



سازمان حفاظت محیط زیست

سازمان حفاظت محیط زیست
آزمایشگاه سنجش فلزات


اندازه گیری فلزات سنگین
در نمونه های آب و پساب

**Analyses of Heavy Metals
in Water & Wastewater Samples**

تهیه کنندگان:

اعظم السادات طباطبایی

صغری اسکندری

 سازمان حفاظت محیط زیست	اندازه گیری فلزات در نمونه های آب و پساب			آزمایشگاه
	صفحه ۲ از ۶	شماره ویرایش: ۰۰	کد سند:	سنجش فلزات

۱- **هدف:** هدف از تدوین این دستورالعمل ارائه روش های آماده سازی، هضم و اندازه گیری فلزات سنگین در نمونه های آب و پساب می باشد.

۲- **دامنه کاربرد:** این دستورالعمل برای اندازه گیری فلزات در حد ppb و ppm در آبهای خام، آبهای سطحی و آشامیدنی و پسابهای خام و تصفیه شده (پسابهای صنعتی و غیر صنعتی) در آزمایشگاه سنجش فلزات کاربرد دارد.

۳- اصطلاحات و تعاریف:

ppm (mg/l) = part per million

ppb (µg/l) = part per billion

AAS= Atomic Absorption Spectrometry

۴- تجهیزات و مواد لازم:

۴-۱- تجهیزات و لوازم:

۴-۱-۱- دستگاه جذب اتمی

۴-۱-۲- ترازوی با دقت 0.00001 g

۴-۱-۳- سانتریفوژ

۴-۱-۴- pH متر

۴-۱-۵- هیتر برقی

۴-۱-۶- هود شیمیایی با فن قوی

۴-۱-۷- لوازم شیشه ای (شیشه ساعت، قیف، پیپت، همزن، سنگ جوش و ...)

۴-۱-۸- سمپلر در حجم های مختلف و سر سمپلر

۴-۱-۹- ظروف حجمی در حجم های مختلف (بالن ژوزه، فالكون، بشر و ...)

۴-۲- مواد شیمیایی لازم:

۴-۲-۱- محلول های استاندارد مولتی فلزات با غلظت های (10, 100, 1000 ppm) (Stock)


۴-۲-۲- اسید نیتریک غلیظ با درجه خلوص بالا (HNO₃) (سوپراپور)

۴-۲-۳- اسید کلریدریک غلیظ با درجه خلوص بالا (HCl) (سوپراپور)

۴-۲-۴- اسید سولفوریک غلیظ با درجه خلوص بالا (H₂SO₄) (سوپراپور)

۴-۲-۵- اسید پرکلریک غلیظ با درجه خلوص بالا (HClO₄) (سوپراپور)

۴-۲-۶- آب دیونایز

 سازمان حفاظت محیط زیست	اندازه گیری فلزات در نمونه های آب و پساب		آزمایشگاه
	صفحه ۳ از ۶	شماره ویرایش:	کد سند: سنجش فلزات

۵- تشریح انجام آزمون:

۵-۱- روش آماده سازی ظروف (شستشو):

- ظروف به مدت یک شبانه روز در ظروف پلاستیکی حاوی محلول آب و صابون یا پاک کننده خیسانده شوند.
- ابتدا کاملاً با آب شیر و سپس با آب مقطر آبکشی کنید.
- ظروف را در محلول HNO_3 ۱۰% در دمای اتاق برای حداقل ۶ روز قرار دهید.
- کاملاً با آب دیونایز شستشو دهید. (حداقل ۴ بار)
- ظروف در محل مناسب و دور از آلودگی خشک و نگهداری شوند.

توجه: این روش می بایست برای کلیه ظروف پلاستیکی و شیشه ای مانند در پوشها، سرسمپلرها، ظروف حجمی و ... که در آزمایشگاه به کار می روند، استفاده شود.


۵-۲- روش هضم: به منظور آماده سازی نمونه های آب و یا پساب برای اندازه گیری یون های فلزی موجود در آنها به روش جذب اتمی، در مرحله اول عمل هضم اسیدی با استفاده از یکی از روش های زیر ضروری می باشد:

۵-۲-۱- روش هضم با اسید نیتریک:

- حجم مشخصی از نمونه اسیدی و کاملاً مخلوط شده (۱۰۰ میلی لیتر) را داخل یک بشر بریزید.
- ۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ و چند عدد سنگ جوش اضافه کنید.
- یک شیشه ساعت به عنوان سرپوش و جلوگیری از آلودگی روی بشر قرار داده و نمونه را روی هیتر حرارت دهید تا به آرامی به جوش آید و تبخیر شود.
- حرارت را تا زمانیکه حجم نمونه به ۱۰ الی ۲۰ میلی لیتر برسد، ادامه دهید.
- عمل حرارت را با افزودن اسید نیتریک (در صورت لزوم) ادامه دهید تا وقتی نمونه شفاف شود. (هضم کامل)
- در طول عمل هضم نمونه نباید خشک شود.
- دیواره بشر و شیشه ساعت را با آب دیونایز شستشو داده و نمونه را به بالن ژورنه ۱۰۰ میلی لیتر منتقل کنید و پس از سرد شدن به حجم رسانیده و کاملاً مخلوط نمایید.
- در صورت نیاز نمونه ها را سانتریفوژ و یا صاف نمایید.

