

## اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم آنیون‌ها، کاتیون‌ها و فلزات سنگین در نمونه‌های آب و پساب با استفاده از روش‌های کروماتوگرافی یونی و پلاروگرافی

### چکیده :

بیش از هفتاد درصد مساحت سطح زمین از آب پوشیده شده است. امروزه لزوم آنالیز نمونه‌های آب و پساب و کنترل کیفیت در ارائه آب سالم، نیازمند توجه ویژه سازمان‌های وابسته از جمله آب و فاضلاب، محیط زیست و بسیاری از سازمان‌های نظارتی می‌باشد. ارائه روش‌های مدرن تجزیه دستگاهی علاوه بر افزایش سرعت انجام آزمایش‌های مورد نظر، منجر به افزایش قابل توجه دقت و صحت نتایج آزمایش‌ها گردیده است. در این راستا، کمپانی Metrohm سوئیس با بیش از نیم قرن تجربه در معرفی و ساخت انواع دستگاه‌های آنالیز به روش‌های الکتروشیمیایی و کروماتوگرافی یونی، توانسته است با بهره‌گیری از آخرین فناوری‌های روز، گامی بلند در جهت ارائه دستگاه‌هایی با حداقل قیمت و حداکثر کارایی بردارد. هدف از این مقاله، ارائه روش‌ها و دستگاه‌های نوین جهت آنالیز مقادیر بسیار کم آنیون‌ها، کاتیون‌ها و فلزات سنگین در نمونه‌های آب و پساب با استفاده از دستگاه‌های کروماتوگراف یونی و پلاروگراف ساخت کمپانی Metrohm سوئیس می‌باشد.

### واژه‌های کلیدی :

کروماتوگراف یونی - پلاروگراف - آنیون - کاتیون - فلزات سنگین - آب و پساب

### ۱- مقدمه

کروماتوگرافی یک روش تجزیه‌ای است که به طور وسیعی برای جداسازی، شناسایی و اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی در مخلوط‌های پیچیده مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش، اجزای سازنده مخلوط از درون یک فاز ساکن به وسیله جریان یک فاز متحرک گاز یا مایع عبور می‌کنند و جداسازی براساس تفاوت در سرعت مهاجرت اجزای سازنده انجام می‌شود [۱ و ۲]. کروماتوگرافی یونی زیر مجموعه‌ای از کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) است که با به کارگیری آشکارسازهایی از نوع هدایت سنجی، ولت آمپرومتری، مرئی/ماورای بنفش و ستون‌های تبادل یونی، امکان جداسازی سریع گونه‌های باردار از قبیل آنیون‌های فلورید، کلرید، برمید، سولفات، سولفیت، نیترات، نیتريت، کلرات، کلریت، برمات، فسفات و غیره و نیز کاتیون‌های لیتیم، سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم، آمونیوم، باریم، استرانسیم و غیره را با دست‌یابی به حدهای تشخیص میلی‌گرم بر لیتر (ppm) تا نانو گرم بر لیتر (ppt) و با تکرار پذیری بالا فراهم می‌نماید [۳]. ولتامتری یک روش الکتروشیمیایی است که با اندازه‌گیری میزان جریان بر حسب تغییرات پتانسیل در یک مجموعه سه الکترودی، امکان آنالیز کیفی و کمی فلزات سنگین را در نمونه‌های آب و پساب، فراهم می‌نماید. در حالت خاص که الکترود کار استفاده شده، الکترود قطره جیوه باشد، این روش، پلاروگرافی نامیده می‌شود. با استفاده از این روش، آنالیز کیفی و کمی فلزات روی، سرب، قلع، آهن، نیکل، کبالت، کروم، کادمیم، منگنز، بیسموت، آنتیموان، تالیم، آرسنیک، جیوه، سلنیم، وانادیم، مولیبدن، اورانیم، روبیدیم و غیره و تعدادی از آنیون‌ها از قبیل سولفید، سولفیت، سیانید، نیتريت و نیترات تا حد نانوگرم بر لیتر (ppt) و با تکرارپذیری بالا امکان پذیر می‌باشد [۴ و ۵ و ۶].

