



بهبود سامانه هضم در آزمون اکسیژن مورد نیاز شیمیایی به کمک نانو ذرات نقره به

منظور سنجش بار آلی فاضلاب صنایع داروسازی

نویسندگان: بهروز اکبری آدرگانی^۱ عبدالمحمد عطاران^۲ زهره تقی ملا^۳ شهرام شعبی^۴

۱. نویسنده مسئول: دانشیار مرکز تحقیقات سلامت آب، سازمان غذا و دارو، وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی

تلفن تماس: ۰۹۳۹۱۰۲۷۳۳۹ Email: analystchemist@yahoo.com

۲. استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور، مرکز دلیجان

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه پیام نور، مرکز دلیجان

۴. دانشیار مرکز تحقیقات آزمایشگاهی غذا و دارو، سازمان غذا و دارو، وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی

چکیده

مقدمه: سنجش دقیق بار آلی یکی از پارامترهای مهم و تعیین کننده در انتخاب طراحی فرایند تصفیه مناسب برای فاضلاب های خانگی و صنعتی به شمار می رود. انجام آزمون اکسیژن خواهی شیمیایی در نمونه های حقیقی همواره با تداخل عوامل مزاحم، هضم ناقص نمونه و مصرف بالای مواد آلاینده محیط زیست روبرو بوده است. هدف از انجام این مطالعه کاربردی- تحقیقی بهبود سامانه هضم در آزمون اکسیژن مورد نیاز شیمیایی به کمک نانوذرات نقره به منظور سنجش بار آلی پساب صنایع داروسازی است.

روش بررسی: در این پژوهش بجای استفاده از سولفات نقره، از نانو ذرات نقره با اندازه متوسط ۲۰ نانومتر در آزمون اکسیژن مورد نیاز شیمیایی استفاده شد و پس از بهینه سازی متغیرهایی همچون دما و زمان هضم و تعیین میزان بهینه کاتالیست، کلیه اعداد شایستگی برای روش پیشنهادی مشخص شد و در شرایط بهینه بار آلی پساب کارخانه داروسازی مشتمل بر فاضلاب بهداشتی و صنعتی و فاضلاب مخلوط اندازه گیری شد و کلیه نتایج با روش مرجع مورد مقایسه قرار گرفت.

یافته ها: نتایج این بررسی نشان می دهد که تنها با بکارگیری ۱۶ درصد از جرم نقره بکاررفته در روش مرجع می توان به کارایی موثری از نظر هضم نمونه های فاضلاب داروسازی و برخی ترکیبات شیمیایی دیرهضم دست یافت. نتایج بررسی، حداقل دما و زمان لازم برای دستیابی به شرایط بهینه هضم را نشان می دهد که در حضور مقادیر اندک نانو ذرات نقره، عملیات هضم در زمان ۱۲۰ دقیقه در دمای بهینه ۱۵۰ درجه سانتی گراد کامل می شود. همچنین روش پیشنهادی از میانگین انحراف استاندارد ۴/۰۳ و درصد خطای ۵/۰۶ برخوردار است (n=۱۲) که در مقایسه با روش استاندارد از دقت و صحت بالاتری برخوردار است. مقادیر حد تشخیص و حداندازه گیری به ترتیب ۵ و ۱۵ میلی گرم در لیتر بودند و این سیستم از دامنه خطی ۱۵ تا ۳۰۰ میلی گرم در لیتر برخوردار است.

نتیجه گیری: باتوجه به کارایی بسیار خوب سامانه بر هضم مواد آلی در حضور نانو ذرات نقره، در تعیین بار آلی نمونه های فاضلاب صنایع داروسازی و برخورداری از تکرارپذیری بالا، مطابقت داده ها با روش مرجع، دامنه خطی گسترده، بکارگیری مقادیر بسیار کمتر نقره و سازگاری بیشتر با محیط زیست استفاده از این روش برای سنجش بار آلی فاضلاب صنایع داروسازی و فاضلاب سایر صنایع مشابه پیشنهاد می شود.

واژه های کلیدی: اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، فاضلاب داروسازی، بار آلی، نانو ذرات نقره

