

بین گاز کربنیک آزاد، با کربناتها و بی کربناتها در آبهای طبیعی، تعادلی به نام تعادل کربنیک برقرار می باشد که خاصیت ناشی از املاح کربنیک اسید، تعادل مزبور را به هم می زند. گاز کربنیک آزاد در اثر جوشاندن از نمونه آب خارج می شود. بنابر این خشتی کردن چنین محلولی با یک محلول قلیائی تا حدی که خاصیت قلیائی کربناتها در محیط ظاهر شود منجر به اندازه گیری اسیدیته آزاد خواهد شد و شناساگر فنل فتالین برای تشخیص نقطه پایان (pH ۸/۳) انتخاب شده است. نظر به اینکه تبدیل گاز کربنیک به بی کربناتها در pH بین ۴ و ۵ صورت می گیرد، (استاندارد اسیدیته ۳/۷ تعیین گردیده که رسیدن به این pH به روش الکترومتریکی امکان پذیر می باشد) با استفاده از شناساگر متیل اورانژ یا مخلوط شناساگر قرمز متیل و سبز برم کروزل، اسیدیته آزاد یا اسیدیته متیل اورانژ اندازه گیری خواهد شد. تعیین اسیدیته در نقطه جوش آب فنل فتالین مقدار تقریبی آهک کاربردی برای تصفیه آنها را بدست می دهد. وجود سولفاتهای آهن و آلومینیم در حرارت معمولی در خاتمه فعل و انفعال مؤثر واقع می شود، بدین لحاظ اندازه گیری در حال جوش انجام خواهد گرفت.

ظرفیت مصرف باز آبهای طبیعی به مقدار میلی گرم بر لیتر یا میلی اکی والان بر لیتر محلول سدیم هایدروکساید مصرفی به ازای ۱۰۰۰ میلی لیتر از یک نمونه آب اتلاق می گردد که این پارامتر را می توان متیل اورانژ یا فنل فتالین اندازه گیری و گزارش نمود.

---

1- Indicator

## ۱-۲-۱ روش اندازه گیری اسیدیتته متیل اورانژ

- ۵۰ میلی لیتر از نمونه آب توسط پی پت ژوژه یا استوانه مدرج به آرامی وارد یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری می گردد.
- سه قطره از شناساگر متیل اورانژ یا قرمز متیل - سبز برم کروزل به نمونه آب اضافه نموده و تکان داده و به این ترتیب شناساگر متیل اورانژ به رنگ قرمز پوست پیازی و شناساگر قرمز متیل - سبز برم کروزل به رنگ قرمز ظاهر می شود.
- نمونه حاصل را با محلول استاندارد سدیم هایدروکساید ۰/۰۲ نرمال حجم سنجی نموده و در خاتمه عملیات رنگ شناساگر متیل اورانژ از قرمز پوست پیازی به زرد، و قرمز متیل - سبز برم کروزل از قرمز به خاکستری مایل به آبی تغییر می نماید.
- مقدار میلی لیترهای محلول استاندارد سدیم هایدروکساید ۰/۰۲ نرمال را در عدد ۲۰ ضرب نموده تا نتیجه اسیدیتته متیل اورانژ بر حسب میلی گرم بر لیتر کلسیم کربنات بدست آید.

## ۱-۲-۲ روش اندازه گیری اسیدیتته فنل فتالئین در نقطه جوش

- ۵۰ میلی لیتر از نمونه آب توسط پی پت ژوژه یا استوانه مدرج به آرامی در یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری وارد می گردد.
- چند قطره از محلول شناساگر فنل فتالئین را به نمونه آب اضافه نموده و تکان داده تا با نمونه کاملاً مخلوط شود (محلول در این مرحله بی رنگ می باشد).
- ارلن مایر محتوی نمونه را بر روی اجاق برقی مسطح<sup>۱</sup> یا شعله چراغ قرار داده و محلول به مدت ۲ دقیقه در حالت جوش نگهداشته می شود.
- نمونه را از روی اجاق برقی مسطح یا شعله چراغ برداشته و فوراً آن را با محلول استاندارد سدیم هایدروکساید ۰/۰۲ نرمال حجم سنجی نموده تا رنگ صورتی پایداری ظاهر گردد.
- مقدار میلی لیترهای محلول استاندارد سدیم هایدروکساید ۰/۰۲ نرمال مصرفی را در عدد ۲۰ ضرب نموده تا نتیجه اسیدیتته فنل فتالئین در نقطه جوش بر حسب میلی گرم بر لیتر کلسیم کربنات بدست آید.

در هر حال چنانچه حجمهای نمونه آب به کار برده شده برای حجم نسبی و نیز فاکتور محلول استاندارد مصرفی سدیم هایدروکساید متفاوت باشد می توان از فرمول زیر، اسیدیتته متیل اورانژ و اسیدیتته فنل فتالئین در نقطه جوش را بر حسب میلی گرم بر لیتر کلسیم کربنات محاسبه نمود:

$$\frac{50000 \times \text{حجم محلول سود مصرف شده} \times \text{نرمالیتته محلول استاندارد سدیم هایدروکساید}}{\text{میلی لیتر آب نمونه}} = \text{اسیدیتته } \text{CaCO}_3 \text{ mg/l}$$

1- Hot plate

### ۳-۱ تعیین ظرفیت باز مصرفی

تعیین ظرفیت باز مصرفی توسط شناساگرها به طریق زیر صورت می‌گیرد:

- شناساگر فنل فتالین<sup>۱</sup>: مقدار میلی لیتر مصرفی محلول سدیم هایدروکساید یک مول بر لیتر به ازای ۱۰۰۰ میلی لیتر از آب با استفاده از شناساگر فنل فتالین (در مورد اندازه‌گیریهای الکترومتریک تا دستیابی به pH ۸/۳ تعیین می‌شود).

- شناساگر متیل اورانژ<sup>۲</sup>: مقدار میلی لیتر مصرفی محلول سدیم هایدروکساید یک مول بر لیتر به ازای ۱۰۰۰ میلی لیتر از نمونه آب با استفاده از شناساگر متیل اورانژ (در مورد اندازه‌گیری الکترومتریک pH ۴ تا pH ۳/۸ می‌باشد) تعیین می‌شود.

### ۴-۱ محاسبه ظرفیت باز مصرفی

چنانچه مقادیر مختلفی از نمونه آب و نیز محلول سدیم هایدروکساید مصرفی برای حجم سنجی با نرمالیه‌های متفاوت در دست باشد با استفاده از رابطه‌های زیر، می‌توان مقدار میلی‌مولهای باز مصرفی در مقابل شناساگرهای فنل فتالین و متیل اورانژ را محاسبه نمود:

$$\text{neg - P - Value : } -P [\text{mmol/l}] = \frac{A \times F \times 1000}{c}$$

$$\text{neg - M - Value : } -m [\text{mmol/l}] = \frac{B \times F \times 1000}{c}$$

A- مقدار میلی‌لیتر محلول استاندارد سدیم هایدروکساید مصرفی تا تغییر رنگ شناساگر فنل فتالین

B- مقدار میلی‌لیتر محلول استاندارد سدیم هایدروکساید مصرفی تا تغییر رنگ شناساگر متیل اورانژ از پوست پیازی

به زرد

C- مقدار میلی‌لیتر نمونه آب برداشتی

F- نرمالیه محلول استاندارد سدیم هایدروکساید

---

1. Negative P - Value

2. Negative M -Value

## ۵-۱ معرفیها

### ۱-۵-۱ محلول سدیم هایدروکساید یک نرمال

مقدار ۴۰ گرم از نمک سدیم هایدروکساید را به سرعت وزن کرده و در یک بالن ۱۰۰۰ میلی لیتری وارد نموده و به آن آب مقطر جوشیده سرد شده اضافه و پس از سرد شدن، محلول به حجم یک لیتر رسانده شود.

### ۲-۵-۱ محلول استاندارد سدیم هایدروکساید ۰/۰۲ نرمال

۲۰ میلی لیتر از محلول یک نرمال سدیم هایدروکساید را در یک بالن ژوژه ۱۰۰۰ میلی لیتری وارد نموده و سپس به آن آب مقطر جوشیده سرد شده اضافه نموده تا حجم محلول به یک لیتر برسد. برای استاندارد کردن محلول بالا از محلول پتاسیم فتالات اسید ۰/۰۲ نرمال استفاده می شود که بدین منظور ۴/۰۸۵ گرم پتاسیم فتالات اسید را که قبلاً در گرم خانه در درجه حرارت ۱۱۵-۱۰۵ درجه سانتیگراد گذاشته شده است به دقت توزین و در یک بالن ژوژه یک لیتری وارد کرده، با آب مقطری که قبلاً جوشانیده و در ظرف سربسته خنک شده باشد به حجم یک لیتر رسانده می شود. هر میلی لیتر از محلول استاندارد سود ۰/۰۲ نرمال، معادل یک میلی گرم کلسیم کربنات است. در حین عمل، سدیم هایدروکساید در مجاورت هوا مقداری از CO<sub>2</sub> موجود در هوا را جذب می نماید و در نتیجه از قدرت محلول اندکی کاسته می شود. به همین دلیل محلول سدیم هایدروکساید بایستی ماهانه توسط محلول پتاسیم فتالات اسید، در مجاورت شناساگر فنل فتالین، استاندارد گردد و در صورتی که تغییرات فاحش در نرمالیته محلول سدیم هایدروکساید مشاهده شود باید اقدام به تهیه محلول جدید نمود. توصیه می شود برای دستیابی به نتیجه دقیق تر از محلول تیترازول استفاده شود.

### ۳-۵-۱ شناساگر فنل فتالین

۵ گرم فنل فتالین را در ۵۰۰ میلی لیتر الکل ۹۵٪ حل کرده و ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه شود، سپس قطره قطره محلول سود ۰/۰۲ نرمال به آن اضافه کرده و تکان داده می شود تا رنگ صورتی فنل فتالین ظاهر گردد.

### ۴-۵-۱ شناساگر مخلوط قرمز متیل - سبز بروم کرزول:

۰/۰۲ گرم قرمز متیل و ۰/۱ گرم سبز برم کرزول در ۱۰۰ میلی لیتر الکل ۹۵ درصد حل شود.

## ۵-۵-۱ شناساگر متیل اورانژ:

۵/۰ گرم متیل اورانژ در یک لیتر آب مقطر حل گردد.

## ۶-۱ عوامل مزاحم و عملیات پیش‌آزمایشی

وجود کلر باقیمانده آزاد سبب جذب رنگ شناساگر می‌گردد و افزودن یک قطره محلول تیوسولفات ۱/۰ نرمال به منظور خنثی کردن خاصیت رنگ بری کلر در نمونه‌هایی که کلر باقیمانده آزاد دارد توصیه می‌شود. همچنین در مواردی که نمونه آب دارای موادی غیر از کربنیک اسید و یا یونهای مزاحم بافر شده (دامنه تغییر pH حدود ۳/۸-۴/۳) دارای رنگ باشد چون تغییر رنگ شناساگر به وضوح قابل رویت نمی‌باشد نمی‌توان به نتیجه صحیح دست یافت. در چنین مواردی بایستی حجم‌سنجی با استفاده از سل الکترودی شیشه‌ای، pH متر و بهم‌زن مغناطیسی انجام پذیرد.

## ۷-۱ لوازم و وسایل موردنیاز

- بورت ۲۵ میلی‌لیتری یا ۵۰ میلی‌لیتری یا بورت‌های میکروماتیک
- ارلن‌مایر پیرکس ۲۵۰ میلی‌لیتری
- پی‌پت ژوژه یا استوانه مدرج

تذکر مهم: آزمایش اسیدیته باید بلافاصله پس از نمونه‌برداری انجام گیرد. برای اطلاع بیشتر به دستورالعمل نمونه‌برداری آب شماره ۸۰-الف مراجعه شود.

## ۲- قلیابیت<sup>۱</sup>

### ظرفیت مصرف اسید<sup>۲</sup>

#### ۱-۲ مقدمه

قلیابیت، یکی از ویژگی‌های مهم آبهای طبیعی و آبهای آلوده است. ایرانیان از دیرزمان با اینگونه آبها و خواص آنها آشنا بوده‌اند. سیستم‌هایی که در مقابل تغییرات pH مقاوم هستند به سیستم‌های بافر شده مشهورند. مطالعه قلیابیت در تعادل کربنی در مسیر خاصی از چرخه آبی پی‌گیری میشود.

ظرفیت خنثی‌سازی آب را در مقابل اسید قلیابیت می‌نامند. مقدار قلیابیت آب را با روش حجم سنجی سولفوریک اسید یا کلریدریک اسید می‌توان بدست آورد. نقطه نهایی این واکنش‌ها pH مجازی است که تابعی از وجود و غلظت گونه‌های مختلف قلیابیت میباشد. این حد در مورد گونه‌های نامعلوم، بطور تجربی تعیین می‌شود بدین ترتیب که نسبت تغییرات pH به حجم اسید اضافه شده به محلول، حد ماکزیمم یا نقطه نهایی خواهد بود، یعنی  $(dpH/dv_{acid})^3$  در pH ۴ نسبت اسیدکربنیک به بیکربنات ۱:۱۰۰ و همچنین در  $PH 8/3$  و دمای ۲۰ درجه سانتیگراد نسبت بیکربنات به کربنات ۱:۱۰۰ است. معمولاً نقطه خاتمه قلیابیت متیل اورانژ  $pH 4/5-5/1$  می‌باشد که شناساگرهای متیل اورانژ از  $pH 4-4/6$  و فنل فتالین تا  $pH 8/3$  مورد استفاده قرار می‌گیرد. مقدار قلیابیت بر حسب میلی‌گرم بر لیتر کلسیم کربنات گزارش می‌شود. در بررسی‌های ژئوشیمیایی از واحد میلی‌اکی‌والان بر لیتر که  $1/5$  واحد ذکر شده است استفاده می‌شود. در بسیاری از آبهای طبیعی که قلیابیت، ناشی از گونه‌های کربن دی‌اکساید است می‌توان کربنات و بیکربنات موجود را بر حسب میلی‌اکی‌والان بر لیتر در محاسبات توازن کاتیونی و آنیونی آب منظور داشت.

قلیابیت‌های غیر کربناتی یا قلیابیت هایدروکسایدی، سیلیکاتی، بوراتی، لیگاندهای<sup>۴</sup> آلی مانند استات‌ها و پروپیونات‌ها و نیز به ندرت  $NH_4OH$  یا  $HS^-$  از  $pH 9/5$  به بالا را شامل می‌گردد. در میدان‌های نفتی آنیون‌هایی با زنجیر کوتاه اسید آلیفاتیک و در محلهای دارای فنل، فنل ممکنست سبب قلیابیت شود. قلیابیت کربناتی معادل سختی موقت آب است.

1 - Alkalinity

2 - Acid Consuming Capacity

۳ - تغییرات pH نسبت به حجم اسید مصرفی

4 - Ligantes



اساساً، در آبهای سطحی و آبهای زیرزمینی، گاز انیدریک کربنیک هوا در لایه تهویه خاک و آبهای زیرزمینی کم عمق در تبادل بوده و قلیابیت را ایجاد می‌کند. این گاز در هوا کمتر از ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و در روانابها ۲۰۰ و در آبهای زیرزمینی ممکنست بیشتر باشد. با عدم تعادل کربنیک و نقش گاز کربن دی‌اکساید، کلسیم کربناتها در دهانه چشمه‌ها به اشباع می‌رسد و در نقطه تخلیه به شکل تراورتن رسوب می‌نماید.

دستورالعمل استاندارد تعیین قلیابیت با در نظر گرفتن شرایط طبیعی ایران، توجه‌پذیری اقتصادی، سهولت تهیه وسایل و مواد شیمیایی گزینه و ارایه شده است که دارای دقت و صحت بسیار زیاد و حساسیت پذیرفته شده می‌باشد.

## ۲-۲ روش حجم‌سنجی<sup>۱</sup>

قلیابیت اشاره به توانایی آب در خنثی سازی اسیدها دارد. در آبهای صنعتی غالباً وجود کربناتها و بی‌کربناتها و هایدروکساید فلزاتی نظیر، کلسیم، منیزیم و سدیم سبب قلیابیت آب می‌گردد. انواع قلیابیت به وضعیت منابع آب بستگی دارد. معمولاً مقدار قلیابیت در آبهای زیرزمینی و سطحی کمتر از فاضلابهای شهری و صنعتی می‌باشد. در بعضی موارد افزایش درجه حرارت و تغییر pH و نیز غلظت بالای کربناتها، سیلیکاتها را به حالت محلول در آورده و سبب قلیابیت شدید آب می‌گردد.

قلیابیت به دو صورت گزارش می‌شود یا به صورت قلیابیت فنل فتالین که با علامت "P" نمایش داده می‌شود و یا به صورت قلیابیت کل که با علامت "T" نشان داده می‌شود. این دو نوع قلیابیت به کمک حجم‌سنجی با محلول سولفوریک اسید استاندارد ۰/۰۲ نرمال و در حضور شناساگرهای استاندارد تعیین می‌گردد.

تعیین قلیابیت فنل فتالین "P" از طریق حجم سنجی با اسید  $\text{pH} 8/3$  (که نقطه انتهای تغییر رنگ شناساگر فنل فتالین می‌باشد) انجام پذیرفته و کل هایدروکساید و نیمی از مقدار کربنات موجود در آب را شامل می‌گردد. قلیابیت کل "T" با حجم سنجی اسید تا pHهای ۴/۵، ۴/۸ و ۵/۱ تعیین می‌گردد، و بستگی به مقدار کربن دی‌اکساید موجود در آب دارد، قلیابیت کل شامل کربنات، بی‌کربنات و هایدروکساید می‌باشد.

استاندارد آمریکایی، واحد اندازه‌گیری قلیابیت و اسیدیته را میلی‌گرم بر لیتر بر حسب کلسیم کربنات انتخاب کرده ولی در استاندارد فرانسوی هر ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر کلسیم کربنات یک درجه قلیابیت محسوب می‌شود. دو نوع قلیابیت فوق به شرح زیر تعریف می‌شود:

قلیابیت فنل فتالین را با T.A<sup>۱</sup> و قلیابیت متیل اورانژ را با T.A.C<sup>۲</sup> نمایش می دهند. قلیابیت در آبهای آبیاری بسیار اهمیت داشته و در بعضی موارد برای اصلاح خاک از آبهای قلیابی استفاده می شود.

## ۳-۲ ظرفیت مصرف اسید توسط شناساگرها<sup>۳</sup>

ظرفیت مصرف اسید بصورت تعداد میلی مول اسید مصرفی در حجم سنجی بازا ۱۰۰۰ میلی لیتر آب تا تغییر رنگ شناساگر مربوطه بیان می شود (یا دستیابی به pH معینی در اندازه گیری های الکترومتریک).

اندازه گیری ظرفیت مصرف اسید در دو مرحله انجام می پذیرد:

- تعیین مقدار قلیابیت شناساگر فنل فتالین<sup>۴</sup>: مقدار میلی لیتر کلریدریک اسید مصرفی یک مول بر لیتر به ازای ۱۰۰۰ میلی لیتر از آب نمونه با استفاده از شناساگر فنل فتالین (یا دستیابی به pH ۸/۳ در اندازه گیری های الکترومتریک).
- تعیین مقدار قلیابیت شناساگر متیل اورانژ<sup>۵</sup>: مقدار میلی لیتر کلریدریک اسید مصرفی یک مول بر لیتر به ازای ۱۰۰۰ میلی لیتر از آب نمونه با استفاده از شناساگر متیل اورانژ (یا دستیابی به pH ۴/۸ در مورد اندازه گیری های الکترومتریک) که از مقدار حاصل ۰/۰۵ میلی اکوی والان بر لیتر بعلت وجود قلیابیت آب مقطر دو بار تقطیر شده کسر گردد.