### ۲- بخش تجربی

#### ۲-۱-۲- دستگاه‌های کروماتوگرافی

##### ۲-۱-۲-۱- دستگاه کروماتوگراف یونی

دستگاه کروماتوگراف یونی حرفه‌ای مدل 850 ساخت کمپانی Metrohm سوئیس دارای سیستم مدولار با طراحی فشرده، اولین دستگاه کروماتوگراف یونی هوشمند در دنیا می‌باشد که امکان تزریق همزمان نمونه‌های آنیونی و کاتیونی را در آنالیز نمونه‌های آب و پساب فراهم می‌سازد. استفاده از واحد فرونشاندن (Metrohm suppressor module) برای کاهش میزان هدایت الکتریکی فاز متحرک و نیز بهره‌گیری از واحد فرونشاندن دی اکسیدکربن (Metrohm CO<sub>2</sub> suppressor) جهت حذف دی‌اکسیدکربن فاز متحرک، منجر به افزایش حساسیت آشکار ساز نسبت به نمونه می‌شود. علاوه بر این، دست‌یابی به حدهای تشخیص کمتر از ppb و قابلیت آماده سازی نمونه به صورت Inline با استفاده از سیستم منحصر به فرد (Metrohm Inline Sample Preparation) MISP امکان پذیر می‌باشد. سیستم کروماتوگراف یونی حرفه‌ای مدل 850 به دلیل هوشمند بودن پمپ پرفشار (ipump)، نیاز به گاز یا هرگونه فشار خارجی ندارد. ستون‌های هوشمند (icolumns) کروماتوگراف یونی حرفه‌ای مدل 850، امکان ذخیره مشخصات مربوط به هر ستون در تراشه کامپیوتری و ردیابی و انتقال به دستگاه‌های مختلف را فراهم می‌سازد. برخورداری از آشکار ساز هوشمند (idetector) در سیستم کروماتوگراف یونی حرفه‌ای مدل 850، امکان اندازه‌گیری در محدوده  $15000 \mu\text{s/cm}$  - ۰ را بدون نیاز به تعویض محدوده اندازه‌گیری میسر می‌سازد. نرم افزار هوشمند MagIC Net، سیستم کروماتوگراف یونی حرفه‌ای مدل 850 را به سیستمی قدرتمند و بی نظیر در زمینه کنترل نرم افزاری مبدل نموده است. علاوه بر این، با استفاده از پردازشگر نمونه حرفه‌ای (Autosampler) مدل 858، امکان آنالیز دقیق حجم وسیعی از نمونه‌ها بدون نیاز به کاربر وجود دارد. در شکل ۱، نمایی از این دستگاه ملاحظه می‌شود.



شکل ۱- نمایی از دستگاه کروماتوگرافی یونی حرفه‌ای مدل 850 ساخت کمپانی Metrohm سوئیس

### ۲-۱-۲- دستگاه ولتامتر / پلاروگراف

دستگاه ولتامتر/ پلاروگراف مدل Computrace 797 VA، با بهره‌گیری از جدیدترین دستاوردهای علمی دنیا، امکان محاسبه غلظت فلزات سنگین را در انواع نمونه‌های آب و پساب فراهم می‌نماید. از مشخصات برجسته این دستگاه می‌توان به امکان کنترل حداکثر هفت دستگاه بورت 800 Dosino جهت افزودن محلول‌های کمکی و استانداردها، امکان استفاده از سیستم‌های جانبی مانند شستشوی ظرف و استفاده از دستگاه نمونه بردار خودکار ( Autosampler ) مدل 813 و 766، استفاده از الکتروود چند کاره قطره جیوه و الکتروود دیسک گردان RDE، وجود بیش از ۲۲۰ روش اندازه‌گیری در حافظه نرم افزار و قابلیت ارتباط آسان و سریع دستگاه با کامپیوتر با استفاده از پورت USB اشاره نمود. در شکل ۲، نمایی از دستگاه ولتامتر/ پلاروگراف مدل 797 VA ملاحظه می‌گردد.