طلوع بهداشت

فصلنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال دوازدهم

شماره: سوم

پاییز ۱۳۹۲

شماره مسلسل: ۴۰

تاریخ وصول: ۱۳۹۱/۱۱/۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۲/۲



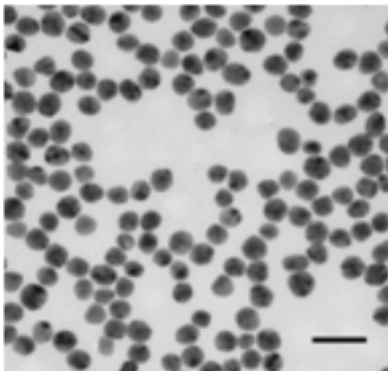
مقدمه

سالهاست که در ارزیابی کارایی فرایندهای تصفیه آب از نظر حذف آلاینده های مختلف و همینطور بررسی میزان آلودگی منابع آب، آزمون های سنجش بار آلی مورد استفاده قرار می گیرند و در تصفیه خانه ها باتوجه به کیفیت آب خام و میزان اولیه غلظت آلاینده ها حسب نیاز، فرایند تصفیه اصلاح شده یا به کلی تغییر داده می شود (۱،۲) و این امر در تصفیه خانه های فاضلاب صنایع نیز امری بدیهی است (۳). در هر صورت پساب حاصل از تصفیه باید از استانداردهای تخلیه به محیط زیست تبعیت داشته باشد. در کشور ما بیشتر تصفیه خانه های آب شرب، از آبهای سطحی تغذیه می شوند از اینرو ضروری است پسابهای صنعتی تخلیه شده به این آبها از نظر کیفی و استانداردهای ایمنی کنترل شده باشد. بررسی ها نشان می دهند در طی فرایندهای سنتی تصفیه فاضلاب در صنایع داروسازی، برخی از داروها به طور کامل حذف نمی شوند و باقیمانده آنها در پساب ردیابی شده است (۴). این موضوع برای برخی دیگر از ترکیبات شیمیایی دیرهضم نیز مصداق دارد. این ترکیبات فرایندهای متداول تصفیه فاضلاب اعم از فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیک تغییری نکرده و بدون حذف و کاهش قابل قبول به پساب راه پیدا می کنند. از جمله این ترکیبات می توان به ترکیبات آروماتیک هتروژن، اسید استیک و ترکیبات فنولی اشاره کرد (۵). اندازه گیری دقیق بار آلی یکی از پارامتر های مهم و تعیین کننده در انتخاب و طراحی فرایند تصفیه مناسب برای فاضلاب های صنعتی به شمار می رود. از بین روش های موجود برای ارزیابی بار آلی فاضلاب خام، فاضلاب تصفیه شده و کنترل واحدهای مختلف فرایند تصفیه می توان به روش هایی

همچون اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (BOD) و کربن آلی کل (TOC) اشاره کرد. آزمایش TOC معمولاً برای نمونه های با بار آلی کمتر و آزمایش های COD و BOD برای ارزیابی بار آلی بیشتر در نمونه های فاضلاب و پساب مورد استفاده قرار می گیرند (۶-۵). آلاینده های آلی موجود در نمونه فاضلاب می توانند عامل ایجاد رنگ، طعم و بوی نامطبوع باشند. این مواد به صورت ذرات کلوئیدی و مواد محلول در نمونه وجود دارند. به طور کلی نمی توان همه مواد آلی موجود در فاضلاب را عوامل سمی و خطرناک تلقی کرد اما به لحاظ اثر بر کیفیت ظاهری پساب و به ویژه تاثیر بر طعم و بوی آن، لازم است میزان آنها در نمونه به دقت تعیین شود (۷). انجام آزمایشات متعدد برای تعیین تک ترکیبات آلی از نظر زمان لازم و هزینه عملاً امکانپذیر نیست. بدین منظور آزمایشهایی وجود دارند که محتوای کل ترکیبات آلی موجود در آب را تعیین می کنند که اصطلاحاً به آن میزان بار آلی نمونه گفته می شود. این قبیل آزمایش ها در عین سادگی و ارزان بودن، شاخص های خوبی برای بیان آلودگی نمونه به مواد آلی می باشد. آزمایش COD یکی از این دسته آزمایشات است که میزان اکسیژن مورد نیاز جهت اکسیداسیون مواد آلی را نشان می دهد. در واقع با این پارامتر می توان به میزان بار آلی نمونه پی برد. از این آزمایش برای اندازه گیری مقدار مواد آلی فاضلاب های شهری، صنعتی و همین طور آبهای طبیعی استفاده می شود. طی آزمایش COD، بخش کربنی مواد آلی موجود در نمونه صرف نظر از منشاء آنها به آب و دی اکسید کربن تبدیل می شود. مواد آلی ازت دار نیز ابتدا به آمونیاک و نهایتاً به نیترات تبدیل می شوند. این آزمایش



هضم برگشتی باز از شش ظرف واکنش جداگانه در قالب سامانه های رفلاکس به منظور ارزیابی کارایی هضم محلول های استاندارد و نمونه های فاضلاب در حضور نانوذرات نقره استفاده گردید (شکل ۲-الف).