۵-۲-۲- روش هضم با اسید نیتریک- اسید کلریدریک:

- حجم مشخصی از نمونه اسیدی و کاملاً مخلوط شده (۱۰۰ میلی لیتر) را داخل یک بشر بریزید.
- ۳ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ و چند عدد سنگ جوش اضافه کنید.
- یک شیشه ساعت به عنوان سرپوش روی بشر قرار داده و نمونه را بر روی هیتر بطور یکنواخت حرارت دهید.
- حرارت را تا زمانیکه حجم نمونه به ۵ میلی لیتر برسد، ادامه دهید (باید دقت کرد که نمونه به جوش نیاید و خشک نشود).
- نمونه را سرد کرده و مجدداً ۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ اضافه کنید.

 سازمان حفاظت محیط زیست	اندازه گیری فلزات در نمونه های آب و پساب		آزمایشگاه
	صفحه ۴ از ۶	شماره ویرایش:	کد سند: سنجش فلزات

- یک شیشه ساعت بر روی بشر قرار داده و مجدداً روی هیتر قرار دهید و حرارت را اضافه کنید تا یک حالت رفلکس ملایم در داخل بشر ایجاد شود و در صورت نیاز مجدداً اسید نیتریک اضافه کنید تا زمانیکه عمل هضم کامل شود. (هضم کامل عبارت است از بی رنگ شدن نمونه و عدم تغییر در ظاهر نمونه در صورت ادامه حرارت).

- نمونه را سرد کرده و ۱۰ میلی لیتر اسید کلریدریک و ۱۵ میلی لیتر آب برای هر ۱۰۰ میلی لیتر حجم نهایی نمونه اضافه کنید.

- عمل حرارت را به مدت ۱۵ دقیقه تا حل شدن کامل رسوبات و مواد باقیمانده ادامه دهید.

- نمونه را سرد کرده و دیواره بشر و شیشه ساعت را با آب دیونایز شستشو دهید.

- نمونه داخل بشر را به بالن ژوژه با حجم ۱۰۰ میلی لیتر منتقل کرده و به حجم برسانید.

- در صورت نیاز نمونه ها را سانتریفوژ و یا صاف نمایید.

۳-۲-۵- روش هضم با اسید نیتریک - اسید سو لفوریک:

- حجم مشخصی از نمونه اسیدی و کاملاً مخلوط شده را داخل بشر بریزید.

- ۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ و سنگ جوش اضافه کنید و یک شیشه ساعت روی بشر بگذارید.

- نمونه را تا نقطه جوش آهسته حرارت داده و عمل تبخیر را تا زمانیکه حجم نمونه به حدود ۱۵-۲۰ میلی لیتر برسد، ادامه دهید.

- ۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ و ۱۰ میلی لیتر اسید سو لفوریک غلیظ اضافه کنید.

- عمل تبخیر را تا خروج دود سفید SO_3 ادامه دهید.

- چنانچه نمونه شفاف نشده باشد مجدداً ۱۰ میلی لیتر اسید نیتریک اضافه نموده و حرارت را تا خروج دود سفید SO_3 و حذف کامل HNO_3 ادامه دهید.

- زمانی که کلیه بخارات قهوه ای رنگ خارج شود، نمونه شفاف و بی رنگ می شود (در تمام مراحل کار از خشک شدن نمونه جلوگیری بعمل آید).

- نمونه را سرد کرده و با ۵۰ میلی لیتر آب مقطر دیواره ظرف را شسته و تا نقطه جوش حرارت دهید.

- پس از انحلال کلیه نمکهای محلول، نمونه را صاف و یا سانتریفوژ کرده و به حجم مورد نظر برسانید.

۴-۲-۵- روش هضم با اسید نیتریک - اسید پر کلریک:


- حجم مشخصی از نمونه اسیدی و کاملاً مخلوط شده را در یک بشر بریزید.

- ۵ میلی لیتر اسید نیتریک و سنگ جوش اضافه کنید و یک شیشه ساعت روی بشر بگذارید.