شکل ۲- نمایی از دستگاه ولتامتر /پلاروگرافی مدل 797 VA Computrace ساخت کمپانی Metrohm سوئیس

## ۲-۲- معرف‌ها

### ۱-۲-۲- معرف‌های مورد استفاده در روش کروماتوگرافی یونی

معرف‌های استفاده شده جهت تهیه حلال به منظور آنالیز کاتیون‌ها در نمونه‌های آب و پساب، شامل تارتاریک اسید و دی پیکولینیک اسید یا نیتریک اسید می باشند. از مخلوط کربنات سدیم و بی‌کربنات سدیم برای تهیه حلال به منظور آنالیز آنیون‌ها و از اسید سولفوریک جهت احیای واحد فروشناننده استفاده می‌شود. از آب دیونیزه (با مقاومت ویژه ۱۸ مگا اهم) جهت تهیه حلال و شستشوی واحد فروشناننده استفاده می‌شود.

### ۲-۲-۲- معرف‌های مورد استفاده در روش پلاروگرافی

در آنالیز فلزات سنگین با استفاده از دستگاه ولتامتر / پلاروگراف ساخت کمپانی Metrohm سوئیس، انتخاب نوع روش و معرف‌ها با توجه به نوع و غلظت یون‌های مورد سنجش، انجام می‌شود. در کلیه موارد، از آب دیونیزه (با مقاومت ویژه ۱۸ مگا اهم) جهت تهیه حلال استفاده می‌شود.

### ۲-۲- آماده سازی نمونه

#### ۱-۲-۲- آماده سازی نمونه به روش کروماتوگرافی یونی

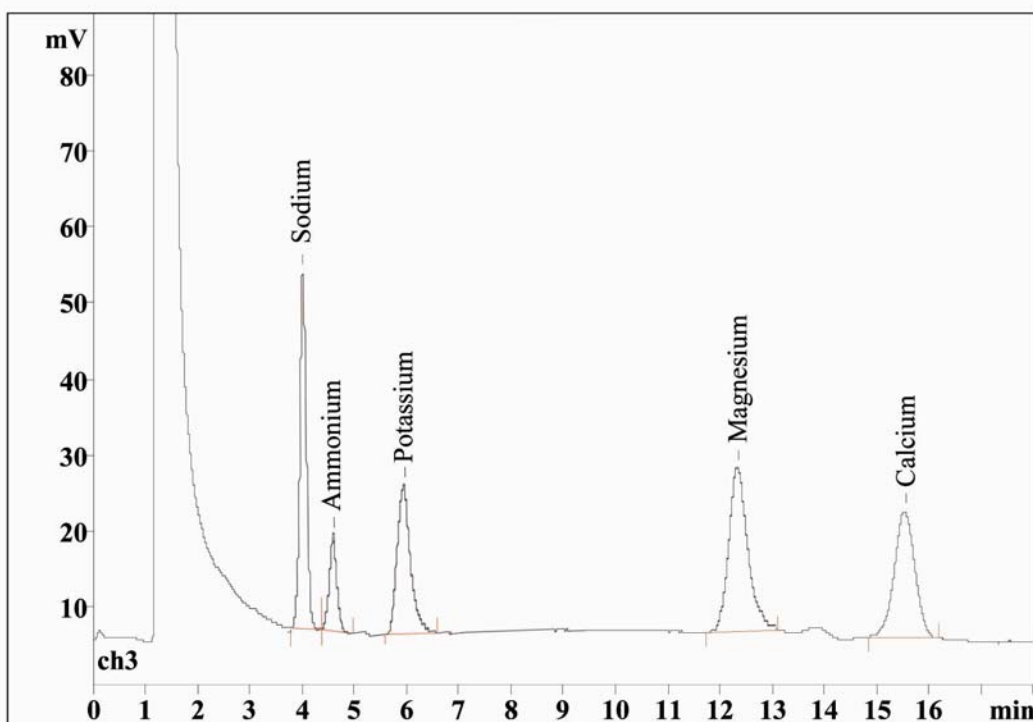
به منظور اندازه‌گیری آنیون‌ها و کاتیون‌ها در نمونه‌های آب و پساب، کلیه نمونه‌ها باید با استفاده از فیلتر ۰/۴۵ میکرون، فیلتر شوند. حتی محلول‌های شفاف ممکن است شامل ذرات ریزی باشند که به ستون آسیب می‌رسانند. انجام عمل فیلتراسیون به صورت اتوماتیک با استفاده از سیستم اولترا فیلتراسیون، امکان پذیر می‌باشد. برای آن دسته از نمونه‌های آب که شامل مقادیر قابل توجهی از مواد آلی هستند، استفاده از عمل دیالیز به عنوان روش آماده سازی نمونه توصیه می‌شود که می‌تواند به صورت کاملاً اتوماتیک انجام شود. در مورد ماتریس‌های با غلظت بالا، لازم است نمونه‌ها با استفاده از آب دیونیزه (با مقاومت ویژه ۱۸ مگا اهم) رقیق شوند. کمپانی Metrohm سوئیس توانایی ارائه سیستم‌های کاملاً اتوماتیک با قابلیت انجام Inline Ultrafiltration، Inline dialysis و نیز Inline dilution را دارا می‌باشد. علاوه بر این، استفاده از سیستم‌های ( Metrohm Inline Sample Preparation ) MISP به طور ملاحظه‌ای، آماده سازی نمونه را تسهیل می‌نماید.