## ۴-۲ روش اندازه گیری قلیابیت

- مقدار ۵۰ میلی لیتر از نمونه آب به وسیله پی پت ژوژه به آرامی در یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری پیرکس ریخته می شود.
- ۶ قطره فنل فتالین به نمونه آب اضافه و به آرامی مخلوط می گردد.
- در صورت ظاهر شدن رنگ صورتی، حجم سنجی با محلول سولفوریک اسید استاندارد ۰/۰۲ نرمال تا بی رنگ شدن نمونه آب، ادامه یافته و مقدار اسید مصرفی قرائت و یادداشت می گردد.
- در صورت عدم ظهور رنگ ۶ قطره شناساگر سبزرهموکروزل - قرمز متیل یا شناساگر متیل اورانژ به نمونه بالا افزوده و به آرامی مخلوط می گردد.
- حجم سنجی با محلول استاندارد سولفوریک اسید ۰/۰۲ نرمال تا تغییر رنگ شناساگر سبزرهموکروزل - قرمز

1- Titre Alcalin

2- Titre Alcalin Complet

3- Alkalinity

4 - P - Value

5 - M - Value

متیل به رنگ آبی خاکستری روشن مایل به سبز در pH ۵/۱، به رنگ خاکستری صورتی مایل به آبی روشن در pH ۴/۸ و یا به رنگ صورتی روشن در pH ۴/۵ و در مورد شناساگر متیل اورانژ از رنگ نارنجی به رنگ قرمز پوست پیازی ادامه می‌یابد. و مقدار میلی لیترهای سولفوریک اسید مصرفی یادداشت می‌گردد.

- مقدار میلی لیترهای سولفوریک اسید مصرفی در هر دو آزمایش باید در عدد ۲۰ ضرب گردد تا قلیابیت بر حسب میلی‌گرم بر لیتر کلسیم کربنات حاصل شود.

## ۵-۲ محاسبه قلیابیت

با در دست داشتن مقدار مصرف اسید با نرمالیت‌های مشخص و نیز حجمهای متفاوتی از نمونه آب، با استفاده از رابطه زیر می‌توان قلیابیت مربوطه را محاسبه نمود:

$$\text{میلی لیتر نمونه} = \frac{۵۰۰۰۰ \times \text{نرمالیت اسید} \times \text{میلی لیتر اسید مصرف شده}}{\text{میلی گرم بر لیتر کلسیم کربنات (قلیابیت فنل فتالین)}}$$

$$\text{میلی لیتر نمونه} = \frac{۵۰۰۰۰ \times \text{نرمالیت اسید} \times \text{میلی لیتر حجم کل اسید مصرف شده}}{\text{میلی گرم بر لیتر کلسیم کربنات (قلیابیت کل)}}$$

## ۶-۲ روش اندازه‌گیری مقدار ظرفیت مصرف اسید

برای تعیین مقدار قلیابیت شناساگر فنل فتالین، چهار قطره از محلول فنل فتالین را به ۱۰۰ میلی لیتر از نمونه آب اضافه نموده و در صورت برداشتن حجم کمتری از آب، می‌توان با آب مقطر حجم نمونه آب را به ۱۰۰ میلی لیتر رساند. سپس حجم سنجی با کلریدریک اسید ۰/۱ مول بر لیتر تا تغییر رنگ شناساگر از قرمز به بی رنگ ادامه می‌یابد. چنانچه کمتر از ۲ میلی لیتر از کلریدریک اسید ۰/۱ مول بر لیتر مصرف گردد، می‌بایستی حجم سنجی با کلریدریک اسید ۰/۰۲ مول بر لیتر تکرار گردد.

به منظور تعیین مقدار قلیابیت متیل اورانژ، ۲ قطره از شناساگر متیل اورانژ به ۱۰۰ میلی لیتر از نمونه آب اضافه می‌گردد. چنانچه حجم کمتری از نمونه آب انتخاب گردد می‌توان حجم نمونه را با آب مقطر به ۱۰۰ میلی لیتر رساند. سپس حجم سنجی را با کلریدریک اسید ۰/۱ مول بر لیتر ادامه داده تا رنگ نمونه آب با رنگ محلول شاهد یکسان گردد. محلول شاهد از ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر و ۲ قطره شناساگر متیل اورانژ و مقدار کمی پودر پتاسیم هیدروژن فتالات تشکیل یافته است. چنانچه حجم کلریدریک اسید ۰/۱ مول بر لیتر کمتر از ۲ میلی لیتر مصرف شود، حجم سنجی بایستی با کلریدریک اسید ۰/۰۲ مول بر لیتر تکرار گردد.

## ۷-۲ محاسبه مقدار ظرفیت اسید مصرفی

از رابطه‌های زیر می‌توان مقدار ظرفیت اسید مصرفی را در دو حالت محاسبه نمود.

$$\text{P - value : } P \text{ [ mmol/l ]} = \frac{A \times F \times 1000}{C} \quad \text{الف -}$$

$$\text{M - value : } m \text{ [ mmol/l ]} = \frac{B \times F \times 1000}{C} - 0.05 \quad \text{ب -}$$

A- میلی لیتر کلریدریک اسید مصرفی ۰/۱ یا ۰/۰۲ مول بر لیتر تا تغییر رنگ شناساگر فنل فتالین

B- میلی لیتر کلریدریک اسید مصرفی ۰/۱ یا ۰/۰۲ مول بر لیتر تا تغییر رنگ شناساگر متیل اورانژ

C- میلی لیتر حجم نمونه آب برداشتی

F- نرمالته کلریدریک اسید

۰/۰۵ مقدار قلیابیت متیل اورانژ آب مقطر بدون مواد بافر شده بر حسب میلی اکی والان بر لیتر.

## ۸-۲ معرفیها

تهیه محلولهای موردنیاز بشرح زیر است :

### ۱-۸-۲ محلول استاندارد سولفوریک اسید یا کلریدریک اسید

۳ میلی لیتر اسیدسولفوریک یا ۹/۵ میلی لیتر کلریدریک اسید را در یک لیتر آب مقطر حل نموده، محلول به دست آمده ۰/۱ نرمال است.

۲۰۰ میلی لیتر از محلول ۰/۱ نرمال اسید فوق را در یک بالن ژوژه یک لیتری ریخته، و با آب مقطر جوشانده شده، به حجم یک لیتر رسانده شود. محلول به دست آمده ۰/۰۲ نرمال است. فاکتور محلول فوق با محلول سود ۰/۰۲ نرمال تعیین خواهد گردید. اگر فاکتور مذکور ۱ باشد، در این صورت هر میلی لیتر از محلول اسید معادل یک میلی لیتر محلول سود خواهد بود. لازم به ذکر است که اسید ۰/۰۲ نرمال را باید به طور روزانه تهیه نمود و نگهداری آن توصیه نمی‌گردد.

### ۲-۸-۲ شناساگر متیل اورانژ

۰/۵ گرم متیل اورانژ در یک لیتر آب مقطر حل گردد.

۵ گرم فنل فتالئین را در ۵۰۰ میلی لیتر الکل ۹۵٪ حل کرده و ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر به آن افزوده، سپس قطره قطره، محلول سود ۰/۰۲ نرمال اضافه می شود. ظرف تکان داده می شود تا رنگ قرمز فنل فتالئین ظاهر گردد.

## ۹-۲ گزارش نتایج تعیین مقدار قلیائیت فنل فتالئین و متیل اورانژ

دقت گزارش ها در مقادیر کمتر از ۰/۱ مول بر لیتر ۰/۰۵ میلی مول بر لیتر و در مقادیر بالاتر از ۱۰ میلی مول بر لیتر تا ۰/۱ میلی مول بر لیتر می باشد. بدین منظور نکات زیر مورد توجه قرار داده می شود.

الف - برای دستیابی به نقطه پایانی دقیق حجم سنجی می توان از آب مقطر همراه با شناساگر و بافر مناسب استفاده نمود که برای این کار می توان بافر ۳/۸ pH را با ۵۰ میلی لیتر آب مقطر در یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتر وارد و ۶ قطره از شناساگر فنل فتالئین را به محلول اضافه نمود. رنگ حاصله نشان دهنده نقطه پایانی دقیق قلیائیت فنل فتالئین می باشد.

ب - برای دقت در دستیابی به نقطه پایانی مورد نظر در قلیائیت کل همیشه لازم است که از آب مقطر همراه با شناساگر و بافر مناسب به عنوان محلول شاهد استفاده گردد.

پ - پس از حصول نتایج اندازه گیریهای مربوط به قلیائیت می توان با استفاده از روابط موجود در تعیین روابط قلیائیت که در جدول ۱ آمده است، غلظت قلیائیت مربوط به کربنات، بی کربنات و هایدروکساید را تعیین نمود.

ت - با استفاده از محلول استاندارد، می توان اندازه گیری قلیائیت به کمک حجم سنجی را واریسی نمود. برای این کار از محلول استاندارد که قلیائیت آن معین می باشد استفاده می شود. تهیه کنندگان محلولهای استاندارد آنها را به اسامی مختلف تجارتي مانند تیرازول، فیکس آنال و غیره عرضه نموده که با استفاده از محتویات آنها و به حجم رساندن، طبق دستور کارخانه سازنده، می توان محلولهای استاندارد از اسید و سود مستقیماً تهیه و استفاده نمود.

جدول ۱ - تعیین روابط قلیابیت

نتایج حاصل از حجم سنجی	قلیابیت هایدروکساید	قلیابیت کربناتی	قلیابیت بی کربناتی
قلیابیت فنل فتالین مساوی صفر است	0	0	قلیابیت بی کربناتی برابر با قلیابیت کل
قلیابیت فنل فتالین کمتر از نصف قلیابیت کل	0	دو برابر قلیابیت فنل فتالین	قلیابیت کل منهای دو برابر قلیابیت فنل فتالین
قلیابیت فنل فتالین برابر با نصف قلیابیت کل	0	دو برابر قلیابیت فنل فتالین	0
قلیابیت فنل فتالین بزرگتر از نصف قلیابیت کل	دو برابر قلیابیت فنل فتالین از قلیابیت کل کم گردد	دو برابر اختلاف بین قلیابیت کل و قلیابیت فنل فتالین	0
قلیابیت فنل فتالین برابر با قلیابیت کل	قلیابیت هایدروکساید برابر با قلیابیت کل	0	0

۱۰-۲ وسایل و ابزار مورد نیاز

- بورت ۲۵ میلی لیتری یا ۵۰ میلی لیتری یا بورت های میکروماتیک
- ارلن مایر پیرکس ۲۵۰ میلی لیتری
- پی پت مدرج

تذکر مهم: آزمایش قلیابیت باید بلافاصله پس از نمونه برداری انجام گیرد. برای اطلاع بیشتر به دستورالعمل نمونه برداری آب شماره ۸۰-الف مراجعه شود.

### ۳- فهرست منابع و مآخذ

- ۱-۳ علوی علی اکبر ۱۳۴۹ «آنالیز عملی آبهای آشامیدنی، کشاورزی، صنعت» سازمان آب منطقه ای تهران
- 3-2 " STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTE WATER " 1992 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1015 EIGHTEEN STREET NW, WASHINGTON D.C, U.S.A.
- 3-3 " TESTING WATER " 1986 E. MERCK CO. GERMANY.
- 3-4 " WATER ANALYSIS " 1986 HACH CO, U.S.A.

## ۲- دستورالعمل تعیین نیتروژن آب

وزارت نیرو

سازمان مدیریت منابع آب ایران

دفتر استاندارد مهندسی آب

سازمان مدیریت و برنامه ریزی کشور

معاونت امور فنی

دفتر تدوین ضوابط و معیارهای فنی



## ترکیب اعضای کمیته

ترکیب اعضای کمیته فنی شماره ۱۲ گروه کیفیت که در تهیه و تدوین این پیش نویس استاندارد مشارکت داشته‌اند

به شرح زیر هستند:

فوق لیسانس مهندسی آبیاری و آبادانی	خانم زهرا ایزدپناه
لیسانس مهندسی زمین شناسی و آبشناسی	آقای رحمتعلی براتعلی
لیسانس مهندسی عمران - آب	آقای ماشاله تابع جماعت
فوق لیسانس شیمی و مهندسی بهداشت	آقای علی اکبر علوی
لیسانس مهندسی زمین شناسی و آبشناسی	خانم فاطمه فروغی زاده
لیسانس مهندسی زمین شناسی و آبشناسی	آقای شهرام کریمی
فوق لیسانس مهندسی آبهای زیرزمینی	آقای بیژن مهرسا
لیسانس مهندسی زمین شناسی و آبشناسی	آقای مهدی هاشمی

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	مقدمه
۳	۱- آمونیم
۳	۱-۱ آزمایش کیفی یون آمونیم
۴	۲-۱ محدودیت زمانی آزمایش یون آمونیم
۴	۳-۱ آزمایش کمی یون آمونیم به روش اسپکتروفتومتری با معرف نسلر
۸	۴-۱ روش حجم سنجی پس از تقطیر (یون آمونیم بیش از ۵ میلی‌گرم در لیتر)
۹	۵-۱ اندازه‌گیری یون آمونیم به وسیله دستگاه پرتابل یون آنالیزر
۱۰	۲- آمونیاک
۱۰	۱-۲ گزینش روش آزمایش
۱۰	۲-۲ عوامل مداخله‌گر
۱۱	۳-۲ نگهداری نمونه
۱۱	۴-۲ مرحله تقطیر مقدماتی
۱۵	۵-۲ روش نسلریزاسیون (مستقیم و پس از تقطیر)
۲۰	۶-۲ روش فئات
۲۲	۷-۲ روش اسیدسنجی
۲۴	۳- نیتريت
۲۴	۱-۳ بحث عمومی
۲۵	۲-۳ دستگاه
۲۵	۳-۳ معرفیها
۲۷	۴-۳ روش کار
۲۸	۵-۳ محاسبه
۲۹	۴- نیترات
۲۹	۱-۴ گزینش روش آزمایش

## فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۲۹	انبارش نمونه ۲-۴
۲۹	روش فامسنجی (اسپکتروفتومتری) فرابنفش ۳-۴
۳۲	روش تعیین نیترات با الکتروود ۴-۴
۳۴	روش بروسین ۵-۴
۳۷	روش کروموتروپیک اسید ۶-۴
۳۹	روش دواردا ۷-۴
۴۲	نیتروژن آلی -۵
۴۲	بحث عمومی ۱-۵
۴۳	دستگاه ۲-۵
۴۳	معرفها ۳-۵
۴۳	روش کار ۴-۵
۴۵	محاسبه ۵-۵
۴۶	منابع و مآخذ

## مقدمه

نیترژن<sup>۱</sup> با علامت اختصاری N، در حالت‌های اکسایشی،<sup>۲</sup> از  $N^{3-}$  تا  $N^{5+}$  در طبیعت به وفور یافت می‌شود. گاز نیترژن ۷۸/۱ درصد حجم هوا سپهر<sup>۳</sup>، پوشش گازی سطح زمین را تشکیل می‌دهد. مقدار این عنصر در سنگ کره<sup>۴</sup> و آب کره<sup>۵</sup> کمتر می‌باشد. باور دانشمندان بر این است که در ژرفای ۱۶ کیلومتری پوسته جامد زمین، باید منابع عظیمی از نیترژن وجود داشته باشد.

در "چرخه نیترژن"<sup>۶</sup> با انجام فرایندهای شیمیایی و زیست‌شناختی، نیترژن به هوا سپهر، سنگ کره و آب کره وارد و یا خارج می‌گردد. در فرایند "تثبیت نیترژن" با واکنشهای انرژی خواه،  $N_2$  اکسایش یافته و به ترکیبات نیترژن دار، مانند نیترات و نیتريت تبدیل می‌شود. تثبیت نیترژن در رشد گیاهان و عملیات کشاورزی اهمیت زیادی داشته و مواد غذایی مورد نیاز آنها را تامین می‌نماید. نیتريفیکاسیون به فرایندهایی گویند که با واکنشهای موجودات زنده خاک، نیترژن آمونیاک به نیتريت و نیترات تبدیل می‌شود.

یکی از عوامل مهم در بررسی کیفیت آبهای طبیعی، آبهای آشامیدنی تصفیه شده، آبهای لوله کشی، آبهای کشاورزی، فاضلابهای خانگی و شهری، زهکشها و آب زهکشهای معادن، تعیین میزان نیترژن موجود در آنهاست. مهمترین شکل‌های نیترژن به ترتیب کم شدن حالت اکسایشی آن نیترات، نیتريت، آمونیاک و نیترژن آلی می‌باشد. آمونیم تنها کاتیون و نیترات و نیتريت آنیونهای آب را تشکیل می‌دهند. نیترژن آلی به صورت تابعی از پیوند در اندام آلی با سه بار منفی در حالت اکسایشی تعریف می‌شود که در مورد تمامی ترکیبات نیترژن دار آلی فراگیر نیست. تعیین مجموع آمونیاک و نیترژن امکان پذیر بوده و با عنوان "نیترژن کل" یا "نیترژن کج‌جدالی" خوانده می‌شود. که واژه اخیر اشاره به شیوه فنی به کار گرفته شده دارد.

نیترات اغلب در مقادیر کم دیده می‌شود، ولی در برخی موارد، آب زیرزمینی با غلظت زیاد گزارش شده است. چنانچه غلظت نیترات آبهای آشامیدنی از ۴۵ میلی‌گرم نیترات، معادل ۱۰ میلی‌گرم نیترژن تجاوز نماید، باعث بیماری متهموگلوبینمی<sup>۷</sup> می‌شود. غلظت نیترات در فاضلابهای خانگی تازه کم بوده و در خروجی تصفیه فاضلابهایی که به روش بی‌هوازی کار می‌کنند، ممکن است از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات بر حسب نیترژن بیشتر باشد، نیتريت حالت میانی ترکیبهای نیترژنی آب را دارد به عبارت دیگر در اکسایش آمونیاک به نیترات و یا کاهش نیترات، فرآورده میان تبدیلی آن نیتريت است. در صنایع نیتريت را به عنوان یک عامل ضد خوردگی فلزی مورد استفاده قرار

1- Nitrogen

2-Oxidation state

3- Atmosphere

4- Lithosphere

5- Hydrosphere

6- Nitrogen cycle

7- Methemoglobinemia

می‌دهند که ممکن است به نحوی به سیستمهای آبرسانی نشت نماید.

آمونیاک به طور طبیعی در آبهای سطحی، زیرزمینی و فاضلابها وجود دارد. بخش بزرگی از آمونیاک در نتیجه آمینی شدن ترکیبات نیتروژن دار آلی و هیدرولیز اوره تولید می‌شود. در طبیعت نیز از کاهش نترات، آمونیاک حاصل می‌گردد. در بعضی از سیستمهای تصفیه آب به کلر باقی مانده، آمونیاک اضافه می‌گردد. غلظت آمونیاک آب کمتر از  $10^{\circ}$  میکروگرم بر لیتر و در فاضلابها بیشتر از  $50^{\circ}$  میلی‌گرم بر لیتر بر حسب نیتروژن است. نیتروژن آلی شامل مواد پروتئینی و پپتیدها، نوکلئیک اسیدها و اوره می‌باشد؛ همچنین مواد نیتروژنی آلی صنعتی در این گروه قرار می‌گیرد. نیتروژن آلی آب آشامیدنی در حدی کمتر از  $10 \mu\text{g}$  و در فاضلابها پیش از  $10^{\circ}$  میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است.

در این نشریه، گزینه‌های روشهای استاندارد در تعیین آمونیم، آمونیاک، نیتريت، نترات و نیتروژن آلی متناسب با غلظت و عوامل مداخله گر موجود تدوین و ارائه گشته است. نام‌گذاری ترکیبهای شیمیایی، مصوب اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی ایوپاک<sup>1</sup> با کاربری جهانی به عنوان استاندارد پذیرفته شده و مورد استفاده قرار گرفته است.