شکل ۱: تصویر TEM نانو ذرات نقره مورد استفاده در آزمون اکسیژن مورد نیاز شیمیایی

ارزیابی کارایی نانوذرات نقره در مقایسه با واکنش گر سولفات نقره مصرفی در روش مرجع، مورد ارزیابی قرار گرفت و سایر متغیرهای آزمون مشابه روش مرجع در نظر گرفته شد. همچنین از محلول های استاندارد گلوکز و پتاسیم هیدروژن فتالات به طور جداگانه برای کالیبراسیون روش در دامنه غلظتی ۵ تا ۲۵۰ میلی گرم در لیتر استفاده شد. در روش هضم برگشتی بسته، استفاده از ویال های مخصوص COD و روش نیمه میکرو اساس روش آزمون بوده است. در شکل ۲- ب سامانه هضم برگشتی بسته مورد استفاده در این تحقیق نشان داده شده است. میزان موثر نانوذرات نقره در هرکدام از ویال های نشان داده شده در این شکل بر مبنای وزن معادل بدست آمده از واکنش گر سولفات نقره مصرفی از روش مرجع بوده است. اثر متغیرهایی همچون دما در دامنه ۷۰ تا ۱۶۰ درجه سانتی گراد، زمان در دامنه ۳۰ تا ۱۵۰ دقیقه و همین طور دوز موثر نانوذرات نقره در دامنه ۰/۰۰۲ تا ۰/۰۱۲ گرم به منظور ارزیابی کارایی سامانه های هضم

بویژه برای آبهای آلوده و نمونه های فاضلاب حاوی ترکیبات سمی که انجام آزمایش BOD آنها مقدر نیست بسیار مفید است (۸). آزمون COD یکی از آزمون های رایج در سنجش بار آلی این قبیل فاضلاب ها به شمار می رود. اما انجام این آزمون در نمونه های فاضلاب همواره با تداخل عوامل مزاحم، هضم ناقص نمونه و مصرف بالای مواد آلاینده محیط زیست روبرو بوده است. به این مشکلات باید استفاده از مواد آلی خطرناک و آلاینده محیط زیست را نیز اضافه کرد و دفع صحیح این مواد پس از انجام آزمایشات، یکی از معضلات جدی مدیریت پسماند در آزمایشگاهها محسوب می شود. هدف از انجام این تحقیق کاربردی- تحقیقی بهبود سامانه هضم در آزمون اکسیژن مورد نیاز شیمیایی به کمک نانو ذرات نقره به منظور سنجش بار آلی پساب صنایع داروسازی است.

روش بررسی

مواد مصرفی: این تحقیق بخشی از نتایج یک پژوهش کاربردی تحقیقی است که در قالب یک پایان نامه دانشجویی انجام شده است. کلیه مواد شیمیایی بکار رفته از خلوص تجزیه ای برخوردار بوده و از شرکت مرک تهیه شدند. برای تهیه محلول های استاندارد و ویال های شاهد نیز از آب مقطر دوبار تقطیر و یون زدایی شده تولید شده توسط دستگاه آب خالص ساز Milli Q استفاده شده است. نانوذرات نقره با اندازه متوسط ۲۰ نانومتر از شرکت بازرگانی آلدریچ (Prod No. 730793) تهیه شده که تصویر میکروسکوپ الکترونی تونل زنی (TEM) آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

روش آزمون: به منظور انجام آزمون COD در این پژوهش از روش های هضم برگشتی باز و بسته استفاده شده است. در روش



است. یکی از این دو محتوی پلی الکترولیت و دیگری محتوی آهک هیدراته است که عملیات تشکیل لخته را برعهده دارند. به دلیل زمان طولانی توقف نمونه در مرحله پیش تصفیه و تشکیل رسوبات لجن، به کمک یک پمپ لجن کش مقداری از لجن ته نشین شده به مخزن لجن C منتقل می شود. فاضلاب بعد از طی زمان توقف در واحد پیش تصفیه وارد حوضچه تصفیه بیولوژیک می شود (حوضچه D) و در آنجا هوادهی می شود. لجن اضافی تولید شده در این حوضچه به واحد ته نشینی ثانویه (حوضچه E) منتقل می شود و حسب نیاز زیست توده لازم از این حوضچه به حوضچه D برگشت داده می شود. پس از زمان توقف کافی در این حوضچه، پساب تصفیه به واحد تصفیه تکمیلی F منتقل می شود که در آنجا توسط کلر گندزدایی می شود و سپس به مخزن G هدایت می شود. به منظور ارزیابی کارایی سامانه پیشنهادی در این تحقیق برای سنجش دقیق بار آلی پساب کارخانه داروسازی، نقاط مختلفی از فرایند تصفیه جهت نمونه برداری انتخاب گردید که در شکل ۳ با علامت ستاره مشخص شده است. نقاط نمونه برداری ۱، ۲، ۳ به ترتیب شامل فاضلاب خط تولید، مخلوط فاضلابهای بهداشتی و صنعتی و فاضلاب خروجی از واحد پیش تصفیه هستند که به صورت نمونه برداری لحظه ای مطابق ضوابط نمونه برداری جهت انجام آزمون COD برداشت شده است. نمونه ها بلافاصله در دمای یخچال به آزمایشگاه منتقل شده و در حداقل زمان مورد آزمایش قرار گرفته اند (۵).