#### ۲-۲- آماده سازی نمونه به روش پلاروگرافی

برای اندازه‌گیری فلزات سنگین در نمونه‌های آب و پساب، انتخاب الکترولیت و بافر با توجه به گونه‌های مورد آنالیز امکان پذیر می‌باشد. در نمونه‌های آب و پساب‌های صنعتی که حاوی حداکثر 10mg/L مقدار TOC می‌باشند، می‌توان به کمک کیت MVA-UV عمل هضم شیمیایی را با تابش نور UV انجام داد. در مورد ماتریس‌های با غلظت بالا، نمونه‌ها باید با استفاده از آب دیونیزه (با مقاومت ویژه ۱۸ مگا اهم) رقیق شوند.

### ۳- بحث و نتیجه گیری

در شکل ۳، جداسازی کاتیون‌های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی شامل سدیم، آمونیوم، پتاسیم، منیزیم و کلسیم در نمونه آب به روش کروماتوگرافی یونی نشان داده شده است. در جدول ۱، شرایط کروماتوگرافی یونی که منجر به جداسازی بهینه کاتیون‌های ذکر شده می‌گردد، آورده شده است. انجام کروماتوگرافی یونی مطابق شرایط ذکر شده در جدول ۲، منجر به جداسازی خوبی بین آنیون‌های فلورید، کلرید، نیتريت، برمید، نترات، فسفات و سولفات به روش کروماتوگرافی یونی می‌گردد که در شکل ۴ نشان داده شده است. در شکل ۵، اندازه‌گیری فلزات روی، کادمیم، سرب و مس به روش پلاروگرافی با استفاده از ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه (با مقاومت ویژه ۱۸ مگا اهم) و ۱ میلی لیتر بافر استات با pH معادل ۴/۶ نشان داده شده است.