---

1- I.U.P.A.C

یون آمونیم موجود در آب، محصول نهایی فرآیند تجزیه زیست شیمیایی پروتئینها می باشد که در نتیجه وجود بقایای لاشه های موجودات آبی به ویژه در زونهای همگن و لایه هایی که تراکم فیتوپلانکتونها و باکتریوپلانکتونها در آنها زیاد است، مشاهده می گردد. به علت پدیده پرغذایی<sup>۲</sup>، غلظت آمونیم در دریاچه های پشت سدها، برکه ها و آبهای سطحی نوسان می یابد. این نوسان فصلی بوده و به علت ورود فاضلابهای خانگی و صنعتی به ویژه فاضلابهای صنایع غذایی حاوی مواد آلی، ترکیبات نیتروژن دار و غیره متراکم شده و موجبات آلودگی آنها را فراهم می سازد. یون آمونیم نیز ممکن است طی واکنشهای بی هوازی نیتراتها و نیتريتها در آب به وجود آید. کم غذایی<sup>۳</sup> گستره های آبی به وسیله آب خالص با مقدار اکسیژن محلول و پتانسیل ردوکس زیاد مشخص می گردد، در این صورت مقدار یون آمونیم بسیار کم می باشد.

pH آب، نقش مهمی در ارزیابی حد آمونیاک و یون آمونیم آب دارد که در جدول (۱) درصدهای آن، در pHهای اسیدی و قلیایی نشان داده شده است. نظر به این که وجود آمونیم می تواند معرف آلودگی در آب باشد و با توجه به تاثیر مهم آن در کلرزی توصیه می شود که غلظت نیتروژن آمونیاکی در منابع آب مصرفی عمومی از ۰/۵ میلی گرم بر لیتر بیشتر نباشد.

جدول ۱ - رابطه بین غلظت یون آمونیم با آمونیاک در pHهای مختلف

pH	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱
NH <sub>۳</sub> %	۰	۱	۴	۲۵	۷۸	۹۶
NH <sub>۴</sub> %	۱۰۰	۹۹	۹۶	۷۵	۲۲	۴

### ۱-۱ آزمایش کیفی یون آمونیم

به ۵۰ میلی لیتر از نمونه آب، ۰/۵ میلی لیتر از محلول پتاسیم سدیم تارتارات و ۲ میلی لیتر معرف نسلر افزوده شود. اگر یونهای آمونیم در آب موجود باشد رنگ زرد تا زرد مایل به قهوه ای و یا رسوب زرد مایل به قهوه ای در محلول ظاهر می شود که رنگ حاصل بستگی به غلظت این یون دارد. حساسیت این آزمایش تا ۰/۰۲ میلی گرم بر لیتر NH<sub>۴</sub><sup>+</sup> است.

1 - Ammonium Ions

2- Eutrication

3 - Oligotrophic

## ۲-۱ محدودیت زمانی آزمایش یون آمونیم

آزمایش یون آمونیم باید حداکثر تا ۳ ساعت بعد از نمونه برداری انجام پذیرد. در صورتی که در دوره زمانی ۳ ساعته، آزمایش امکان پذیر نباشد به هر لیتر از نمونه آب برداشتی یک میلی لیتر محلول اشباع کلرور جیوه دوظرفیتی اضافه شود، در این صورت آمونیم تا ۲ هفته بدون تغییر باقی می ماند. در صورت نبودن کلرور جیوه می توان ۲ تا ۴ میلی لیتر کلروفرم را به هر لیتر از نمونه های آب آزمایش افزوده و آن را در درجه حرارت ۴-۲ درجه سانتی گراد نگهداری نمود تا یون آمونیم تثبیت گردد.

## ۳-۱ آزمایش کمی یون آمونیم به روش اسپکتروفتومتری با معرف نسلر

### ۱-۳-۱ عملیات پیش آزمایشی

- املاح و یونهای آهن را می توان با توجه به روش کار، با افزایش پتاسیم سدیم تارتارات از بین برد.
- اگر سختی کل آب از ۴۵ میلی گرم بر لیتر کلسیم کربنات تجاوز نماید، ممکن است کدورتی در محلول ظاهر شود که در صورت ظهور چنین پدیده ای به ۱۰۰ میلی لیتر از نمونه آب یک میلی لیتر محلول سدیم کربنات و سدیم هایدروکساید اضافه نموده، پس از ته نشین شدن رسوب حاصل، محلول روشن بالایی را سیفون و یا به وسیله عبور از کاغذ صافی، نمونه آب را صاف نموده و با افزایش پتاسیم سدیم تارتارات محلول آزمایش شود.
- یونهای سولفید را با افزودن سولفات روی و عبور نمونه آب از کاغذ صافی، می توان حذف نمود.
- برای کدورت زدایی و رنگ بری، به نمونه آب، محلول آلومینیم هایدروکساید تازه تهیه شده را وارد کرده، پس از تکان دادن، محلول صاف گردد. اگر پس از صاف کردن، رنگ و کدورت کاملاً<sup>۱</sup> از بین نرود، برای تعیین یون آمونیم باید طبق روش پیشنهادی محلول را تقطیر نمود.
- چون به آب دیگهای بخار، محلول هیدرازین افزوده می گردد و این محلول مانند هیدروکسید آمین یا اوره یا اسیدهای آمینه در واکنشهای اندازه گیری یون آمونیم مداخله می نماید، لذا اثرات هیدرازین به وسیله دو ساعت هوادهی شدید با هوای بدون آمونیاک در بطری محتوی پشم شیشه و حاوی کمی کربن فعال<sup>۱</sup> و یا عمل گریز از مرکز حذف می گردد.
- هنگام عبور محلولها از کاغذ صافی، ممکن است در منافذ آن مقداری آمونیاک موجود باشد، لذا لازم است قبل از اقدام به صاف نمودن، کاغذ صافی مورد استفاده را با آب مقطر داغ بدون آمونیم شستشو داد. هرگاه رنگ زدایی محلول به وسیله مواد گیاخاک<sup>۲</sup> انجام پذیرد، برای تهیه محلول شاهد، ۲ میلی لیتر از محلول سدیم هایدروکساید و یک میلی لیتر محلول پتاسیم سدیم تارتارات، به ۵۰ میلی لیتر از نمونه آب افزوده شود. عملیات فوق بدون اضافه نمودن معرف نسلر انجام می شود.
- سلها و وسایل شیشه ای باید قبل و بعد از هر آزمایش تمیز و سپس با آب مقطر بدون آمونیاک شسته شود.

1 - Active carbon

2 - Humic

### ۱-۳-۲ تهیه منحنی واسنجی<sup>۱</sup>

برای تهیه منحنی واسنجی لازم است یک سری محلول استاندارد آمونیم تهیه گردد. برای تهیه محلول استاندارد آمونیم، مقدار ۲/۹۶۶ گرم آمونیم کلراید خالص آزمایشگاهی<sup>۲</sup> در یک بالن ژوژه یک لیتری به وسیله آب مقطر بدون آمونیاک به حجم رسانده شود، هر میلی لیتر این محلول معادل یک میلی گرم  $\text{NH}_4^+$  می باشد. ( $1 \text{ ml} = 1 \text{ mg NH}_4^+$ ) این محلول را ۱:۱۰۰ رقیق نموده بنابراین در ۱۰۰۰ میلی لیتر آن ۱۰ میلی گرم آمونیم موجود خواهد بود. با رقیق نمودن محلول حاصل به نسبت‌های ۱:۲، ۱:۵، ۱:۱۰، ۱:۲۰، ۱:۵۰، ۱:۱۰۰، به ترتیب محلولهایی به غلظتهای ۵، ۲، ۱، ۰/۵۰، ۰/۲۵ و ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر به دست می آید. سپس به ۵۰ میلی لیتر هر یک از این محلولهای استاندارد، یک میلی لیتر پتاسیم سدیم تارتارات و ۲ میلی لیتر معرف نسلر اضافه و مقدار آمونیم هریک از این نمونه‌ها به طور مجزا با دستگاه اسپکتروفتومتر قرائت شده و منحنی واسنجی تهیه می شود.

### ۱-۳-۳ روش کار

- به ۵۰ میلی لیتر از نمونه آب مورد آزمایش ابتدا یک میلی لیتر محلول پتاسیم سدیم تارتارات و دو میلی لیتر معرف نسلر اضافه نموده و با توجه به دستورات پیش آزمایشی بالا، هرگاه کمتر از ۵۰ میلی لیتر از نمونه آب اختیار گردد باید با آب مقطر بدون آمونیم، حجم آن را به ۵۰ میلی لیتر رساند.
- دستگاه اسپکتروفتومتر را آماده کرده، طول موج آن را روی ۴۲۵ nm قرار داده و سپس صفر آن با استفاده از محلول شاهد یا آب مقطر بدون آمونیاک و معرفهای بالا تنظیم می شود.
- پس از ۵ دقیقه زمان لازم برای ظهور رنگ، نمونه آب را در محل سل دستگاه گذاشته و شدت عبور نور<sup>۳</sup> از نمونه آب قرائت شود.
- همان طور که ذکر شد چنانچه رنگ و کدورت شدید باشد و به کمک افزایش آلومینیم هیدروکسید بی رنگ نگردهد، باید پس از تقطیر، غلظت آمونیم به روش نسلر تعیین گردد. بدین منظور ۵۰۰ میلی لیتر از نمونه آب یا مقدار کمتری از آن را (بستگی به غلظت یون آمونیم دارد) با آب مقطر به حجم ۵۰۰ میلی لیتر رسانده و سپس محلول به یک بالن ته گرد هدایت و ۲۵ میلی لیتر محلول تامپون فسفات نیز به آن اضافه گردد. کندانسور یا سردکننده دستگاه تقطیر را به طور عمودی قرارداداده و با اتصال لوله پلاستیکی آب به قسمت انتهایی آن با استفاده از شعله گاز یا اجاق برقی،<sup>۴</sup> اقدام به تقطیر گردد. تقطیر به گونه ای انجام می گیرد که لوله جمع کننده محصول تقطیر در داخل ۳۰-۲۰ میلی لیتر آب مقطر بدون آمونیم و ۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۱ مول بر لیتر قرار گیرد؛ پس از تقطیر ۲۰۰ میلی لیتر از نمونه، عملیات قطع و با آب مقطر بدون آمونیم تا ۲۵۰ میلی لیتر به حجم رسانده شود. به

1 - Calibration

2- Pure Analysis (P.A)

3- Transmittance

4 - Hot Plate



۵۰ میلی لیتر از نمونه، یک میلی لیتر پتاسیم سدیم تارتارات و ۲ میلی لیتر معرف نسلر اضافه و سپس اقدام به اندازه گیری گردد.

### ۴-۳-۱ محاسبات

حجم آب به کار رفته و یا حجم آب تقطیر شده در محاسبات منظور گردد.

### ۵-۳-۱ فاکتورهای تبدیل

روابط زیر، فاکتورهای تبدیل را نشان می دهد:

$$1 \text{ mg NH}_4^+ = 0.94 \text{ mg NH}_3 \text{ یا } 0.78 \text{ mg N}$$

$$1 \text{ mg NH}_3 = 1.06 \text{ mg NH}_4^+ \text{ یا } 0.82 \text{ mg N}$$

$$1 \text{ mg N} = 1.29 \text{ mg NH}_4^+ \text{ یا } 1.22 \text{ mg NH}_3$$

$$1 \text{ mmol ( 1 meq ) NH}_4^+ = 18.04 \text{ mg NH}_4^+$$

### ۶-۳-۱ معرفها

کلیه معرفهای مصرفی و لوازم مورد آزمایش باید با آب مقطر بدون آمونیاک تهیه و شستشو گردد.

### ۱-۶-۳-۱ آلومینیم هایدروکساید

یک قسمت از محلول آلومینیم سولفات بلوری خالص آزمایشگاهی<sup>۱</sup> (P.A) با محلول آمونیاک ۲۵٪ مخلوط و رسوب حاصل جدا و شستشو گردد.

### ۲-۶-۳-۱ آب مقطر بدون آمونیم

برای حذف آمونیم از آب مقطر، مقدار یک میلی لیتر سولفوریک اسید ۹۷٪ - ۹۵٪ (P.A) را به یک لیتر از آب مقطر اضافه نموده و سپس آب مقطر مربوطه تقطیر شود.

۳-۶-۳-۱ محلول پتاسیم سدیم تارتارات

۵۰ گرم پتاسیم سدیم تارتارات ( P.A ) را در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر بدون آمونیم حل و سپس ۵ میلی لیتر معرف نسلر به آن اضافه کرده و پس از چند روز آن را از بوتله کوچ<sup>۱</sup> عبور داده و در یک بطری قهوه‌ای رنگ نگهداری شود.

۴-۶-۳-۱ معرف نسلر  $K_2HgI_4$

۱۰۰ گرم مرکوریک یداید  $HgI_2$  و ۷۰ گرم پتاسیم یداید را در مقدار کمی آب مقطر حل کرده و به تدریج محلول سود ۸ نرمال بدان اضافه شود. محلول با آب مقطر بدون آمونیم در یک بالن ژوژه یک لیتری به حجم رسانده شود. چنانچه این محلول در شیشه قهوه‌ای دور از تابش آفتاب قرار گیرد تا یک سال پایدار می ماند.

۵-۶-۳-۱ محلول سدیم کربنات و سدیم هایدروکساید

۱۰۰ گرم از  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  با ۵۰ گرم از سدیم هایدروکساید در ۳۰۰ میلی لیتر از آب مقطر بدون آمونیم با حرارت دادن حل شود.

۶-۶-۳-۱ محلول سدیم هایدروکساید

۱۰ گرم از سدیم هایدروکساید در ۹۰ میلی لیتر از آب مقطر بدون آمونیم حل شود.

۷-۶-۳-۱ محلول با فرفسفات

۱۴/۳ گرم از پتاسیم دی هیدروژن فسفات و ۹۰/۱۵ گرم دی پتاسیم هیدروژن فسفات دارای سه مولکول آب را در یک بالن ژوژه یک لیتری و در آب مقطر بدون آمونیم حل و تا یک لیتر رقیق گردد.

۸-۶-۳-۱ محلول کلرور جیوه دو ظرفیتی

۷ تا ۸ گرم کلرور جیوه دو ظرفیتی به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شود.

### ۱-۳-۶-۹ محلول سولفات روی

۱۵ گرم سولفات روی با ۷ مولکول آب در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل گردد.

### ۴-۱ روش حجم سنجی پس از تقطیر (برای یون آمونیم بیش از ۵ میلی گرم بر لیتر)

#### ۱-۴-۱ عملیات پیش آزمایشی

چنانچه اوره در نمونه آب موجود باشد، باید در مرحله تقطیر با محلولهای قلیایی قوی خنثی گردد. برای آنکه اشتباهات به حداقل ممکن تقلیل یابد، توصیه می شود، تقطیر در pH ۷/۴ انجام گیرد.

#### ۲-۴-۱ روش کار

۵۰۰ میلی لیتر از نمونه، و چنانچه غلظت آمونیم در نمونه آب زیاد باشد حجم کمتری از آب برداشت شده با آب مقطر تا ۵۰۰ میلی لیتر رقیق شود. در صورت ضرورت خنثی سازی نمونه، در یک بالن تقطیر ۱۰۰۰ میلی لیتری، ابتدا ۲۵ میلی لیتر محلول تامپون فسفات وارد و سپس ۵۰۰ میلی لیتر از نمونه آب بدان افزوده و عملیات تقطیر با یک کندانسور ماریچج عمودی و اتصال لوله پلاستیکی ورودی آب به قسمت بالایی انجام می گردد. لوله محصول تقطیر در یک ظرف حاوی ۵۰ میلی لیتر بوریک اسید قرار خواهد گرفت. به حدود ۲۰۰ میلی لیتر از نمونه آب تقطیر شده، ۳ قطره از شناساگر برم کروزل قرمز متیل افزوده و با سولفوریک اسید ۰/۰۲۵ مول بر لیتر محلول را حجم سنجی نموده تا رنگ نمونه از سبز به بنفش مایل، به قرمز گرایش یابد. به منظور تهیه محلول مقایسه ای رنگی، به ۵۰ میلی لیتر از بوریک اسید، ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده و ۳ قطره شناساگر برم کروزل قرمز متیل بدان افزوده و به عنوان محلول شاهد از آن استفاده گردد.

#### ۳-۴-۱ محاسبات

$$\text{mg/l NH}_4^+ = \frac{A \times 0.90 \times 1000}{B}$$

A میلی لیتر سولفوریک اسید ۰/۰۲۵ mol/l مصرفی

B میلی لیتر حجم نمونه آب

یک میلی لیتر سولفوریک اسید ۰/۰۲۵ مول بر لیتر معادل ۰/۹ میلی گرم بر لیتر  $\text{NH}_4^+$  است.

مقادیر به دست آمده تا ۰/۱ میلی گرم بر لیتر گرد می شود.

## ۴-۴-۱ معرفیها

تمام محلولها باید با آب مقطر بدون آمونیم تهیه و وسایل شسته شود.

برای تهیه آب مقطر بدون آمونیم، یک میلی لیتر سولفوریک اسید ۹۷-۹۵ درصد (حدود ۱/۸۴ گرم بر میلی لیتر) به یک لیتر آب اضافه شود، سپس عملیات تقطیر انجام گیرد.

### ۱-۴-۴-۱ محلول بوریک اسید

۴۰ گرم از کریستال بوریک اسید را در یک بالن ژوژه ۱۰۰۰ میلی لیتری وارد نموده و با آب مقطر به حجم رسانده شود.

### ۲-۴-۴-۱ محلول با فرفسفات

مقدار ۱۴/۳ گرم پتاسیم دی هیدروژن فسفات و ۹۰/۱۵ گرم دی پتاسیم هیدروژن فسفات با سه مولکول آب تبلور را در یک بالن ژوژه ۱۰۰۰ میلی لیتری ریخته و سپس با آب مقطر بدون آمونیم به حجم رسانده شود.

### ۳-۴-۴-۱ سولفوریک اسید ۰/۰۲۵ میلی مول در لیتر یا ۰/۰۵ نرمال

محتوی یک آمپول تیترازول را که دارای ۰/۰۵ میلی مول بر لیتر سولفوریک اسید غلیظ می باشد به یک بالن ژوژه دو لیتری حاوی آب مقطر بدون آمونیم اضافه شود.

## ۵-۱ اندازه گیری یون آمونیم به وسیله دستگاه قابل حمل یون آنالیزر

چنانچه دستگاه تجزیه گریدن<sup>۱</sup> قابل حمل، در دسترس باشد، می توان مستقیماً با سرعت و دقت غلظت آمونیم را قرائت کرد. برای این کار با اتصال الکتروود  $\text{NH}_4^+$  به دستگاه تجزیه گریدن فوق و با قراردادن سلکتور دستگاه در موقعیت کاتیونهای یک ظرفیتی ( $x^+$ ) محلول استاندارد ۱۰ میلی گرم بر لیتر  $\text{NH}_4^+$  را بر روی درجه ۱۰۰ دستگاه میزان کرده و سپس مستقیماً غلظتهای بین ۱۰۰-۰ میلی گرم بر لیتر را تعیین نمود.

---

1- Ion Analyser

\* برای آگاهی بیشتر درباره تعیین آمونیم به مبحث آمونیاک با شماره ردیف ۳ رجوع شود.

## ۲- آمونیاک

### ۱-۲ گزینش روش آزمایش

روش آزمایش آمونیاک با توجه به دو عامل عمده غلظت آمونیاک و عوامل مداخله گر گزینش می شود. عموماً، آمونیاک در آبهای آشامیدنی، آبهای سطحی زلال، و خروجی فاضلابهای با کیفیت خوب در مقادیر بسیار کم ظاهر می شود. که با روش مستقیم می توان غلظت آن را تعیین نمود. در سایر موارد، که دقت زیادتری مورد نظر است، یک مرحله تقطیر مقدماتی باید انجام گردد. آمونیاک با غلظت زیاد، پس از مرحله تقطیر با روش اسیدسنجی تعیین حجم می شود.

در اینجا دو شیوه فنی رنگ سنجی شامل روشهای نسلریزاسیون و فئات و یک روش حجم سنجی برای آمونیاک با غلظتهای زیاد ارائه شده است. روش نسلر تا  $20 \mu\text{g/l}$  آمونیاک بر حسب نیتروژن حساسیت دارد. در شرایط مطلوب می توان تا  $5 \mu\text{g/l}$  آمونیاک بر حسب نیتروژن از آن استفاده کرد. رنگ و کدورت و مواد راسب شده با یون هیدروکسیل، مانند منیزیم و کلسیم اثر مداخله گر بر روش فوق دارد و با تقطیر، اثر آنها حذف می شود. در شرایط قلیایی می توان با افزودن سولفات روی نتیجه کم و بیش رضایت بخشی به دست آورد.

روش فئات تا  $10 \mu\text{g/l}$  آمونیاک بر حسب نیتروژن حساسیت داشته که تا  $500 \mu\text{g/l}$  دقت دارد. در صورت وجود رنگ، کدورت و قلیائیت بالاتر از  $500 \text{ mg/l}$  قبل از آزمایش باید عمل تقطیر روی نمونه انجام گیرد. در روش فئات تقطیر نمونه اسید زده شده ضرورت دارد.