- نمونه را روی هیتر حرارت داده تا به حجم ۱۵-۲۰ میلی لیتر برسد.

- ۱۰ میلی لیتر اسید نیتریک و ۱۰ میلی لیتر اسید پر کلریک را بطور جدا گانه اضافه کنید.

توجه: در هنگام اضافه کردن اسیدها نمونه باید سرد باشد.

 سازمان حفاظت محیط زیست	اندازه گیری فلزات در نمونه های آب و پساب		آزمایشگاه
	صفحه ۵ از ۶	شماره ویرایش:	کد سند:

- مجدداً نمونه را به آرامی حرارت دهید تا دود سفید مربوط به $HClO_4$ ظاهر شود (اگر نمونه شفاف نشد حرارت را ادامه دهید تا عمل هضم کامل و نمونه شفاف شود).
- در صورت لزوم ۱۰ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ برای کامل شدن هضم اضافه کنید.
- نمونه را خنک کنید و با ۵۰ میلی لیتر آب مقطر دیواره ظرف را شسته و حرارت را تا حذف اکسید های نیتروژن ادامه دهید.
- سپس نمونه را صاف و یا سانتریفوژ کرده و به حجم مورد نظر برسانید.

توجه: حرارت دادن مخلوط اسید پرکلریک و مواد آلی موجود در نمونه احتمال خطر انفجار را افزایش می دهد و به منظور جلوگیری از این احتمال رعایت نکات زیر ضروری است:


- اسید پرکلریک را به محلول داغ حاوی مواد آلی اضافه نکنید.
- همیشه این نوع نمونه ها (حاوی مواد آلی) را ابتدا با اسید نیتریک مخلوط کنید (قبل از استفاده از اسید پرکلریک)
- در طول هضم با اسید پرکلریک و تشکیل دود سفید حتماً از هود مخصوص استفاده کنید.
- در هنگام هضم با اسید پرکلریک از خشک شدن نمونه جدا خودداری نمایید.

۳-۵- ساخت محلول های استاندارد جهت رسم منحنی کالیبراسیون:

- محلول های استاندارد کالیبراسیون را از استانداردهای مولتی فلزات مادر (Stock) با آب دیونایز تهیه نمایید.
- حداقل ۳ استاندارد برای رسم منحنی کالیبراسیون باید آماده شود بطوریکه غلظت نمونه های مجهول و نمونه های مرجع در محدوده غلظت این استاندارد ها باشد (اگر غلظت نمونه های مجهول و نمونه های مرجع خارج از منحنی کالیبراسیون باشد نمونه ها باید رقیق شوند یا منحنی کالیبراسیون دیگری با استانداردهایی با غلظت بالاتر رسم شود و بالعکس)

۴-۵- آنالیز فلزات با دستگاه جذب اتمی:

- قبل از آنالیز باید شرایط دستگاه برای هر عنصر مطابق با دستور العمل دستگاه (Cook Book) تنظیم شود.
- برای تصحیح جذب زمینه (نور جذب شده توسط زمینه) از لامپ دوتریم استفاده شود.
- استفاده از شعله هوا- استیلن برای کار با سیستم شعله.
- استفاده از لامپهای هالو کاتد مربوط به هر فلز.
- صفر کردن دستگاه با آب دیونایز.
- اپتیمایز کردن دستگاه.
- تزریق استاندارد های فلزی جهت رسم منحنی کالیبراسیون.
- حداقل یک نمونه شاهد، یک نمونه مرجع و یک استاندارد میانی برای چک دستگاه قبل از آنالیز نمونه ها اندازه گیری شود.
- آنالیز نمونه ها توسط دستگاه

 سازمان حفاظت محیط زیست	اندازه گیری فلزات در نمونه های آب و پساب			آزمایشگاه
	صفحه ۶ از ۶	شماره ویرایش:	کد سند:	سنجش فلزات

۵-۵- محاسبات و تهیه گزارش

- در خصوص نمونه های آب و پساب، دستگاه غلظت نهایی فلز را در نمونه های فوق در حد ppm و یا ppb محاسبه می کند.
- نتایج حاصل از آنالیز نمونه و منحنی کالیبراسیون مربوط به هر فلز در هر نمونه ذخیره می شود.
- در صورت رقیق سازی و یا تغلیظ نمونه ضرایب فوق روی نتایج آنالیز اعمال می گردد.
- در نهایت نتایج بدست آمده بر حسب ppm و یا ppb گزارش می شود.

۶- مراجع و مستندات:

- Standard Method 2005 (3030 A, 3030 B, 3030 C, 3030 D, 3030 E, 3030 F, 3030 G, 3030 H, 3111 A, 3111 B)
- Moopam 2010 (part V)