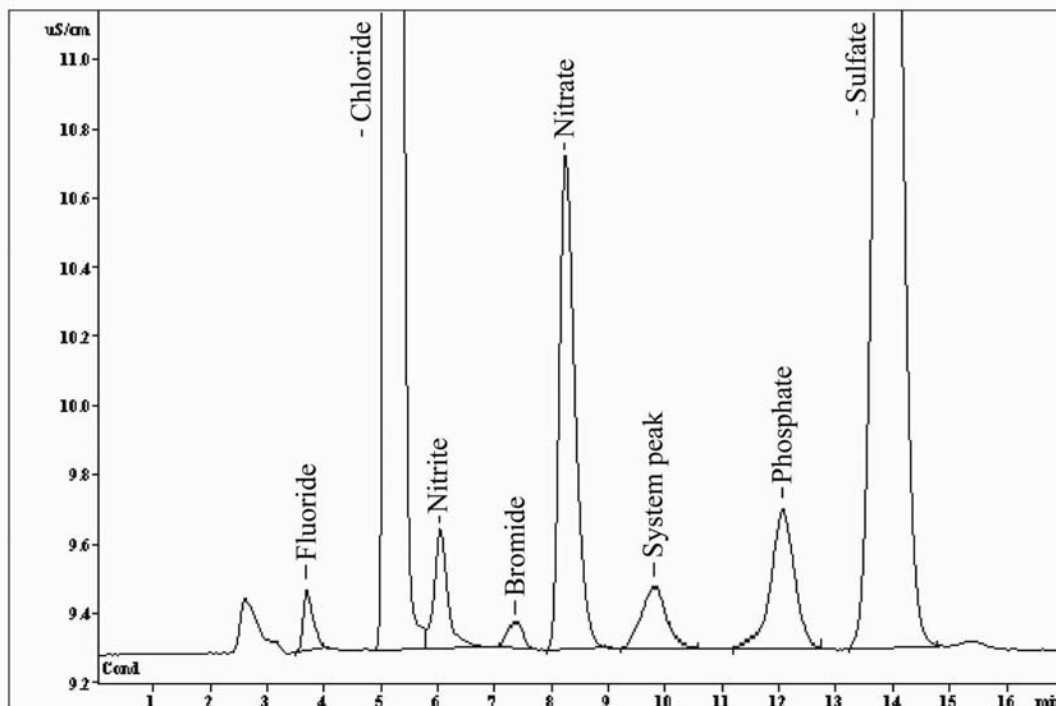
شکل ۳- جداسازی کاتیون های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی در نمونه آب به روش کروماتوگرافی یونی

|                         |  |
|-------------------------|--|
| Instrument              | Ion chromatography system  |
| Range                   | 1.0 mS/cm  |
| Full Scale              | 10 $\mu$ S/cm  |
| Polarity                | -  |
| Column                  | Metrosep C 2 – 150 (6.1010.220) plus Metrosep C 2 Guard (6.1010.200) |
| Eluent                  | 2.5 mmol/L nitric acid   |
| Flow                    | 1.0 mL/min   |
| Preconcentration column | Metrosep C 2 S-Guard (6.1010.240)                                    |
| Preconcentration volume | 10 mL  |