نمونه هایی که غلظت آمونیاک آنها از  $5 \text{ mg/l}$  بیشتر باشد، برنامه تقطیر به همراه حجم سنجی با اسید صورت می گیرد. تقطیر در سولفوریک اسید جاذب به ویژه در روش فئات هنگامی که عوامل مداخله گر وجود داشته باشد به عمل می آید. اگر بوریک اسید در تقطیر به کار رفته باشد از محصول تقطیر برای روش نسلر و یا حجم سنجی باید حذف گردد. آمونیاک را می توان به روشهای الکترودی نیز تعیین نمود.

## ۲-۲ عوامل مداخله گر

گلیسین<sup>۱</sup>، اوره<sup>۲</sup>، گلو تامیک اسید<sup>۳</sup>، سیاناتها<sup>۴</sup>، استامیدها<sup>۵</sup> در محلولهای راکد به آهستگی هیدرولیز می شوند. در این

1- Glycine

2- Urea

3- Glutamic acid

4- Cyanates

5- Acetamides

حالت با تقطیر در pH ۹/۵ فقط اوره به میزان ۷٪ و سیاناتها به مقدار ۵٪ هیدرولیز می‌گردند. گلیسین، هیدرازین<sup>۱</sup> و برخی از آمینها<sup>۲</sup> با معرف نسلر واکنش نموده و رنگ زرد مشخصی را ایجاد می‌کنند. ترکیبهای قلیایی آلی فرار مانند هیدرازین و آمینها در نتایج حجم‌سنجی اثر می‌گذارند. برخی از ترکیبهای آلی از جمله کتونها<sup>۳</sup>، آلدئیدها<sup>۴</sup>، الکلها، و بسیاری از آمینها ممکنست رنگ زرد یا سبز کدر و یا کدورت در آزمایش به روش تقطیر نسلر را ایجاد نمایند. اثر بعضی از این ترکیبها مانند فرم آلدئید<sup>۵</sup> را می‌توان با جوشانیدن در pH پایین از بین برد و سپس با روش نسلر آزمایش کرد، اگر نمونه دارای کلر باقی مانده باشد، قبل از تعیین آمونیاک باید با عملیات پیش‌آزمایشی اثر آن را خنثی نمود.

## ۳-۲ نگهداری نمونه

دقیق‌ترین نتایج، همواره از نمونه‌های تازه به دست می‌آیند. نمونه‌هایی که دارای کلر باقی مانده هستند، باید بی‌درنگ اثرش خنثی، تا با آمونیاک واکنش ننمایند. هرگاه آزمایش فوری نمونه میسر نباشد ۸ ml / ۰ سولفوریک اسید به هر لیتر نمونه اضافه و در دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری و انبارش شود تا تغییری در غلظت آمونیاک پدید نیاید. در نمونه‌های اسید زده شده برای تعیین آمونیاک، قبل از آزمایش باید بلادرنگ اثر اسید با KOH یا NaOH خنثی شود.

## ۴-۲ مرحله تقطیر مقدماتی

### ۱-۴-۲ بحث عمومی (کلیات)

برای کاهش هیدرولیز سیاناتها و مواد نیتروژن‌دار آلی نمونه، pH آن را با بافر بورات<sup>۶</sup> به ۹/۵ رسانده و در محلول بوریک اسید تقطیر و روی محصول تقطیر، آزمایش نسلر به عمل آید. در روش فنات و حجم‌سنجی، تقطیر در سولفوریک اسید صورت می‌پذیرد. آمونیاک تقطیر شده را می‌توان با رنگ‌سنجی<sup>۷</sup> با معرف نسلر یا فنات و یا حجم‌سنجی با سولفوریک اسید تعیین مقدار نمود. در شیوه فنی اخیر از شناساگر مخلوط استفاده می‌شود. گزینش رنگ سنجی و یا حجم‌سنجی بستگی به غلظت آمونیاک نمونه دارد.

---

1- Hydrazine  
3- ketones  
5- Formaldehyde  
7- Colorimetry

2- Amines  
4- Aldehydes  
6- Borate buffer

## ۲-۴-۲ دستگاه

### ۱-۲-۴-۲ دستگاه تقطیر

یک بالن ۲۰۰۰-۸۰۰ میلی لیتری پیرکس به یک سردکننده<sup>۱</sup> عمودی به طوری متصل شود که لبه خروجی محصول تقطیر در محلول بوریک اسید جمع کننده وارد گردد. در این دستگاه می بایست از لوله های آلومینیومی استفاده شود.

۲-۲-۴-۲ pH متر

### ۳-۴-۲ معرفها

### ۱-۳-۴-۲ آب مقطر بدون آمونیاک

این آب مقطر را می توان به دو روش تقطیر و یا تبادل یونی تهیه نمود.

### ۱-۱-۳-۴-۲ تبادل یونی

آب مقطر بدون آمونیاک با آب تقطیر شده از یک ستون تبادل یونی حاوی رزین<sup>۲</sup> تبادل کاتیونی اسیدی قوی مخلوط با رزین آنیونی قلبایی عبور داده شود، رزینهای انتخاب شود که توانایی زدایش ترکیبات آلی مداخله کننده در تعیین آمونیاک را داشته باشد.

### ۲-۱-۳-۴-۲ تقطیر

اثر آمونیاک احتمالی در آب مقطر با افزودن ۱/۰ میلی لیتر سولفوریک اسید به هر لیتر آب مقطر و تقطیر دوباره، حذف می گردد. به طور متناوب به آب تقطیر شده برم یا آب کلرزده شود تا هالوژن باقی مانده آزاد به ۲ تا ۵ میلی گرم بر لیتر برسد و پس از حداقل یک ساعت، تقطیر دوباره صورت گرفته و ۱۰۰ میلی لیتر محصول تقطیر اخیر دور ریخته شود. آب مقطر دوبار تقطیر از نظر خلوص واریسی گردد.

---

1- Condensor

2- Resin

چون امکان دارد آب مقطر تهیه شده در زمان انبارش با آمونیاک موجود در آب و دود در آزمایشگاه آلوده شود، برای هر سری از نمونه‌ها آب مقطر بدون آمونیاک تهیه شود. لازمست تمامی معرفها با آب مقطر بدون آمونیاک تهیه گردد.

#### ۲-۳-۴-۲ محلول بافر بورات

۸۸ میلی‌لیتر محلول NaOH ۰/۱ نرمال به ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۲۵ مول سدیم تترا بورات ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) اضافه شود (۵ گرم  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  یا ۹/۵ گرم  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot ۱۰\text{H}_2\text{O}$ ) تا یک لیتر رقیق گردد.

#### ۳-۳-۴-۲ سدیم هیدروکسید، ۶N

۲۴۰ گرم NaOH در یک لیتر آب مقطر بدون آمونیاک حل شود.

#### ۴-۳-۴-۲ عامل کلرزدا، $\frac{1}{7}\text{N}$

یک میلی‌لیتر از هر یک از معرفهای زیر برای حذف یک میلی‌گرم بر لیتر کلر باقی مانده به ۵۰۰ میلی‌لیتر نمونه اضافه شود. محلولهای تیوسولفات، سولفیت تازه تهیه و استفاده گردد.

#### ۱-۴-۳-۴-۲ فنیل آرسین اکسید<sup>۱</sup>

۱/۲ گرم  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}$  را در ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول سود ۰/۳ نرمال حل نموده، در صورت لزوم آن را صاف کرده و تا یک لیتر رقیق گردد (آب مقطر باید بدون آمونیاک باشد و این محلول سمی بوده و هنگام کار باید احتیاط به عمل آید).

#### ۲-۴-۳-۴-۲ محلول سدیم آرسنیت

۱/۰ گرم  $\text{NaAsO}_2$  را در آب مقطر بدون آمونیاک حل کرده و تا یک لیتر رقیق شود. (احتیاط : این محلول سمی است)

---

1- Phenylarsine oxide



## ۲-۴-۳-۴-۳ سدیم تیوسولفات

۳/۵ گرم  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  را در آب مقطر بدون آمونیاک حل نموده و تا یک لیتر رقیق شود.

۳-۴-۳-۵ عامل خنثی سازی: این عوامل با آب مقطر بدون آمونیاک تهیه شوند

۳-۴-۳-۱-۵ سدیم هیدروکساید، NaOH، یک نرمال .

۳-۴-۳-۲-۵ سولفوریک اسید،  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ، یک نرمال .

۳-۴-۳-۶ محلول جاذب: ۲۰ گرم  $\text{H}_3\text{BO}_3$  را در آب مقطر بدون آمونیاک حل نموده و تا یک لیتر رقیق گردد.

## ۲-۴-۴ روش کار

### ۲-۴-۴-۱ آماده کردن لوازم کار

به ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر بدون آمونیاک ۲۰ میلی لیتر بافر بورات اضافه نموده با سود ۶ نرمال روی pH ۹/۵ تنظیم شود. به این مخلوط چند دانه مروارید شیشه ای افزوده و قبل از تقطیر، محلول حرارت داده شود تا کمی بخار آن برای اطمینان از عدم وجود آمونیاک خارج گردد.

### ۲-۴-۴-۲ آماده سازی نمونه

حجم معینی از نمونه با آب مقطر بدون آمونیاک تا ۵۰۰ میلی لیتر رقیق شود. اگر نمونه دارای آمونیاک کمتر از  $100 \mu\text{g/L}$  باشد، حجم نمونه باید تا یک لیتر افزایش داده شود. کلر باقی مانده احتمالی باید حذف گردد؛ در صورت لزوم رقم pH نمونه به حدود ۷ تثبیت شود. ۲۵ میلی لیتر بافر بورات به نمونه مخلوط بالا افزوده و با سود ۶ نرمال رقم pH به ۹/۵ رسانده شود. در صورتی که pH متر در دسترس نباشد می توان از نوار کاغذی pH استفاده نمود.

### ۲-۴-۴-۳ تقطیر

برای کاهش آلودگیها پس از اتصال اجزای واحد، پیش از فرآیند تقطیر، با حرارت دادن نمونه پس از خروج مقداری بخار، تقطیر نمونه آغاز گردد. سرعت تقطیر ۶ تا ۱۰ میلی لیتر بر دقیقه تنظیم گردد و انتهای خروجی در یک ارلن مایر ۵۰۰ میلی لیتری حاوی ۵۰ میلی لیتر بوریک اسید وارد شده و ۳۰۰ میلی لیتر از محصول تقطیر با آب مقطر تا ۵۰۰ میلی لیتر رقیق گردد.

تعیین آمونیاک به روشهای نسلر، فئات و اسیدسنجی بر روی محلول تقطیر شده نمونه امکان پذیر است.

## ۵-۲ روش نسلر (مستقیم و پس از تقطیر)

### ۱-۵-۲ بحث عمومی (کلیات)

روش نسلر مستقیم فقط برای آبهای آشامیدنی خالص، آب طبیعی و خروجی فاضلابهای تصفیه شده به کار برده می شوند. این نمونه ها باید بی رنگ بوده و غلظت آمونیاک از  $20 \mu\text{g/L}$  بیشتر باشد. قرائت مستقیم نسلر روی فاضلابهای خانگی هنگامی به کار می رود که میزان خطای آزمایش قابل قبول ۱ تا ۲ میلی گرم بر لیتر باشد. چون در روش نسلر، این معرف ممکنست با کلسیم، آهن، منیزیم و سولفید واکنش نمایند با عملیات پیش آزمایشی به نمونه، در شرایط قلیایی سولفات روی اضافه می شود تا کدورتی پدید نیاید. مواد معلق و در بعضی از مواقع مواد رنگی به وسیله هم آورد (لخته)<sup>۱</sup> جدا و حذف می شود از رسوب یونهای کلسیم و منیزیم باقی مانده با معرف نسلر می توان با افزودن EDTA (اتیلن، دی آمین، تترا استیک اسید) و یا نمک راشل<sup>۲</sup> جلوگیری کرد. هر کاربری EDTA نیاز به مقدار زیادتری از معرف نسلر دارد، زیرا ممکنست EDTA با آمونیاک واکنش نماید.

رنگ زرد مایل به قهوه ای (رنگ زرد یا رنگ قهوه ای) تولید شده، به وسیله واکنش معرف نسلر با آمونیاک در طول موج معینی جذب می شود. رنگ زرد مشخص آمونیاک با غلظت کم ( $20-250 \mu\text{g}/50 \text{ ml}$ ) با حساسیت قابل قبول را می توان در طول موجهای  $425 - 400 \text{ nm}$  با مسیر نوری یک سانتیمتر اندازه گیری نمود. در مسیر نوری ۵ سانتیمتری دامنه، اندازه گیری آمونیاک بر حسب نیتروژن بین غلظتهای ۵ تا ۶۰ میکروگرم قابل توسعه می باشد. آمونیاک در غلظتهای نزدیک  $500 \mu\text{g}$  رنگ قهوه ای قرمزی ایجاد می کند که در طول موج  $450 - 500 \text{ nm}$  اندازه گیری می شود. اگر نورسنج (فتومتر) با باند وسیع از صافی رنگی<sup>۳</sup> به کار رود، ممکنست از قانون بیر<sup>۴</sup>، انحراف حاصل کند از این رو تهیه منحنی واسنجی<sup>۵</sup> در شرایط بالا ضروری است.

چنانچه معرف نسلر بسیار دقیق تهیه شده باشد در شرایط مطلوب قادر است آمونیاک را در غلظتهای کمتر از یک میکروگرم بر حسب نیتروژن اندازه گیری نماید. در نسلر یزاسیون مستقیم، نتایج تا مرز  $20 \mu\text{g/L}$  قابل اعتماد است. رقمهای کمتر از  $5 \mu\text{g/l}$  ممکنست با خطا توأم شود.

1- Floc

2- Rochelle salt

3- Color filter

4- Beer's law

5- Calibration curve

## ۲-۵-۲ دستگاه

یکی از دستگاههای رنگسنجی زیر مورد نیاز است.

- ۱-۲-۵-۳ فامسنج : (اسپکتر و فتومتر) قابل کاربری در طول موجهای nm ۴۰۰ - ۵۰۰ و مسیر نوری یک سانتیمتر یا بیشتر.
- ۲-۲-۵-۳ نورسنج با صافی رنگی: صافی بنفش nm ۴۰۰-۴۲۵ مسیر نوری یک سانتیمتر و یا بیشتر، صافی به رنگ آبی انتخاب و آمونیاک با غلظتهای زیاد به کار برده می شود.
- ۳-۲-۵-۳ لوله های نسلر با حجم ۵۰ میلی لیتر از نوع بلند
- ۴-۲-۵-۳ دستگاه pH متر با الکترودهای مربوطه.

## ۳-۵-۲ معرفها

تمامی معرفهایی که در مرحله تقطیر مقدماتی ردیف ۳-۴ معرفی شده به جز بافر بورات و محلول جاذب مورد نیاز بوده و معرفهای زیر همگی باید با آب مقطر بدون آمونیاک تهیه شوند.

- ۱-۳-۵-۲ محلول سولفات روی : ۱۰۰ گرم  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  در یک لیتر آب مقطر رقیق گردد.
- ۲-۳-۵-۲ معرف تثبیت کننده : این تثبیت کننده ها E.D.T.A و نمک راشل می باشند که از رسوب کلسیم یا منیزیم جلوگیری می نمایند. این معرفها در نمونه های تقطیر نشده در شرایط قلیایی معرف نسلر به کار می روند.
- ۱-۲-۳-۵-۲ معرف EDTA: ۵۰ گرم دی سدیم اتیلن دی آمین تترا استات دی هیدرات که به اسامی (اتیلن دی نیتریلو<sup>۱</sup>، تریلون B<sup>۲</sup>، تتریپلکس نمره ۳<sup>۳</sup>) خوانده می شود در ۶۰ میلی لیتر آب دارای ۱۰ گرم NaOH حل گردد، در صورت لزوم کمی حرارت داده و پس از رسیدن به حرارت اتاق تا ۱۰۰ میلی لیتر رقیق شود.
- ۲-۲-۳-۵-۲ محلول نمک راشل : ۵۰ گرم پتاسیم سدیم تارتارات تتراهیدرات  $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$  در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل گردد. معمولاً در این نمک آمونیاک وجود دارد که با جوشاندن ۳۰ میلی لیتر آن و سرد کردن و رقیق کردن تا ۱۰۰ میلی لیتر آمونیاک زدایی می شود.
- ۳-۳-۵-۲ معرف نسلر : ۱۰۰ گرم  $HgI_2$  و ۷۰ گرم KI را در کمی آب حل کرده و به آهستگی به این مخلوط در حال به هم زدن ۵۰۰ میلی لیتر آب و ۱۶۰ گرم NaOH اضافه و تا یک لیتر رقیق شود. این معرف در

1- Ethylenedinitrilo

2- Trilon B

3- Titriplex No. 3

بطری قهوه‌ای درب لاستیکی در شرایط معمولی و به دور از آفتاب تا یک‌سال پایدار است، برای حصول اطمینان از تشکیل رنگ مشخصه این معرف، آن را با آمونیاکی با غلظت معادل ۱۰۰ میکروگرم برحسب نیتروژن و ارسی نمایید که در مدت ۱۰ دقیقه پس از افزودن معرف نسلر نباید رسوب تولید نموده و تا دو ساعت رسوبی ظاهر نشود (این معرف سمی است).

۴-۳-۵-۲ محلول آمونیم مادر: ۳/۸۱۹ گرم آمونیم کلراید را در ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک کرده، در آب حل و تا یک لیتر رقیق شود.

$$1/100 \text{ ml} = 1/100 \text{ mg N} = 1/22 \text{ mg NH}_3$$

۵-۳-۵-۲ محلول آمونیم استاندارد: ۱۰/۰۰ میلی‌لیتر از محلول آمونیم مادر در یک لیتر آب رقیق گردد.

$$1/100 \text{ ml} = 10/0 \text{ } \mu\text{g N} = 12/2 \text{ } \mu\text{g NH}_3$$

۶-۳-۵-۲ محلولهای رنگی ماندگار:

۱-۶-۳-۵-۲ محلول پتاسیم کلروپلاتینات: ۲/۰ گرم  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  در ۳۰۰ تا ۴۰۰ میلی‌لیتر آب حل و با افزایش ۱۰۰ میلی‌لیتر  $\text{HCl}$  غلیظ تا یک لیتر رقیق گردد.

۲-۶-۳-۵-۲ محلول کبالتوس کلرید: ۱۲/۰ گرم  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل گردد. ۱۰۰/۰ میلی‌لیتر  $\text{HCl}$  غلیظ به آن اضافه کرده و تا یک لیتر رقیق شود.

## ۴-۵-۲ روش آزمایش

۱-۴-۵-۲ عملیات با نمونه تقطیر نشده: در صورت نیاز، کلر باقی‌مانده نمونه با معادل عامل کلرزدا  $\text{N}/70$  حذف گردد. یک میلی‌لیتر  $\text{ZnSO}_4$  به ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه اضافه شده و خوب مخلوط شود. برای این‌که pH نمونه به ۱۰/۵ برسد، ۰/۴ تا ۰/۵ میلی‌لیتر  $\text{NaOH}$  افزوده، سپس رقم pH فوق با pH متر و ارسی شود. نمونه عمل شده بالا را چند دقیقه به حال خود گذاشته تا هماوردهای سنگین (لخته) فرونشسته و نمونه‌ای صاف و بی‌رنگ به دست آید. اگر لازم باشد می‌توان از صاف کردن و یا عمل گریز از مرکز استفاده نمود. برای اطمینان از عدم وجود آمونیاک در منافذ کاغذ صافی آن را قبل از به کار بردن با آب مقطر بدون آمونیاک شستشو دهید. از ۲۵ میلی‌لیتر نمونه صاف شده اولیه استفاده نشده و دور ریخته گردد.

۲-۴-۵-۲-۱ نمونه‌های خام و تقطیر نشده: ۵۰٪ میلی‌لیتر از نمونه برداشت کرده و در صورتی که حجمهای کمتری از نمونه به کار رود با آب مقطر بدون آمونیاک تا ۵۰٪ میلی‌لیتر رقیق شود. اگر غلظت یونهای مانند کلسیم، منیزیم، آهن و غیره در نمونه خام، با معرف نسلر، رسوب یا کدورت ایجاد نمایند، یک قطره (۰/۰۵ میلی‌لیتر) معرف E.D.T.A و یا ۱ تا دو قطره (۰/۰۵ تا ۰/۱ میلی‌لیتر) محلول نمک راشل به نمونه اضافه کرده و خوب تکان داده و سپس ۲ میلی‌لیتر معرف نسلر به نمونه خام اضافه شود و اگر محلول نمک راشل به کار رود، یک میلی‌لیتر از معرف نسلر کافی است.

۲-۴-۵-۲-۲ نمونه‌های تقطیر شده: بوریک اسید جاذب آمونیاک موجود در نمونه تقطیر شده با یکی از راههای زیر خنثی شود. با استفاده از دو میلی‌لیتر از معرف نسلر، مقدار اضافی معرف قلیائیت نمونه به میزان مطلوب برسد و یا بوریک اسید را با NaOH خنثی نموده و آنگاه یک میلی‌لیتر معرف نسلر اضافه شود.

۲-۴-۵-۲-۳ آماده‌سازی نمونه‌ها: در لاستیکی لوله‌های نسلر را به دقت با آب مقطر بدون آمونیاک شست و شو داده، سپس در لوله‌ها را بسته و شش بار لوله‌ها وارونه و تکان داده شود. این تجارب برای نمونه‌ها، استانداردها و محلول شاهد به طور یکسان در شرایط گرمایی آزمایشگاه به کار گرفته شود. زمان پیدایش رنگ برای نمونه‌ها و استانداردها ۱۰ دقیقه و در مورد آمونیاک در غلظتهای کم ۳۰ دقیقه است.

۲-۴-۵-۲-۴ اندازه‌گیری غلظت رنگ آمونیاک: اندازه‌گیری غلظت رنگ به روشهای نورسنجی و یا چشمی صورت می‌گیرد.

الف - اندازه‌گیری نورسنجی (فتومتر): مقدار نور جذب شده و یا عبور یافته در هریک از دستگاههای فامسنجی و یا نورسنجی مجهز به صافی رنگی، با تهیه منحنی واسنجی قابل محاسبه می‌باشد. نمونه‌های محلولهای شاهد و استاندارد تقطیر شده تا ۵۰۰ میلی‌لیتر رقیق شوند. حال به ۳۰۰ میلی‌لیتر از محلولهای تقطیر شده، ۵۰ میلی‌لیتر بوریک اسید جاذب وارد و تا ۵۰۰ میلی‌لیتر رقیق شوند. از این فرآورده ۵۰ میلی‌لیتر برای نسلریزاسیون برداشت گردد.

ب - مقایسه چشمی: رنگ تولید شده را با رنگ آمونیاکهای استاندارد ناماندگار و ماندگار مقایسه و غلظت مربوطه یادداشت شود.

برای تهیه استانداردهای ناماندگار و ماندگار به شرح زیر عمل می‌شود.

- استانداردهای ناماندگار<sup>۱</sup>: یک سری استانداردهای رنگی چشمی در لوله‌های نسلر ۵۰ میلی‌لیتری تهیه گردد، بدین ترتیب که مقدار ۰، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۷، ۱/۰، ۱/۴، ۱/۷، ۲/۰، ۲/۵، ۳/۰، ۳/۵، ۴/۰، ۵/۰، ۶ میلی‌لیتر

1- Temporary

محلول آمونیم کلراید استاندارد در لوله‌های نسلر وارد شود تا ۵۰ میلی لیتر رقیق گردد، سپس یک میلی لیتر معرف نسلر به هر یک از لوله‌ها اضافه و مخلوط گردد.

- استانداردهای ماندگار<sup>۱</sup>: مطابق جدول ۲ حجمهایی از محلول پتاسیم کلروپلاتینات و کبالتوس کلراید در لوله‌های نسلر ۵۰ میلی لیتری وارد و تا خط نشانه رقیق و مخلوط گردد.

جدول ۲- تهیه استانداردهای رنگی ماندگار برای تعیین آمونیاک بر حسب نیتروژن به روش چشمی

ردیف	آمونیاک بر حسب نیتروژن $\mu\text{g}$	حجم تقریبی محلول پلاتین ml	حجم تقریبی محلول کیالت ml
۱	۰	۱/۲	۰
۲	۲	۲/۸	۲
۳	۴	۴/۷	۴
۴	۷	۵/۹	۷
۵	۱۰	۷/۷	۱۰
۶	۱۴	۹/۹	۱۴
۷	۱۷	۱۱/۴	۱۷
۸	۲۰	۱۲/۷	۲۰
۹	۲۵	۱۵	۲۵
۱۰	۳۰	۱۷/۳	۳۰
۱۱	۳۵	۱۹	۳۵
۱۲	۴۰	۱۹/۷	۴۰
۱۳	۴۵	۱۹/۹	۴۵
۱۴	۵۰	۲۰	۵۰
۱۵	۶۰	۲۰	۶۰

ارقام داده شده در جدول ۲ تقریبی بوده و برای آزمایشهای دقیق تر از معرف نسلر استفاده شود. تشخیص شفافیت و رنگها بستگی به دقت چشم آزمایش کننده دارد، بنابراین باید رنگهای استاندارد ناماندگار با این استانداردها مقایسه شوند. استاندارد مذکور اگر دور از گرد و غبار قرار گیرد تا چند ماه قابل اعتماد است. زمان مقایسه ۱۰ تا ۳۰ دقیقه پس از افزودن معرف نسلریز بوده که بستگی به زمان واکنش آمونیاک با معرف نسلر دارد.

## ۲-۵-۵ محاسبه

قبل از اقدام برای تعیین و محاسبه مقدار نیتروژن موجود در آب مقطر بدون آمونیاک که در عملیات رقیق‌سازی نمونه اصلی به کار رفته، باید از رقم محاسبه شده نهایی کسر شود. همچنین معرف شاهد برای بافر بورات و سود ۶N که احتمالاً برای نمونه به کار رفته باید در نظر گرفته شده و از مقدار نهایی کم گردد. مقدار کل آمونیاک نمونه‌های خام و تقطیر شده بر حسب نیتروژن از معادله زیر قابل محاسبه است.

$$\text{mg/l N} = \frac{A}{\text{میلی لیتر نمونه}} \times \frac{B}{C}$$

A میکروگرم نیتروژن به دست آمده از رنگ‌سنجی

B میلی‌لیتر کل محصول تقطیر و اسید جاذب

C میلی‌لیتر، حجم نمونه تقطیر شده در نسلریزاسیون

نسبت  $\frac{B}{C}$  فقط برای نمونه‌های تقطیر شده کاربرد داشته و در قرائت‌های مستقیم از معادله حذف می‌شود.

## ۲-۶-۲ روش فنات

### ۲-۶-۲-۱ بحث عمومی

اصل: از واکنش آمونیاک و هیپوکلرید با فنل در حضور نمک منگنز مواد اندوفنلی با رنگ آبی پررنگ شکل می‌گیرد.

عوامل مداخله‌گر: قلیائیت از ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به بالا، اسیدیته در غلظت‌های بیشتر از ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، رنگ و کدورت از جمله عوامل مداخله‌گر در این روش هستند. عوامل نامبرده با تقطیر از نمونه حذف می‌گردند.

### ۲-۶-۲-۲ دستگاه

فام‌سنج (اسپکتروفتومتر)، با طول موج ۶۳۰ nm و فاصله نوری تقریبی یک سانتیمتر و یا نورسنج با صافی نارنجی مایل به قرمز و فاصله نوری یک سانتیمتر به همراه یک به هم‌زن ربایشی<sup>۱</sup> برای رنگ‌سنجی نمونه مورد نیازند.

## ۲-۶-۳ معرفیها

- ۱-۳-۶-۲ آب مقطر بدون آمونیاک: مطابق دستورالعمل ردیف ۳-۴ عمل شود.
- ۲-۳-۶-۲ معرف هیپوکلروس اسید: ۱۰ میلی لیتر از رنگ برهای تجارתי کلردار ۵٪ را به ۴۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده، با کلریدریک اسید، pH آن تا ۶/۵ الی ۷ تنظیم گردد. این معرف ناپایدار بوده و هفتگی تهیه شود.
- ۳-۳-۶-۲ محلول سولفات منگنز ۰/۰۰۳ مول بر لیتر: ۵۰ میلی گرم  $MnSO_4 \cdot H_2O$  در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل گردد.
- ۴-۳-۶-۲ معرف فئات: ۲/۵ گرم سود NaOH و ۱۰ گرم فنل،  $C_6H_5OH$  در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر بدون آمونیاک حل شود. این معرف چون در حالت راکد بودن تیره می شود بهتر است به طور هفتگی تهیه گردد.
- ۵-۳-۶-۲ محلول آمونیم مادر: ۳۸۱/۹ میلی گرم آمونیم کلراید  $NH_4Cl$  بی آب در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر بدون آمونیاک حل شده و سپس تا ۱۰۰۰ میلی لیتر رقیق گردد.

$$1/100 \text{ میلی لیتر} = 100 \mu gN = 122 \mu gNH_3$$

- ۶-۳-۶-۳ محلول آمونیم استاندارد ۵/۰۰ میلی لیتر از محلول آمونیم مادر در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر بدون آمونیاک رقیق گردد.

$$1/100 \text{ میلی لیتر} = 0/500 \mu g N = 0/61 \mu gNH_3$$

## ۲-۶-۴ روش آزمایش

در یک بشر ۵۰ میلی لیتر به ۱۰/۰ میلی لیتر از نمونه یک قطره معادل ۰/۰۵ میلی لیتر محلول منگنز سولفات  $MnSO_4$  وارد و آن را روی یک به هم زن ربایشی قرار داده و ۰/۵ میلی لیتر هیپوکلروس اسید بدان افزوده و بی درنگ قطره قطره تا ۰/۶ میلی لیتر معرف فئات اضافه گردد. برای تسهیل در کار از دو پیپت که یکی روی ۰/۵ میلی لیتر برای اسید و دیگری با قطره شماری روی ۰/۶ میلی لیتری نشانه گذاری شده استفاده شود. نمونه ها تکان داده شده و برای هر سری کار، محلول شاهد تهیه گردد. در زمان پیدایی رنگ حداقل ۱۰ دقیقه و رنگ محلول تا ۲۴ ساعت پایدار است. صفر رنگ سنج با محلول شاهد تنظیم و رنگ آبی در ۶۳۰ nm قابل جذب است، ولی اندازه گیری از ۶۰۰ تا ۶۶۰ nm نیز رضایت بخش می باشد. منحنی واسنجی با آمونیاک از ۰/۱ الی ۵ میکروگرم بر حسب نیتروژن تهیه گردد. عملیات روی استانداردها مشابه نمونه اجرا شود.



## ۲-۶-۵ محاسبه

قانون بیر حاکم بوده و غلظت آمونیاک بر حسب نیتروژن از رابطه زیر به دست می آید:

$$N = \frac{A \times B}{C \times S} \times \frac{D}{E}$$

در این رابطه: A جذب نمونه، B میکروگرم آمونیاک نیتروژن استاندارد به کار رفته، C جذب استاندارد، S میلی لیتر نمونه آب به کار رفته، D محلول تقطیر کل شامل اسید جاذب E میلی لیتر محلول تقطیر به کار رفته برای توسعه رنگ و نسبت  $\frac{D}{E}$  فقط برای نمونه های تقطیر شده کاربرد دارد.

A رقم جذب نمونه

B میکروگرم آمونیاک نیتروژن استاندارد به کار رفته

C رقم جذب محلول استاندارد

S میلی لیتر نمونه آب به کار رفته

D حجم محلول تقطیر کل شامل اسید جاذب معرف خنثی آب مقطر بدون آمونیاک می باشد.

E حجم بر حسب میلی لیتر محلول تقطیر به کار رفته برای توسعه رنگ و نسبت  $\frac{D}{E}$  فقط برای نمونه های تقطیر شده کاربرد دارد.

## ۲-۷ روش اسیدسنجی

### ۲-۷-۱ بحث عمومی

روش اسیدسنجی فقط در مورد نمونه هایی که در مرحله تقطیر مقدماتی ردیف ۳-۴ تقطیر شده اند کاربرد دارد. جدول ۳ راهنمای گزینش حجم نمونه برای تقطیر و روش حجم سنجی می باشد.

جدول ۳- راهنمای گزینش حجم نمونه

برای تقطیر و روش حجم سنجی

حجم نمونه ml	آمونیاک نیتروژن در نمونه mg/l
۲۵۰	۵-۱۰
۱۰۰	۱۰-۲۰
۵۰	۲۰-۵۰
۲۵	۵۰-۱۰۰

## ۲-۷-۲ لوازم کار

دستگاه تقطیر: مشابه ردیف ۳-۴

## ۳-۷-۲ معرفیها

- ۱-۳-۷-۲ محلول مخلوط شناساگر: ۲۰۰ میلی گرم متیل قرمز در ۱۰۰ میلی لیتر اتانول یا ایزوپروپیل الکل ۹۵٪ حل گردد. ۱۰۰ میلی گرم متیلن آبی در ۵۰ میلی لیتر اتیل الکل یا ایزوپروپیل الکل حل شود. محلولهای حاصل با یکدیگر مخلوط شوند. این شناساگر به طور ماهانه تهیه شود.
- ۲-۳-۷-۲ محلول بوریک اسید شاخص: ۲۰ گرم  $H_2BO_3$  در آب مقطر بدون آمونیاک حل، ۱۰ میلی لیتر محلول شناساگر مخلوط به آن افزوده و تا یک لیتر رقیق شود.
- ۳-۳-۷-۲ سولفوریک اسید استاندارد ۰/۰۲ نرمال: ۳ میلی لیتر سولفوریک اسید  $H_2SO_4$  در یک لیتر آب مقطر بدون آمونیاک رقیق شود. نرمالیتته این اسید ۰/۱ نرمال است حال ۲۰۰ میلی لیتر از اسید ۰/۱ نرمال در یک لیتر آب مقطر رقیق و نرمالیتته آن با  $Na_2CO_3$ ، ۰/۰۵ نرمال وارسی گردد. اگر اسید ۰/۰۲۰۰ نرمال باشد.  $1\text{ ml} = 280\ \mu\text{g/l}$

## ۴-۷-۲ روش آزمایش

- ۱-۴-۷-۲ مطابق دستورالعمل ردیف ۳-۴ نمونه تقطیر، از بوریک اسید به عنوان محلول جاذب محصول تقطیر استفاده شود.
- ۲-۴-۷-۲ نمونه های رسوب یا لجن: بلادرنگ با دقت  $\pm 1\%$  از نمونه مرطوب دارای حدود یک گرم مواد جامد خشک در یک بطری وزن شود. نمونه با آب مقطر، شسته وارد یک بالن کج دال ۵۰۰ میلی لیتر گردد و حجم آن با آب مقطر بدون آمونیاک به ۲۵۰ میلی لیتر رسانده شود. یک قطعه پارافین اضافه نموده و تقطیر شود و سپس ۱۰۰ میلی لیتر محصول تقطیر جمع آوری گردد.
- ۳-۴-۷-۲ حجم سنجی آمونیاک با سولفوریک اسید ۰/۰۲ نرمال: با افزودن شناساگر و اسیدسنجی تا حصول رنگ ارغوانی مایل به صورتی ادامه می یابد.
- ۴-۴-۷-۲ محلول شاهد: در تمام مراحل محلول شاهد تهیه شده و نتایج حاصل با آن تصحیح گردد.

## ۵-۷-۲ محاسبه

$$N = \frac{(A-B) \times 280}{\text{میلی لیتر نمونه}}$$

A میلی لیتر  $H_2SO_4$  به کار رفته برای حجم سنجی

B میلی لیتر  $H_2SO_4$  به کار رفته برای حجم سنجی محلول شاهد

### ۳- نیتريت

### ۱-۳ بحث عمومی

۱-۱-۳ اصل: تعیین غلظت نیتريت با شکل‌گیری رنگ ارغوانی مایل به سرخ گروه آزو<sup>۱</sup> که در pH اسیدی ۲ تا ۲/۵ با سولفانيليك اسيد<sup>۲</sup> دی‌ازوتیزه شده<sup>۳</sup> و N-(۱- نفتیل) - اتیلن دی‌آمین دی‌هیدروکلريد<sup>۴</sup> ها تولید می‌شود، اندازه‌گیری می‌گردد. روش دی‌ازوتیزاسیون برای تعیین غلظت نیتريت از ۱ تا ۲۵ میکروگرم بر لیتر بر حسب نیتروژن مناسب می‌باشد. اندازه‌گیری رنگ به روشهای رنگ‌سنجی را می‌توان برای غلظتهای ۵ تا ۵۰ میکروگرم بر لیتر نیتريت بر حسب نیتروژن به کار گرفت. چنان‌که فاصله نوری ۵ سانتیمتر و صافی رنگ سبز در دسترس باشد، سیستم رنگ تا ۱۸۰ میکروگرم بر لیتر نیتريت بر حسب نیتروژن با فاصله نوری یک سانتیمتر در ۵۴۳ نانومتر از قانون بیر تبعیت می‌کند.

۲-۱-۳ عوامل مداخله‌گر: کلر باقی‌مانده آزاد و نیتروژن تری‌کلريد نمونه، با نیتريت ناسازگاری شیمیایی دارند. نیتروژن تری‌کلريد هنگام افزودن معرف، رنگ سرخی ایجاد می‌کند که اثر آن با اضافه نمودن معرف N-(۱- نفتیل) اتیلن دی‌آمین دی‌هیدروکلريد قبل از کاربرد سولفانيليك اسيد به کمترین مقدار خود می‌رسد. رنگ نارنجی به علت غلظت زیاد نیتروژن تری‌کلريد نمونه، باقی می‌ماند در چنین وضعیتی مقتضی است نمونه از نظر کلر آزاد موجود و نیتروژن تری‌کلريد واریسی شود. یونهای که در زیر نامبرده شده‌اند با ایجاد رسوب اثر مداخله‌گر داشته و نباید هنگام آزمایش وجود داشته باشند. از جمله: انتیموان، طلا، بیسموت، آهن سه ظرفیتی، سرب، جیوه، نقره، کلروپلاتینات و متاوانادات، یون مس با واکنش دهندگی در تجزیه نمک دی‌ازونیوم<sup>۵</sup> در نتیجه کار اثر می‌گذارد. یونهای رنگی نباید در نمونه موجود باشد، زیرا سیستم رنگی را تغییر می‌دهند. مواد جامد باید با عبور از کاغذ صافی با منافذی به قطر ۰/۴۵ میکرومتر قبل از پیدایش و توسعه رنگ حذف گردد.

۳-۱-۳ نگهداری و انبارش نمونه: تعیین نیتريت باید روی نمونه‌های تازه و بی‌درنگ صورت پذیرد تا از تبدیل نیتريت به نترات به وسیله باکتریهای نیتروژن‌جولوگیری شود. برای نگهداری نمونه‌ها به هیچ وجه نباید از اسید استفاده نمود. در یک دوره زمانی کوتاه مدت نگهداری برای ۱-۲ روز با کاهش گرمای نمونه تا ۲۰- درجه سانتیگراد و یا افزایش ۴۰ میلی‌گرم HgCl<sub>۲</sub> می‌توان آن را تثبیت نمود.

1- Azo

2- Sulfanilic acid

3- Diazotized

4- N - (1 - Naphthyl - ethylene diamine dihydrochloride

5- Diazonium salt

### ۲-۳ دستگاه

لوازم رنگ‌سنجی: برای رنگ‌سنجی یکی از دستگاه‌های زیر مورد نیاز می‌باشد.

- ۱-۲-۳ فام‌سنج (اسپکتروفوتومتر)، قابل استفاده در ۵۴۳ نانومتر با فاصله نوری یک سانتیمتر یا بیشتر.
- ۲-۲-۳ نورسنج با صافی (فیلتر فوتومتر)، فاصله نوری یک سانتیمتر یا بیشتر، مجهز به فیلتر رنگ سبز با بیشینه عبوری نور نزدیک ۵۴۰ نانومتر.
- لوله‌های نسلر، ۵۰ میلی‌لیتری بلند

### ۳-۳ معرفیها

تمامی معرفیها باید از مواد شیمیایی سفیدرنگ باشند.