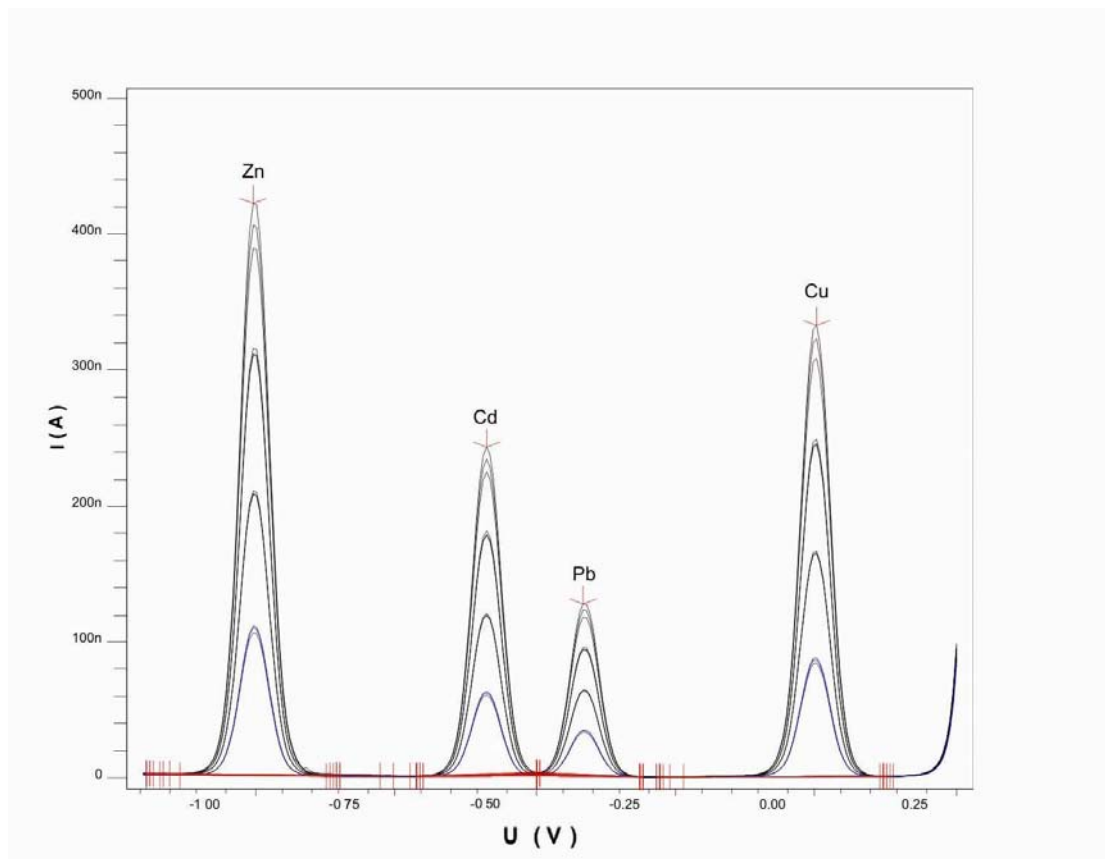
جدول ۱- شرایط کروماتوگرافی یونی برای اندازه گیری کاتیون های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی در نمونه آب

|            |   |
|------------|---|
| Instrument | Ion chromatography system   |
| Detection  | Conductivity  |
| Column     | Metrosep A Supp 4 – 250 (6.1006.430)  |
| Precolumn  | Metrosep A Supp 4/5 Guard (6.1006.500)  |
| Eluent     | 1.8 mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 1.7 mmol/L NaHCO <sub>3</sub> + 2% acetone |
| Flow       | 1.0 mL/min  |
| Loop       | 20 µL   |

جدول ۲- شرایط کروماتوگرافی یونی برای اندازه‌گیری آنیون‌ها در نمونه آب



شکل ۴- جداسازی آنیون‌ها در نمونه آب به روش کروماتوگرافی یونی



شکل ۵- اندازه‌گیری فلزات سنگین در نمونه آب به روش پلاروگرافی

#### ۴- مراجع

- 1- Ion chromatography , writer : Fritz , James S . ( James Sherwood ) , publisher: Wiley-VCH date 2000
- 2- Ion chromatography applications , writer : Smith , Robert E . Publisher : CRC Press , Date : 1988
- 3- The practice of ion chromatography , writer : Smith , Frank C. , Publisher : Wiley , Date : 1983
- 4- Polarographic methods in analytical chemistry , writer : Arora , M.G. , publisher : Anmol publications PVT , Date : 1996
- 5- Polarography and other voltammetric methods , writer : Riley , Tom , Published on behalf of ACOL Thames Polytechnic , London , by Wiley , Date :1987
- 6- Modern polarographic methods in analytical chemistry , writer : Bond , A. M. (Alan Maxwell ) , Publisher : M. Dekker , Date : 1980