- ۱-۳-۳ آب مقطر بدون نیتريت: اگر آب مقطر کاربردی بدون نیتريت در دسترس نمی‌باشد، از دو راهکار می‌توان اقدام به تهیه آب مقطر بدون نیتريت نمود.

- راهکار نخست: به یک لیتر آب مقطر یک بلور پتاسیم پرمنگنات و یک بلور باریم یا کلسیم هیدروکسید اضافه کرده، دوباره در دستگاه تقطیر پیرکس ریخته عمل تقطیر انجام می‌شود. ۵۰ میلی‌لیتر از محصول تقطیر اولیه دور ریخته شود. وجود پرمنگنات در آب مقطر بدون نیتريت مجدداً با ارتوتولیدین واریسی شود.

- راهکار دوم: یک میلی‌لیتر  $H_2SO_4$  غلیظ و ۰/۲ میلی‌لیتر محلول منگانیوس سولفات (۳۶/۴ گرم ۱۰۰ درصد میلی‌لیتر  $MnSO_4 \cdot H_2O$ ) به هر لیتر آب مقطر اضافه شود. با یک تا سه میلی‌لیتر محلول پتاسیم پرمنگنات رنگ آب مقطر بالا صورتی می‌گردد. (۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر  $KMnO_4$ ) معرف سولفانیلامید<sup>۱</sup>: ۵ گرم سولفانیلامید در مخلوطی از ۵۰ میلی‌لیتر  $HCl$  غلیظ و حدود ۳۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و تا ۵۰۰ میلی‌لیتر با آب مقطر رقیق گردد. این محلول تا چند ماه پایدار می‌ماند.

۳-۳-۳ محلول N-(۱- نفتیل) - اتیلن دی آمین دی هیدروکلرید:

۵۰۰ میلی‌گرم دی هیدروکلرید<sup>۲</sup> در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و در بطری قهوه‌ای رنگ نگهداری شود، این محلول ماهانه تهیه گردد و چنانچه رنگ قهوه‌ای ایجاد شود باید فوراً اقدام به تهیه محلول تازه شود.

۴-۳-۳ هیدروکلریدریک اسید، ۱+۳،  $HCl$

۵-۳-۳ محلول نیتريت مادر: برای تهیه محلول نیتريت از  $NaNO_2$  تجارتي با خلوص ۹۹٪ استفاده شود.

1- Sulfanilamide

2- Dihydrochloride

نیتريت در مجاورت رطوبت به آسانی و به فوریت اکسایش پیدا می‌کند، از این رو در تهیه این معرف بطریهای نو به کار برده شود. میزان  $\text{NaNO}_2$  قبل از ساختن محلول مادر تعیین گردد. و درب بطری را محکم بسته و از تماس هوا جلوگیری شود. برای تعیین میزان سدیم نیتريت، مقدار زیادتری محلول پتاسیم پرمنگنات استاندارد به محلول مادر اضافه کرده، سپس با یک واکنش‌کننده مانند سدیم اکسالات و یا محلول سولفات آهن آمونیاکی رنگ پرمنگنات را بی‌رنگ نموده و در خاتمه با پتاسیم پرمنگنات استاندارد دوباره حجم‌سنجی گردد.

۱-۵-۳-۳ طرز تهیه محلول نیتريت مادر:  $1/232$  گرم  $\text{NaNO}_2$  در آب مقطر بدون نیتريت حل نموده و تا یک

لیتر رقیق شود. برای نگهداری این محلول یک میلی‌لیتر کلروفرم اضافه گردد.  $1 \text{ ml} = 250 \mu\text{gN}$

۲-۵-۳-۳ استاندارد نمودن محلول نیتريت مادر:  $50/100$  میلی‌لیتر پتاسیم پرمنگنات استاندارد  $0/05 \text{ N}$  را با

پیپت کشیده،  $5$  میلی‌لیتر  $\text{H}_2\text{SO}_4$  غلیظ و  $50/100$  میلی‌لیتر محلول نیتريت مادر را در یک بالن ژوزو

یا بطری در بسته ریخته، به طوری که نوک پیپت نیتريت پایین‌تر از پرمنگنات اسیددار قرار گیرد. آنگاه

بالن را خوب تکان داده و روی یک اجاق برقی سطح  $70-80$  درجه سانتیگراد گرم شود. رنگ

پرمنگنات با افزودن محلول اکسالات استاندارد  $0/05 \text{ N}$  ( $3/35$  گرم  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  بر لیتر) زایل

می‌شود که این کار روی حجمهای  $10/100$  میلی‌لیتری انجام می‌شود. محلول اکسالات سدیم اضافی را

با  $0/05 \text{ NKMnO}_4$  تا نقطه نهایی رنگ صورتی پریده حجم‌سنجی شود. در کلیه مراحل کار از

محلول شاهد و آب مقطر بدون نیتريت استفاده گردد.

اگر محلول  $0/05$  نرمال سولفات آهن آمونیاکی به کار گرفته شود، نیازی به گرم کردن  $70$  تا  $80$  درجه

سانتیگراد نیست. دوره واکنش بین پرمنگنات و سولفات آهن آمونیاکی پنج دقیقه قبل از حجم‌سنجی

نهایی  $\text{KMnO}_4$  است. استاندارد  $0/05$  نرمال سولفات آهن آمونیاکی دارای  $19/607$  گرم

$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $20$  میلی‌لیتر  $\text{H}_2\text{SO}_4$  غلیظ در یک لیتر است. با استفاده و کاربرد

معادله زیر می‌توان غلظت نیتريت بر حسب نیتروژن محلول مادر را محاسبه نمود.

$$A = \frac{(B \times C) - (D \times E) \times 7}{F}$$

A میلی‌گرم بر میلی‌لیتر نیتريت نیتروژن محلول مادر

B کل میلی‌لیتر پرمنگنات به کار رفته

C نرمالیه  $\text{KMnO}_4$  استاندارد

D کل میلی‌لیتر احیا کننده اضافه شده

E نرمالیه احیا کننده استاندارد

F میلی‌لیتر  $\text{NaNO}_2$  مادر به کار رفته و حجم‌سنجی

هر یک میلی لیتر ۴ KMnO<sub>۵</sub> ۰/۰۵ نرمال مصرفی به وسیله نیتريت معادل ۱/۷۲۵ μg سدیم نیتريت و یا ۳۵۰ μgN می باشد.

۶-۳-۳ محلول نیتريت میانی: برای معادله  $G = \frac{12/5}{A}$  حجم نیتريت مادر مورد نیاز برای نیتريت میانی (انیتريت) یا G، به دست آورده شود.

حجم حساب شده G (تقریباً ۵۰ میلی لیتر محلول) تا ۲۵۰ میلی لیتر رقیق گردد، این محلول روزانه تهیه شود.

$$1/00 \text{ ml} = 50/0 \text{ } \mu\text{gN}$$

۷-۳-۳ محلول استاندارد نیتريت: ۱۰/۰۰ میلی لیتر محلول نیتريت میانی تا ۱۰۰۰ میلی لیتر رقیق گردد. این محلول روزانه تهیه شود  $1/00 \text{ ml} = 0/500 \text{ } \mu\text{gN}$

#### ۴-۳ روش کار

۱-۴-۳ زدایش کدورت: اگر نمونه دارای مواد جامد معلق است از کاغذ صافی ۰/۴۵ μm عبور داده شود.

۲-۴-۳ توسعه رنگ: ۵۰ میلی لیتر نمونه خنثی pH ۷، انتخاب و چنانچه حجم کمتری باشد تا ۵۰ میلی لیتر رقیق شده و pH آن تنظیم شود. با پیپت اتوماتیک یک میلی لیتر محلول سولفانیلامید اضافه گردد، ۲ تا ۸ دقیقه دوره زمانی واکنش این معرف است. پس از این زمان یک میلی لیتر محلول ۱- نفتیل- اتیلن دی آمین اضافه و فوراً مخلوط گردد.

۳-۴-۳ نورسنجی (فتومتر) پس از ۱۰ دقیقه تا دو ساعت از اضافه کردن معرف جذب نوری یا عبور نوری در ۵۴۳ nm اندازه گیری شود.

جدول ۴- راهنمای تعیین کننده فاصله نوری مناسب با غلظتهای NO<sub>۲</sub>-N است.

μg/l NO <sub>۲</sub> -N	فاصله نوری Cm
۲-۲۰	۱
۲-۶	۵
کمتر از ۲	۱۰

در این عملیات واری‌های موازی با نیتریتهای استاندارد به کار رود. پس از تهیه معرفهای جدید منحنیهای واسنجی دوباره تعیین و واری‌گری گردد.

۳-۴-۴ استانداردهای رنگی در مقایسه چشمی: یک سری استاندارد رنگی مناسب به منظور مقایسه چشمی در لوله‌های نسلر تهیه شوند. برای این کار حجمهای ۰، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۷، ۱/۰، ۲/۰، ۲/۵ میلی‌لیتر سدیم نیتريت استاندارد به لوله‌های نسلر وارد نموده تا ۵۰ میلی‌لیتر با آب مقطر بدون نیتريت رقیق شوند. احجام بالا دارای غلظتهای NO<sub>2</sub>-N بترتیب ۰، ۱/۰، ۲/۰، ۴/۰، ۷/۰، ۱۰/۰، ۱۴، ۱۷، ۲۰، ۲۵ میکروگرم است.

۳-۵ محاسبه

$$\text{mg/l نیتريت N} = \frac{\text{N نیتريت } \mu\text{g}}{\text{میلی لیتر نمونه}}$$

## ۴- نیترات

### ۴-۱ گزینش روش آزمایش

در اثر وجود عوامل مداخله‌گر احتمالی و دامنه غلظتی محدود، تعیین نیترات مشکل بوده و نیاز به کاربرد روشهای نسبتاً پیچیده همراه با شیوه‌های فنی گوناگون دارد. این بخش شامل دو شیوه فنی، غربال کردن<sup>۱</sup> فرابنفش<sup>۲</sup> و روش بروسین<sup>۳</sup> تعیین نیترات نمونه است که گزینه هر یک بستگی به عوامل مداخله‌گر و دامنه غلظتی نیترات دارد.

یکی از روشهای غربالی، شیوه فنی به کارگیری روش فرابنفش است که  $\text{NO}_3^-$  را در  $220$  نانومتر اندازه‌گیری می‌نماید و برای آبهای غیرآلوده مناسب می‌باشد. روش دیگر، اندازه‌گیری با الکتروود نیترات I.S.E.<sup>۴</sup> است که برای آبهای غیرآلوده و فاضلابها کاربرد دارد. اگر حدود غلظت نیترات مشخص باشد از غربال کردن صرف‌نظر می‌شود. روش بروسین برای نیترات با غلظتهای  $0/1$  تا  $2$  میلی‌گرم بر لیتر  $\text{NO}_3\text{-N}$  کاربرد دارد. در مقادیر  $0/1$  تا  $5$  میلی‌گرم بر لیتر  $\text{NO}_3\text{-N}$  روش کروموتروپیک اسید<sup>۵</sup> دارای حساسیت کافی می‌باشد. این روش را برای غلظتهای زیاد با رقیق کردن نمونه نمی‌توان به کار برد، در این موارد روش آمیخته دواردا<sup>۶</sup> مناسب است.

### ۴-۲ انبارش نمونه

تعیین نیترات باید بلافاصله پس از نمونه‌برداری انجام گیرد. در صورت نگهداری برای آزمایشهای با فاصله زمانی، می‌توان با سرد کردن نمونه تا نقطه انجماد و یا در شرایط اسیدی با افزودن  $0/8$  میلی‌لیتر سولفوریک اسید غلیظ بهر لیتر نمونه، آن را تثبیت نمود. هنگام آزمایش باید اسید افزوده شده را خنثی و pH را تا  $7$  افزایش داد و سپس اقدام به غربال و آزمایش نمود.

### ۴-۳ روش فام‌سنجی (اسپکتروفتومتری) فرابنفش

#### ۴-۳-۱ بحث عمومی

۴-۳-۱-۱ اصل: این شیوه فنی برای غربال کردن آن دسته از نمونه‌هایی که فقط دارای مواد آلی کمی هستند به کار می‌رود، یعنی آبهای غیرآلوده و آبهای آشامیدنی.

1- Screening

2- Ultraviolet

3- Brucine method

4- Ion Selective Electrode

5- Chromotropic acid

6 - Devarda's alloy



اندازه‌گیری جذب نور در ۲۲۰ نانومتر یک روش سریع تعیین نیترات به‌شمار می‌رود. منحنی واسنجی تا ۱۱ میلی‌گرم بر لیتر نیترات برحسب نیتروژن از قانون بیر تبعیت می‌نماید. چون مواد آلی محلول نیز ممکنست همراه با نیترات در ۲۲۰ نانومتر جذب شوند، از این‌رو اندازه‌گیری دیگری با ۲۷۵ نانومتر برای تصحیح نیترات صورت می‌گیرد، زیرا در این طول موج یون نیترات جذب نمی‌شود. حد این تصحیحات تجربی نسبت به طبیعت و غلظت مواد آلی ممکنست متفاوت بوده و از یک آب تا آب دیگری مختلف باشد. ذرات معلق باید قبل از آزمایش با صاف کردن جدا شوند، زیرا امکان مداخله در نتایج را دارا هستند. هیدروکسیدها و کربنات اثر مداخله‌گرانه دارند که با اسید زدن نمونه با هیدروکلریدریک اسیدیک نرمال آنها تا  $1000 \text{ mg/l CaCO}_3$  بی‌اثر می‌گردند. در این روش کلرید اثری در تعیین نیترات ندارد.

۲-۱-۳-۴ عوامل مداخله‌گر: مواد آلی محلول، نیتريت، کروم شش ظرفیتی، و سورفاکتانها<sup>۱</sup> از جمله این عوامل می‌باشند. سه ماده آخري ممکنست برای تهیه منحنی تصحیح به‌طور موازی به‌کار گرفته شوند.

مواد آلی محلول سبب به‌دست آمدن نتایج بیشتر می‌شوند و یا به‌عبارت دیگر اثر مثبت دارند که حد و درجه آن با طبیعت و غلظت مواد آلی نسبت دارد.

برای کاهش میزان خطا، باید از ظروف شیشه‌ای تمیز استفاده نمود و سطوح داخلی و خارجی آنها را از اثر سورفاکتانها و یا محلول پاک‌کننده دی‌کرومات و ذرات معلق که ممکنست اثر نامطلوب داشته باشد به خوبی پاکیزه و شفاف گرداند.

اثر رنگ در نمونه با رقیق کردن و یا عمل آوری با تعلیق<sup>۲</sup> آلومینیوم هیدروکسید به کمینه اثرگذاری می‌رسد.

۳-۱-۳-۴ کمینه غلظت قابل آشکارسازی:  $40 \mu\text{g/INO}_3\text{-N}$

۲-۳-۴ دستگاه و لوازم مورد نیاز

۱-۲-۳-۴ فام‌سنج (اسپکتروفتومتر)، برای ۲۲۰ و ۲۷۵ نانومتر با فاصله نوری یک سانتیمتر و یا بیشتر و یا دستگاه‌های معادل آن.

۲-۲-۳-۴ صافی: برای صاف کردن یا از صافی غشایی  $0.45 \mu\text{m}$  نانومتر و یا کاغذ صافی بی‌خاکستر، اسید شویی شده<sup>۳</sup> با منافذ مناسب استفاده شود.

۳-۲-۳-۴ لوله‌های نسلر، این لوله‌ها، ۵۰ میلی‌لیتری از نوع کوتاه می‌باشد.

1- Surfactans

2- Suspension

3- Acid washed

### معرفها ۳-۳-۴

- ۱-۳-۳-۴ آب دوبار تقطیر: برای تهیه کلیه محلولها آب دوبار تقطیر باید به کار رود.
- ۲-۳-۳-۴ محلول نترات مادر:  $721/8$  میلی گرم پتاسیم نترات بدون آب  $KNO_3$  با آب دوبار تقطیر تا  $1000$  میلی لیتر رقیق شود.
- ۳-۳-۳-۴ محلول استاندارد نترات:  $100$  میلی لیتر از محلول نترات مادر ردیف ۵-۳-۳-۲ با آب مقطر تا  $1000$  میلی لیتر رقیق شود.

$$1/100 \text{ ml} = 10/100 \mu\text{gN} = 44/3 \mu\text{gNO}_3$$

- ۴-۳-۳-۴ محلول هیدروکلریدریک اسید،  $HCl$   $1N:1+11$
- ۵-۳-۳-۴ تعلیق آلومینیوم هیدروکسید:  $125$  گرم  $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  یا  $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  در یک لیتر آب مقطر حل نموده،  $60$  درجه سانتیگراد گرم کرده و  $55$  میلی لیتر  $NH_4OH$  به آهستگی به آن افزوده و به هم زده شود. مخلوط حاصل را پس از یک ساعت به یک بطری منتقل کرده، رسوب آن شست و شو داده شود (با آب مقطر شسته تا آمونیاک آزاد، کلرید و نترات از آن جدا شود). سرانجام، پس از ته نشین و جدا کردن با ظرف به ظرف کردن، تا حد امکان مایع صافی به دست می آید.

### روش کار ۴-۳-۴

- ۱-۴-۳-۴ رنگ زدایی: اگر نمونه دارای رنگ و یا مواد آلی مداخله گر است، در یک ارلن مایر  $4$  میلی لیتر  $Al(OH)_3$  تعلیق به  $100$  میلی لیتر نمونه اضافه گردد، سپس آنها را خوب مخلوط نموده،  $5$  دقیقه به جای خود بگذارید. پس از این مدت آن را از صافی غشایی  $0.45$  میکرون عبور داده و با حدود  $200$  میلی لیتر آب مقطر شست و شو دهید.
- ۲-۴-۳-۴ آماده سازی نمونه: به  $50$  میلی لیتر نمونه زلال و یا صاف شده، یک میلی لیتر  $HCl$  یک نرمال اضافه و خوب مخلوط گردد.
- ۳-۴-۳-۴ تهیه منحنی استاندارد: برای تهیه یک منحنی واسنجی نترات استاندارد با دامنه از صفر تا  $35 \mu\text{gN}$  محلول نترات استاندارد به حجمهای  $1/100$ ،  $2/100$ ،  $4/100$ ،  $7/100$ ، ...،  $35$  میلی لیتر به  $50$  میلی لیتر آب مقطر افزوده گردد.
- ۴-۴-۳-۴ اندازه گیری فامسنجی (اسپکتروفتومتری): مقدار جذب نوری و یا عبور نوری از صفر با آب مقطر دوبار تقطیر تا  $100\%$  عبور و یا خاموشی در طول موج  $220 \text{ nm}$  قرائت شده و مقدار نترات به دست می آید. در صورت نیاز اگر مواد آلی وجود داشته باشد در طول موج  $275 \text{ nm}$  کار شود.

#### محاسبه ۵-۳-۴

- ۱-۵-۳-۴ تصحیح برای مواد آلی: جذب نوری خوانده شده نمونه در طول موج ۲۷۵ nm را از جذب نوری آن در طول موج ۲۲۰ nm کم نمایید. حاصل تفریق، مقدار جذب نوری حقیقی نیترا ت خواهد بود که با مراجعه به نیترا ت معادل در منحنی واسنجی استاندارد در ۲۲۰ nm، غلظت نیترا ت به دست می آید.
- ۲-۵-۳-۴ معادله محاسبه: با استفاده از روابط زیر غلظت تقریبی نیترا ت قابل محاسبه است.

$$NO_3-N = \frac{NO_3-N \text{ خالص } \mu g}{\text{میلی لیتر نمونه}}$$

$NO_3-N \times 4/43$  میلی گرم بر لیتر نیترا ت =  $NO_3$  میلی گرم بر لیتر تقریبی نیترا ت

#### روش تعیین نیترا ت با الکترو د ۴-۴

##### ۱-۴-۴ بحث عمومی

- ۱-۱-۴-۴ اصل: الکترو د یون نیترا ت یک حس گر<sup>۱</sup> انتخابی است که در تمامی غشا، خلل و فرج و نازک پتانسیلی را با خاصیت تعویض یونی، بدون آنکه با آب مخلوط شود، ایجاد می کند. این الکترو د فقط به نیترا ت یونیده شده<sup>۲</sup> با فعالیت یونی از  $10^{-1}$  تا  $10^{-5} M$  پاسخ می دهد (۰/۲ تا  $1/400$  میلی گرم بر لیتر نیترا ت). در مقادیر کم با محیط آبی با حلالیت پایین معین تعیین می گردد.
- ۲-۱-۴-۴ عوامل مداخله گر: از جمله مداخله گرهای الکترو دی می توان یون کلرید و یون بیکربنات را نام برد. وقتی که نسبتهای آنها به نیترا ت به ترتیب  $10 >$  و یا  $5 >$  باشد.
- یونهای که توانایی<sup>۳</sup> اثرگذاری دارند، ولی معمولاً در آبهای آشامیدنی کمتر وجود دارند عبارتند از:  $NO_2^-$ ،  $S_2^{2-}$ ،  $ClO_3^-$ ،  $Br^-$ ،  $I^-$ ،  $ClO_4^-$ . برای کلریدزدایی از  $Ag_2SO_4$  استفاده می شود، در این فرآیند نیز یونهای  $CN^-$ ،  $S_2^{2-}$ ،  $Br^-$ ،  $I^-$  حذف می شوند.
- برای غربال نمونه آبهای شیرین با قدرت یونی مشابه راهکارهای ارائه شده برای نمونه های آب و فاضلاب نیز کاربرد دارد.

1- Sensor

2- Ionized

3- Potential

#### ۲-۴-۴ دستگاه و لوازم مورد نیاز

- pH متر دیجیتالی
- الکتروود مبنا (وقتی که کلریدزدایی  $Ag_2SO_4$  شده باشد)
- الکتروود نیترات
- به هم زن ربایشی با میله آهنی که با تفلون پوشش داده شده باشد.

#### ۳-۴-۴ معرفیها

- ۱-۳-۴-۴ محلول نیترات مادر: مشابه ردیف ۲-۳-۳-۵  $1\text{ ml} = 0.1\text{ mgN}$
- ۲-۳-۴-۴ محلول نیترات استاندارد: ۱، ۱۰ و ۵۰ میلی لیتر محلول نیترات مادر، با آب مقطر تا ۱۰۰ میلی لیتر رقیق شود. محلولهای استاندارد تهیه شده به ترتیب دارای ۱، ۱۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر نیترات - نیتروژن دارند.
- ۳-۳-۴-۴ پودر سولفات نقره
- ۴-۳-۴-۴ سولفوریک اسید: ۵ میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ با ۹۵ میلی لیتر آب مقطر رقیق شود.

#### ۴-۴-۴ روش کار

- تنظیم خاصی معمولاً در مورد دستگاه تعیین نیترات با الکتروود در غلظتهای ۱/۰ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر  $NO_3-N$  به کار نمی رود.
- کلریدزدایی: اگر نسبت کلرید بر نیترات بزرگتر از ۱۰ باشد، با افزودن یک کاردک کوچک پودر سولفات نقره، و یک تا دو دقیقه به هم زدن، کلریدزدایی صورت می گیرد.
- بیکربنات زدایی: اگر نسبت بیکربنات بر نیترات بزرگتر از ۵ باشد، اثر آن با افزایش سولفوریک اسید با تنظیم pH در ارقام ۴ تا ۴/۵ حذف خواهد شد.
- تهیه منحنی واسنجی: ۱۰۰ میلی لیتر استاندارد  $NO_3-N$   $1\text{ mg/l}$  به یک بشر ۱۵۰ میلی لیتری منتقل گردد. چنانچه قبلاً سولفوریک اسید و سولفات نقره اضافه نشده باشد به آن افزوده و مدت ۲ تا ۳ دقیقه تکان داده شود. (با به هم زن ربایشی) آنگاه نوک الکتروود نیترات را وارد محلول استاندارد تهیه شده کرده و پس از یک دقیقه میلی ولت نشان داده شده یادداشت شود. پس از آن الکتروود را خارج نموده و همین عملیات با استانداردهای ۱۰ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر نیترات نیتروژن تکرار گردد. منحنی پتانسیل اندازه گیری شده در مقابل غلظت نیترات روی

کاغذ نیمه لگاریتمی و نیز منحنی فعالیت نیترات نیتروژن روی محورهای لگاریتمی با کمترین فعالیت در سمت چپ صفحه و میلی ولت روی محور خطی یک خط مستقیم با شیب ۵۹ (۵۸+ تا ۵۹+) برای محلول در دمای ۲۴ تا ۲۶ سانتیگراد mV واسنجی چند بار تکرار و واریسی شود. در روزهای دیگر روی ۱۰ mg/l نیترات نیتروژن تنظیم شود و می توان روی دستگاه میزان شده، مستقیماً قرائت شود.

- اندازه گیری نمونه ها : پس از هرگونه عملیات پیش آزمایشی، حدود ۱۰۰ میلی لیتر نمونه را به یک بشر ۱۵۰ میلی لیتری منتقل و با بهم زدن ربایشی بهم زده و pH آن در صورت لزوم تنظیم شود. سپس الکتروود نیترات را به آن وارد نموده پس از یک دقیقه پتانسیل مربوطه خوانده شده و غلظت نیترات از منحنی واسنجی تعیین گردد.

## ۵-۴ روش بروسین

### ۱-۵-۴ بحث عمومی

بروسین با نیترات واکنش نموده و رنگ زردی تولید می کند. با رنگ سنجی رنگ پدید آمده می توان میزان نیترات را برآورد نمود. شدت رنگ در ۴۱۰ نانومتر اندازه گیری می شود. سرعت واکنش بین بروسین و یون نیترات با مقدار گرمای تولیدی در دوره آزمایش تغییر می نماید، واریسی گرمای عملیات در مرحله افزودن معرف و کشت<sup>۱</sup> مخلوط حاصل از واکنش در یک دوره زمانی در درجه حرارت معین به عمل می آید. غلظت اسید و زمان واکنش با بازدهی بهینه، گزینه و باعث توسعه رنگ و پایداری آن می شود. این روش به خوبی برای آبهای شیرین تا آبهای بسیار شور کاربرد داشته و نتایج قابل اعتماد به دست می دهد، ولی پیشنهاد می شود برای نیترات از غلظت ۰/۱ تا ۲ میلی گرم بر لیتر  $\text{NO}_3\text{-N}$  به کار رود. که غلظت مورد اندازه گیری ایده آل نیترات در این روش  $\text{mgNO}_3\text{-N/l}$  ۱-۰/۱ می باشد.

-عوامل مداخله گر: تمامی مواد اکسید کننده یا احیا کننده قوی از جمله مداخله گرهای این روش است. اثر مواد اکسید کننده موجود را می توان با افزودن معرف ارتو تولیدین، همان طور که در اندازه گیری کلر باقی مانده به کار می رود بی اثر نمود. دخالت کلر باقی مانده ممکنست با افزایش سدیم آرسنیت حذف گردد. در صورتی که از ۵ میلی گرم بر لیتر تجاوز نکرده باشد. سدیم آرنسیت زیادی در محلول ممکنست خود اثر مداخله گرانه داشته باشد. یونهای آهن دو ظرفیتی و سه ظرفیتی و منگنز چهار ظرفیتی اثر مثبت در نتیجه نیترات دارد، ولی در مقادیر کمتر از یک میلی گرم بر لیتر اثر آنها را می توان نادیده گرفت. اثر نیتريت تا  $\text{mg NO}_2\text{-N/l}$  ۰/۵ با کاربرد سولفانلیک اسید حذف می شود. اثر تداخل کلرید با افزودن NaCl اضافی پوشش<sup>۲</sup> داده می شود.

مواد آلی در غلظتهای زیاد مانند وجود آنها در فاضلابهای خام و رقیق نشده معمولاً از عوامل مداخله گر هستند.

#### ۲-۵-۴ دستگاه و لوازم مورد نیاز

- لوازم رنگ سنجی : برای رنگ سنجی یکی از دستگاههای زیر مورد نیاز است.
- فام سنج (اسپکتروفوتومتر) : برای کاربرد در طول موج  $410$  نانومتر و فاصله نوری  $2/5$  سانتیمتر
- نورسنج با صافی (فیلتر فوتومتر) : با فاصله نوری  $2/5$  سانتیمتر مجهز به صافی بنفش رنگ با بیشینه نورگذری در  $400$  و  $426$  nm.
- پیپت بی خطر، سبد سیمی برای قرار دادن لوله های نمونه که باید مورد کشت واقع گردند.
- حمام آب جوش<sup>۱</sup> با ترموستات
- لوله های واکنش، این لوله ها از جنس بروسیلیکات در اندازه های  $15 \times 2/5$  سانتیمتر است که در آن واکنش شکل می گیرد.
- حمام آب سرد<sup>۲</sup>

#### ۳-۵-۴ معرفها

- ۱-۳-۵-۴ محلول نترات مادر : مشابه ردیف ۲-۳-۳-۵
- ۲-۳-۵-۴ محلول نترات استاندارد :  $10/100$  میلی لیتر از محول نترات مادر در  $1000$  میلی لیتر آب مقطر رقیق شود.  $1/100 \text{ ml} = 1/100 \mu\text{gN}$  این محلول قبل از استفاده به فوریت تهیه گردد.
- ۳-۳-۵-۴ محلول سدیم آرسنیت:  $5$  گرم  $\text{NaAsO}_2$  در یک لیتر آب مقطر حل شود. (توجه : این محلول سمی است).
- ۴-۳-۵-۴ محلول بروسین - سولفانلیک اسید : یک گرم بروسین سولفات و  $1/10$  گرم سولفانلیک در تقریباً  $70$  میلی لیتر آب مقطر داغ حل گردد.  $3$  میلی لیتر  $\text{HCl}$ ، غلیظ به آن افزوده پس از سرد شدن حجم آن به  $100$  میلی لیتر رسانده شود. این محلول تا چندماه پایدار است. شکل گیری رنگ صورتی اثری در استفاده ندارد (توجه : بروسین سمی است).
- ۵-۳-۵-۴ محلول سولفوریک اسید : با احتیاط و دقت  $500$  میلی لیتر  $\text{H}_2\text{SO}_4$  غلیظ به  $125$  میلی لیتر آب مقطر اضافه شود. دمای اتاق سرد و در آن بسته شود تا از جذب رطوبت هوا جلوگیری شود.
- ۶-۳-۵-۴ محلول سدیم کلرید :  $300$  گرم  $\text{NaCl}$  در یک لیتر آب مقطر حل گردد.

1- Hot water bath

2- Cool water bath

#### ۴-۵-۴ روش کار

- تهیه استانداردهای نیترات: استانداردهای نیترات با غلظت‌های ۱-۱ mg/lN با رقیق نمودن ۱/۰۰، ۲/۰۰، ۴/۰۰، ۷/۰۰ و ۱۰/۰۰ میلی لیتر محلول استاندارد نیترات در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر آماده گردد.
- عملیات پیش‌آزمایشی نمونه: اگر نمونه دارای کلر باقی‌مانده باشد، می‌توان با افزودن یک قطره معادل ۰/۰۵ میلی لیتر محلول سدیم آرسنیت آن را حذف نمود. یک قطره سدیم آرسنیت معادل ۰/۱ میلی‌گرم Cl است. در مقادیر بیشتر به ۵۰ میلی لیتر یک قطره اضافه شود.
- پیدایی و توسعه رنگ: تعدادی لوله واکنش مورد نیاز را در یک سبب سیمی قرار داده، یک لوله نیز برای محلول شاهد در نظر گرفته شود. به هر لوله ۱۰ میلی لیتر نمونه و یا حجم‌هایی که با آب مقطر به ۱۰/۰۰ میلی لیتر رسیده، وارد شود تا این‌که حجم نمونه دارای ۸-۱۰ μg نیترات نیتروژن گردد. سبب سیمی را در حمام آب سرد قرار داده و ۲ میلی لیتر NaCl اضافه شود. با دست خوب مخلوط نموده و ۱۰ میلی لیتر H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> اضافه شود. در هیچ موردی از مخلوط کن ورتکس<sup>۱</sup> استفاده نگردد، زیرا در نتیجه آزمایش اثر می‌گذارد. با چرخش مایع آن را دوباره خوب مخلوط کرده و فرصت داده تا سرد شود. در این نقطه اگر هرگونه کدورت یا رنگ ظاهر گردد و یا از لوله‌های رنگ‌سنجی به عنوان لوله‌های واکنش استفاده شود، لوله‌ها را خشک کرده، آنها و نمونه شاهد را در مقابل شاهد معرف در ۴۱۰ nm بخوانید. سبب سیمی لوله را در حمام آبی قرار داده و ۰/۵ میلی لیتر محلول بروسین سولفانلیک اسید اضافه گردد. لوله‌ها را خوب تکان داده، سپس آنها را به مدت ۲۰ دقیقه در حمام آبی ۹۵ درجه سانتیگراد جای داده، آنگاه نمونه‌ها به حمام آب سرد منتقل شود. وقتی تعادل حرارتی (تقریباً درجه حرارت اتاق) برقرار شد با پارچه لوله‌ها را خشک نموده و استانداردها و نمونه‌ها با معرف بلانکی در ۴۱۰ nm در فام‌سنج (اسپکتروفتومتر) خوانده شود.

منحنی واسنجی استاندارد از ارقام جذب نوری استانداردها (منهای محلول شاهد) تهیه گشته و همین عملیات با نمونه‌ها صورت گیرد. قرائت نمونه‌ها را با کم نمودن قرائت نمونه شاهد تصحیح گردد غلظت NO<sub>3</sub>-N مستقیماً از منحنی استاندارد خوانده شود.

#### ۴-۵-۵ محاسبه

$$\text{mg/l NO}_3\text{-N} = \frac{\mu\text{gNO}_3\text{-N}}{\text{میلی لیتر نمونه}}$$

$$\text{میلی‌گرم بر لیتر NO}_3 = \text{میلی‌گرم بر لیتر نیترات نیتروژن} \times 4/43$$

## ۶-۴ روش کروموتروپیک اسید

### ۱-۶-۴ بحث عمومی

۱-۱-۶-۴ اصل: دو مولکول نیترات با یک مول<sup>۱</sup> کروموتروپیک اسید واکنش می‌نماید. از این واکنش رنگ زردی پدید می‌آید که بیشینه جذب نوری آن در طول موج  $410 \text{ nm}$  است. زمان واکنش رنگی  $10^\circ$  دقیقه بوده و تا  $24$  ساعت پایدار می‌باشد. حمام سرد از جوشیدن محلول جلوگیری می‌کند، به این دلیل، درجه حرارت حمام سرد از  $10^\circ$  درجه سانتیگراد تا  $20^\circ$  سانتیگراد در تغییر می‌باشد، بدون این‌که تاثیر بحرانی در نتایج داشته‌باشد. کلر باقی‌مانده، اکسیدانها و نیتريت ممکنست با کروموتروپیک اسید رنگ زرد ایجاد نمایند. که با افزودن سولفیت اثر مداخله‌گرانه کلر باقی‌مانده و مواد اکسید کننده حذف شده و اوره به گاز نیتروژن تبدیل می‌شود. انتیموان (سنگ سرمه) اثر کلرید را تا  $2000$  میلی‌گرم بر لیتر پوشش می‌دهد. این روش برای غلظتهای  $5-1 \text{ mg/l NO}_3\text{-N}$  پیشنهاد می‌شود.

- عوامل مداخله‌گر: رنگ زرد کمپلکس کلروفرات<sup>۲</sup> در مقادیر تا  $40$  میلی‌گرم بر لیتر یون آهن سه ظرفیتی با افزودن انتیموان به کلی بر طرف می‌شود. یونهای باریم، سرب: استرانسیوم، یداید و یدات، سلنیت<sup>۳</sup> و سلنات<sup>۴</sup> با این سیستم ناسازگارند و رسوب تولید می‌کنند هر چند که ظاهر شدن آنها در مقادیر مشخص در بیشتر نمونه‌ها پیش‌بینی نمی‌شود. غلظت کروم متجاوز از  $20$  میلی‌گرم بر لیتر در توزیع رنگ اثر می‌گذارد. کمینه غلظت قابل آشکارسازی  $50 \mu\text{g/l NO}_3\text{-N}$  است.

### ۲-۶-۴ دستگاه

برای رنگ‌سنجی در این روش می‌توان از یکی از دو دستگاه:

- الف - فام‌سنج (اسپکتروفوتومتر) برای کاربری در  $410 \text{ nm}$  با فاصله نوری یک سانتیمتر یا بیشتر
- ب - نورسنج با صافی (فیلتر فتومتر) با فاصله نوری یک سانتیمتر یا بیشتر با صافی رنگ بنفش استفاده نمود.

### ۳-۶-۴ معرفیها

۱-۳-۶-۴ آب مقطر دوبار تقطیر: آب مقطر را در ظروف بروسیلیکاتی دوباره تقطیر شده و کلیه معرفیها از این نوع آب مقطر تهیه گردند.

1- Mole

2- Chloroferrate

3- Selenite

4- Selenate



- ۲-۳-۶-۴ محلول نیترات مادر : مشابه ردیف ۲-۳-۳-۵
- ۳-۳-۶-۴ محلول نیترات استاندارد: ۵۰ میلی لیتر از محلول نیترات مادر با آب مقطر تا ۵۰۰ میلی لیتر رقیق شود  
 $1/100 \text{ ml} = 10 \mu\text{g NO}_3 \text{ g N/l}$
- ۴-۳-۶-۴ معرف سولفیت - اوره: ۵ گرم اوره و ۴ گرم  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  در آب دوبار تقطیر و تا ۱۰۰ میلی لیتر رقیق گردد.
- ۵-۳-۶-۴ معرف انتیموان: ۵۰۰ میلی گرم فلز انتیموان را در ۸۰ میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ حرارت داده تا حل شود. پس از سرد شدن با احتیاط ۲۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر سرد اضافه گردد. اگر کریستالهایی پس از یک شب ظاهر شوند با گرم کردن اقدام به حل آنها نمایید.
- ۶-۳-۶-۴ معرف کروموتروپیک اسید: کروموتروپیک اسید (۵، ۴ دی هیدروکسی - ۲،۷ نفتالن دی سولفرنیک اسید)<sup>۱</sup> را به روش زیر خالص نمایید. در یک بشر مدرج ۱۲۵ میلی لیتر آب دوبار تقطیر و ۱۵ گرم ۵، ۴ - دی هیدروکسی - ۷ و ۲ - نفتالن دی سولفوریک اسید دی سدیم با به هم زدن مداوم وارد گردد، سپس ۵ گرم زغال فعال به محلول اضافه کنید و آن را حدود ۱۰ دقیقه بجوشانید و آب تبخیر شده را جبران کنید. محلول داغ را از یک صافی پنبه‌ای عبور داده و ۵ گرم زغال فعال به محلول صاف شده اضافه کرده و ۱۰ دقیقه بجوشانید. پس از صاف کردن از صافی پنبه‌ای و سپس عبور از کاغذ صافی، زغال‌ها کاملاً جدا شوند. محلول را سرد کرده ۱۰ میلی لیتر  $\text{H}_2\text{SO}_4$  غلیظ بدون نیترات به آن وارد نمایید. محلول داخل بشر جوشانده تا ۱۰۰ میلی لیتر در آن مانده و یک شب آن را به جای خود قرار دهید. بلورهای کروموتروپیک اسید را در یک قیف بوخز با الکل ۹۵ درصد شست و شو دهید تا بلورها سفید شوند، آنگاه در گرمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک کنید.
- ۱۰۰ میلی گرم کروموتروپیک اسید خالص شده را در ۱۰۰ میلی لیتر  $\text{H}_2\text{SO}_4$  غلیظ حل نموده و در بطری قهوه‌ای رنگ نگهداری شود. این معرف تا دو هفته پایدار است. اگر معرف بی‌رنگ باشد، نشان دهنده عدم ورود آلودگی نیترات از سولفوریک اسید است.
- ۷-۳-۶-۴ سولفوریک اسید  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ، غلیظ بدون نیترات

#### ۴-۶-۴ روش کار

- تهیه استانداردهای نیترات: یک سری استاندارد نیترات از ۱/۰ تا ۵ میلی گرم بر لیتر بر حسب نیتروژن تهیه شود. برای این کار ۰، ۱/۰، ۵/۰، ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۵۰ میلی لیتر محلول نیترات استاندارد در ۱۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر رقیق گردد.

1-Chromotropic acid (4,5-dihydroxy-2,7 naphthalene disulfonic acid)

2- Cotton wool

- پیدایی و توسعه رنگ: مواد معلق احتمالی در نمونه را با صاف کردن و یا گریز از مرکز جدا کنید. ۲/۵ میلی لیتر از استانداردها، نیترات نمونه های زلال و محلول شاهد از آب مقطر دوبار تقطیر را در بالن ژوزدهای ۱۰ میلی لیتری پیبت کنید. استانداردها و نمونه های دارای غلظت نیترات نیتروژن را از ۱ تا ۵ میلی گرم بر لیتر (۰/۲۵ تا ۱۲/۵  $\mu\text{g}$  در ۲/۵ میلی لیتر) به کار برید، به هریک از بالنها یک قطره معرف سولفیت - اوره بچکانید و آن را در یک سینی آب سرد قرار دهید. پس از این که مخلوطها حالت ایستایی به خود گرفتند، مدت ۴ دقیقه در حمام قرار دهید و یک میلی لیتر کروموتروویک اسید به آنها بیافزایید و تکان دهید. ۳ دقیقه آنها را در حمام آب سرد گذاشته و تا نشانه ۱۰ میلی لیتر با سولفوریک اسید غلیظ به حجم برسانید. در بالنها را ببندید و با وارونه نمودن خوب مخلوط کنید و ۴۵ دقیقه در حرارت اتاق بی حرکت قرار دهید، آنگاه با سولفوریک اسید غلیظ تا ۱۰ میلی لیتر تنظیم نمایید و تکان دهید. در این مرحله هیچ گونه حباب گاز نباید دیده شود، پس از ۱۵ دقیقه یا بیشتر جذب نوری آنها را در طول موج ۴۱۰ nm بخوانید. در سل مینا از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شود.

#### ۴-۶-۵ محاسبه

$$\text{mg/l NO}_3\text{-N} = \frac{\mu\text{g NO}_3\text{-N}}{\text{میلی لیتر نمونه}}$$

$$\text{mg/l NO}_3 = \text{mg/l NO}_3\text{-N} \times 4/43$$

#### ۴-۷ روش دواردا

#### ۴-۷-۱ بحث عمومی

۴-۷-۱-۱ اصل: روش دواردا یا روش کاهش به وسیله آلیاژ دواردا<sup>۱</sup> برای نمونه هایی که غلظت نیترات بیشتر از ۲ میلی گرم بر لیتر دارند و کلرید آن زیاد است، پیشنهاد می شود. به ویژه اگر در تعیین آمونیاک، مرحله مقدماتی تقطیر ردیف ۳-۴ اجرا شده باشد. آزمایش با این روش بسیار راحت خواهد بود. در این شیوه فنی، در شرایط گرم و قلیایی نیترات و نیتريت به آمونیاک کاهش پیدا می نماید. آلیاژ دواردا آلیاژی است متشکل از ۵۰٪ Cu، ۴۵٪ Al، و ۵٪ Zn عمل کاهش در یک دستگاه تقطیر کجدال صورت می گیرد. در شرایط قلیایی و گرم آمونیاک که محصول تقطیر می باشد در ظرف جمع کننده دارای بوریك اسید جاذب به دست می آید که به روشهای نسلریزاسیون و یا اسیدسنجی قابل تعیین است.

1- Devarda's alloy reduction method

- عوامل مداخله‌گر: در این عملیات از مرحله تقطیر مقدماتی ردیف ۳-۴ استفاده می‌شود، چنانچه آمونیاک تعیین نشده‌باشد، روش دواردا برای نیترات به کار برده می‌شود. چون نیتريت نیز به آمونیاک تبدیل می‌شود اگر مقدار آن زیاد باشد از نتیجه کار کسر شود. در صورتی که این کار صورت نگیرد، نتیجه کار با عنوان کل نیتروژن اکسایشی<sup>۱</sup> گزارش می‌شود. پیش از کار، آمونیاک از نمونه حذف شود. این روش برای نمونه‌هایی که غلظت نیترات آنها کمتر از ۲ میلی‌گرم بر لیتر باشد پیشنهاد نمی‌شود، به‌ویژه اگر غلظتهای آمینو - و یا نیتروژن آلومینوئیدی زیاد باشد. حجم نمونه کاربردی ۵۰ میلی‌لیتر و یا ۱۰۰ میلی‌لیتر است که حجم اخیر در مواردی است که احتمال عوامل مداخله‌گر وجود داشته باشد.

#### ۲-۷-۴ دستگاه و لوازم موردنیاز

- دستگاه تقطیر: یک واحد تقطیر شیشه‌ای با جمع‌کننده بوریک اسید که بالن آن از نوع بالن کج‌دال ۸۰۰ میلی‌لیتری باشد.
- دستگاههای رنگ‌سنجی که یا از نوع فام‌سنج (اسپکتروفوتومتر) و یا صافی فتومتر می‌باشد.

#### ۳-۷-۴ معرفیها

- ۱-۳-۷-۴ آب مقطر بدون آمونیاک: مشابه ردیف ۳-۴-۳-۱
- ۲-۳-۷-۴ محلول بافر بورات: مشابه ردیف ۳-۴-۳-۲
- ۳-۳-۷-۴ سدیم هیدروکسید، 6N: مشابه ردیف ۳-۴-۳-۳
- ۴-۳-۷-۴ پودر آلیاژ دواردا: با شماره مش<sup>۲</sup> ۲۰۰ و دارای کمتر از ۵/۰۰۰۰۵ درصد نیتروژن
- ۵-۳-۷-۴ معرفهای اسیدسنجی: تمامی معرفهای ردیف ۳-۷-۳
- ۶-۳-۷-۴ معرفهای نسلریزاسیون: تمامی معرفهای ردیف ۳-۵-۳

#### ۴-۷-۴ روش کار

- اگر آمونیاک نمونه، قبلاً با مرحله تقطیر مقدماتی تعیین نشده‌باشد، نمونه را به بالن کج‌دال وارد نموده و با آب مقطر حجم آن به ۵۰۰ میلی‌لیتر رسانده شود. ۲۵ میلی‌لیتر بافر بورات به آن اضافه و با سود 6N، pH آن را در رقم ۹/۵ تنظیم و ۲۰۰-۳۰۰ میلی‌لیتر محصول تقطیر اولیه دور ریخته شود.

1- Total oxidized Nitrogen

2- Mesh

- به باقی مانده بالن کجدال پس از آمونیاک زدایی یک گرم پودر آلیاژ دواردا و مقدار کافی آب مقطر بدون آمونیاک اضافه نموده تا حجم آن به ۳۵۰ میلی لیتر برسد.
- یک جمع کننده محصول تقطیر با ۵۰ میلی لیتر بوریک اسید جاذب طوری جاسازی شود که نوک واردکننده محصول تقطیر در بوریک اسید فرو رود. بالن را گرم نموده تا به جوش آمده و حباب هوا خارج شود. گرما را کاهش داده تا با سرعت ۵ تا ۱۰ میلی لیتر بر دقیقه کار کرده و ۱۵۰ میلی لیتر محصول تقطیر جمع آوری گردد. با روش نسلریزاسیون آمونیاک نیتروژن تعیین شود. این کار با اسیدسنجی نیز مقدور است.

#### ۴-۷-۵ محاسبه

محاسبه آمونیاک به روشهای محاسباتی نسلریزاسیون با اسیدسنجی صورت می گیرد. آمونیاک تعیین شده حاصل کاهش نیترات و نیتريت نمونه است که با عنوان نیتروژن اکسایش شده گزارش می شود. برای تعیین نیترات باید مقدار نیتريت از آن کم شود.

## ۵- نیتروژن آلی

روش کج‌جدال، نیتروژن را در حالت اکسایشی سه بار منفی تعیین می‌نماید. روش پیشنهادی، مقدار نیتروژن حاصل از آزاید<sup>۱</sup>، آزین<sup>۲</sup>، آزو<sup>۳</sup>، هیدرازون<sup>۴</sup> نیترات، نیتريت، نیتريل<sup>۵</sup>، نیترو، اکسیم<sup>۶</sup>، و شبه‌کار با زون<sup>۷</sup> را به حساب می‌آورد. اگر آمونیاک - نیتروژن حذف نشده باشد برای نتیجه به دست آمده، واژه "کل نیتروژن کج‌جدال" به کار می‌رود. نیتروژن آلی از کم کردن مقدار کل نیتروژن کج‌جدال از آمونیاک - نیتروژن به دست می‌آید. این شیوه فنی برای نمونه‌های لجن و رسوب نیز کاربرد دارد.

## ۵-۱ بحث عمومی

- ۵-۱-۱ اصل: در حضور سولفوریک اسید، پتاسیم سولفات، و واکنش دهنده سولفات جیوه، آمینونیتروژن بسیاری از مواد آلی به آمونیم سولفات تبدیل می‌شوند. پس از این‌که در مرحله هضم کمپلکس مرکوری آمونیم به وسیله سدیم تیوسولفات تجزیه شد، در شرایط قلیایی با عمل تقطیر آمونیاک در محلول بوریک اسید جذب می‌شود. آمونیاک با روشهای رنگ‌سنجی و یا اسیدسنجی قابل تعیین است.
- ۵-۱-۲ گزینش اصلاح<sup>۸</sup>: با توجه به این‌که روشهای رنگ‌سنجی در تعیین نیتروژن آلی دارای حساسیت کافی برای مقادیر کمتر از ۵ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد، این روش کاربرد زیادی پیدا نموده است. در روش اسیدسنجی آمونیاک، در محصول تقطیر، تمامی غلظتهای نیتروژن آلی قابل اندازه‌گیری بوده و بستگی به حجم بوریک اسید جاذب و غلظت اسید استاندارد حجم‌سنجی دارد.
- ۵-۱-۳ انبارش نمونه: دقیق‌ترین نتایج از آزمایش، روی نمونه‌های تازه به دست می‌آید. اگر آزمایش فوری میسر نباشد، در آبهای غیرآلوده فعالیت زیستی در دوره انبارش نمونه‌ها بسیار کم است و انبارش در دمای کم باید انجام شود (نزدیک انجماد). در صورتی که این عملیات ممکن نباشد و نیز آب آلوده باشد باید نمونه‌ها را در شرایط اسیدی با افزودن ۰/۸ میلی‌لیتر سولفوریک اسید به هر لیتر نمونه نگهداری نمود.

---

1- Azide

2- Azine

3- Azo

4- Hydrazone

5- Nitrile

6- Oxime

7- Semicarbazone

8- Modileation

## ۲-۵ دستگاه

- دستگاه هاضم: عمل هضم در گرمای اولیه ۲۵ درجه سانتیگراد تا جوش به مدت ۵ دقیقه در ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر صورت می گیرد. گرمای هضم موثر ۳۴۴ درجه سانتیگراد تا ۳۷۱ درجه سانتیگراد است. بالن کج‌دال با حجم ۸۰۰ میلی لیتر، بهترین نتایج را به دست می دهد.
- واحد تقطیر: مشابه ردیف ۳-۴-۲
- فام سنج (اسپکتروفتومتر)، با کاربری در طول موج ۴۰۰ تا ۴۲۵ nm با فاصله نوری یک سانتیمتر یا بیشتر.
- فتومتر با صافی، با فاصله نوری یک سانتیمتر یا بیشتر مجهز به صافی رنگ بنفش
- لوله نسلر: از نوع ۵۰ میلی لیتر بلند.

## ۳-۵ معرفیها

- تمامی معرفیهای ردیفهای ۳-۵-۳ و ۳-۷-۳ برای تعیین آمونیاک مورد نیاز است.
- ۱-۳-۵ معرف هضم (گوارش): ۱۳۴ گرم  $K_2SO_4$  در ۶۵۰ میلی لیتر آب مقطر بدون آمونیاک حل و ۲۰۰ میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ به آن اضافه شده و تکان داده شود. ۲ گرم محلول مرکوریک اکسید قرمز  $HgO$  و ۲۵ میلی لیتر  $6N, H_2SO_4$  اضافه شود و به حجم یک لیتر رسانده شود. این معرف در دمای حدود ۱۴ درجه سانتیگراد نگهداری شده و از تشکیل بلور جلوگیری گردد.
  - ۲-۳-۵ محلول فنل فتالین
  - ۳-۳-۵ محلول سدیم هیدروکسید - سدیم تیوسولفات: ۵۰۰ گرم  $NaOH$  و ۲۵ گرم  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  در آب مقطر بدون آمونیاک حل و تا یک لیتر رقیق شود.
  - ۴-۳-۵ محلول بافر بورات: مشابه ردیف ۳-۴-۳
  - ۵-۳-۵ سدیم هیدروکسید، ۶N.

## ۴-۵ روش کار

- ۱-۴-۵ گزینش حجم نمونه: حجم معینی از نمونه را مطابق جدول ۵ در رابطه با نیتروژن آلی موجود در آن اندازه گیری کنید و به بالن کج‌دال ۸۰۰ میلی لیتری وارد نمایید.

جدول ۵- راهنمای گزینش حجم نمونه بر اساس

نیترژن آلی موجود در نمونه

نیترژن آلی موجود در نمونه mg/l	میلی لیتر نمونه انتخابی
۱-۰	۵۰۰
۱۰-۱	۲۵۰
۲۰-۱۰	۱۰۰
۵۰-۲۰	۵۰/۰
۱۰۰-۵۰	۲۵/۰

در صورت لزوم تا ۳۰۰ میلی لیتر رقیق و pH آن روی ۷ تنظیم شود.

۲-۴-۵ آمونیاک زدایی: ۲۵ میلی لیتر بافر بورات و NaOH، ۶N، اضافه نموده تا pH آن به ۹/۵ برسد. سپس چند دانه مروارید شیشه‌ای در حجم ۳۰۰ میلی لیتر بالن انداخته شود. در صورت تمایل، با تقطیر این قسمت می‌توان آمونیاک نمونه را تعیین کرد، در صورتی که آمونیاک از طریق تقطیر قبلاً تعیین شده باشد، باقی مانده ظرف تقطیر برای تعیین نیترژن آلی به کار برده شود. در مورد نمونه‌های رسوبی و یا لجن، نمونه‌تر را در بطری وزن کرده و به بالن کج‌لداال منتقل و دستورالعمل‌های بالا به اجرا گذاشته شود. تعیین نیترژن آلی و نیترژن کل کج‌لدالی روی نمونه‌های رسوبی و یا لجن خشک دقت کافی ندارد.

۳-۴-۵ عمل هضم: پس از سرد شدن نمونه، با احتیاط و دقت ۵۰ میلی لیتر معرف هضم و یا ۱۰ میلی لیتر  $H_2SO_4$  غلیظ، ۶/۷ گرم  $K_2SO_4$ ، و ۱/۵ میلی لیتر محلول سولفات جیوه افزوده شود. چنان‌که نیترژن آلی در نمونه دارای غلظت بسیار زیاد باشد به ازای هر گرم مواد جامد ۵۰ میلی لیتر معرف هضم اضافه شود. پس از مخلوط کردن در داخل دستگاه هود گرم شود تا دود  $SO_3$  خارج شود و جوشیدن ادامه یابد، محلول بی‌رنگ و زلال شود. سپس عمل هضم تا ۳۰ دقیقه دیگر انجام گیرد. محتوی بالن را سرد کرده و تا ۳۰۰ میلی لیتر رقیق شود و ۰/۵ میلی لیتر شناساگر فنل فتالین چکانده و مخلوط شود. بالن را کج نموده و به دقت، مقدار کافی (تقریباً به ازای ۵۰ m نمونه، ۵۰ ml معرف هضم به کار برده شود) معرف هیدروکسید - تیوسولفات اضافه شود تا یک لایه قلیایی در ته بالن شکل گیرد. بالن را به واحد تقطیر متصل کرده و آن را تکان داده تا از مخلوط شدن آن اطمینان حاصل شود. معرف هیدروکسید - تیوسولفات بیشتری اضافه شود تا رنگ قرمز فنل فتالین زایل گردد.

۴-۴-۵ تقطیر: با تقطیر نمودن، مقدار ۲۰۰ میلی لیتر از محصول تقطیر را در زیر سطح ۵۰ میلی لیتر محلول بوریک اسید جمع‌آوری نموده و با نسلریزاسیون یا حجم‌سنجی، آمونیاک آن تعیین شود.  
- اندازه‌گیری نهایی آمونیاک: تعیین آمونیاک با نسلریزاسیون و یا حجم‌سنجی انجام می‌گیرد.

- نسلریزاسیون : محصول تقطیر را کاملاً مخلوط نموده و حجمهای ۵۰ میلی لیتر و یا کمتر از آن اندازه گیری شود و آمونیاک طبق دستورالعملهای قبلی تعیین شود.
- اسیدسنجی : محصول تقطیر طبق دستورالعملهای قبلی با  $H_2SO_4$  حجم سنجی شود.
- محلول شاهد : برای تصحیح نتایج در کلیه مراحل از محلول شاهد استفاده شود.

## ۵-۵ محاسبه

اگر آمونیاک باروش نسلریزاسیون تعیین شده باشد از معادله زیر مقدار نیتروژن آلی محاسبه می شود.

$$N = \frac{A \times 1000}{\text{میلی لیتر نمونه}} \times \frac{B}{C} \quad (\text{میلی گرم بر لیتر نیتروژن آلی})$$

A میلی گرم نیتروژن تعیین شده با رنگ سنجی

B میلی لیتر کل محصول تقطیر و  $H_3BO_3$

C میلی لیتر محصول تقطیر به کار رفته برای نسلریزاسیون

چنانچه آمونیاک باروش اسیدسنجی تعیین شود نیتروژن آلی از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$N = \frac{(D-E) \times 280}{\text{میلی لیتر نمونه}} \quad (\text{میلی گرم بر لیتر نیتروژن آلی})$$

D میلی لیتر  $H_2SO_4$  حجم سنجی شده نمونه

E میلی لیتر  $H_2SO_4$  مصرفی محلول شاهد (بلانک)



## منابع و مآخذ

- ۱- علوی علی اکبر ۱۳۴۹ «آنالیز عملی آبهای آشامیدنی، زراعی و صنعتی» سازمان آب منطقه‌ای تهران
- 2- "STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER" 1992 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1015 EIGHTEEN STREET NW, WASHINGTON D.C, U.S.A.
- 3- "TESTING WATER" 1986 E. MERCK Co. GERMANY.
- 4- "WATER ANALYSIS" 1986 HACH Co. U.S.A

In the Name of God  
Islamic Republic of Iran  
Ministry of Energy  
Iran Water Resources Management CO.  
Deputy of Research  
Office of Standard and Technical Criteria

***Determination of Acidity and Alkalinity In  
Water***

***Determination of Nitrogen in Water  
(Ammonium Ions, Ammonia, Nitrite,  
Nitrate, Organic Nitrogen)***

## این نشریه

در قسمت اول شامل دو بخش اسیدیته و قلیانیت می باشد در بخش اول روش حجم سنجی، اندازه گیری اسیدیته، تعیین و محاسبه ظرفیت باز مصرفی، معرف ها، عوامل مزاحم و عملیات پیش آزمایشی و لوازم و وسایل تشریح شده است و در بخش دوم روش حجم سنجی، اندازه گیری و محاسبه قلیانیت، روش اندازه گیری و محاسبه مقدار ظرفیت مصرف اسید، معرف ها، گزارش نتایج تعیین قلیانیت فنل فتالین و متیل اورانژ و وسایل و ابزار مورد نیاز ارائه شده است. قسمت دوم شامل دستورالعمل تعیین نیتروژن ( آمونیم، آمونیاک، نیتريت، نیتروژن آلی )، روش های آزمایش، عوامل مداخله گر، معرف های لازم و نحوه محاسبه ... می باشد. این قسمت پنج بخش را در بر گرفته است که در بخش نخست سه روش استاندارد تعیین نیتريت، پنج روش تعیین نیترات آب و یک روش تعیین نیتروژن آلی و نیز هدف، تعاریف و اصطلاحات فنی ... بیان گردیده است.

معاونت امور پشتیبانی  
مرکز مدارک علمی و انتشارات

ISBN 964-425-426-0



9 789644 254260