برگشتی باز و بسته در حضور نانو ذرات نقره مورد بررسی قرار گرفت. همچنین اثر مزاحمت یون کلرید بر دقت و صحت نتایج آزمون، در دامنه غلظت های ۱ تا ۱۵۰۰ میلی گرم بررسی شد و نتایج بدست آمده با نمونه های استاندارد فاقد یون کلرید مورد مقایسه قرار گرفت.

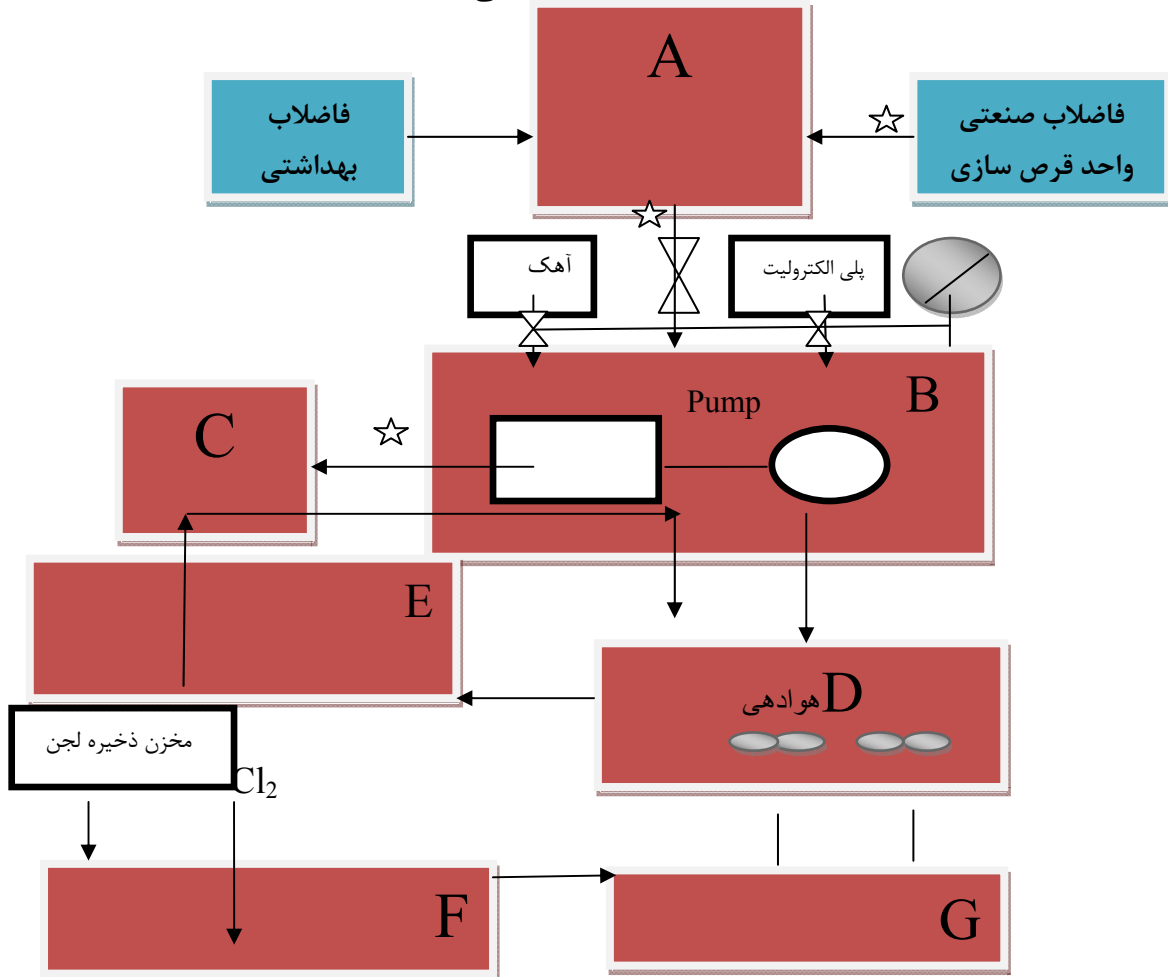
نمونه برداری از فاضلاب: نمونه های فاضلاب تهیه شده از تصفیه خانه فاضلاب کارخانه داروسازی، مشتمل بر فاضلاب های بهداشتی، صنعتی، و فاضلاب مخلوط بوده که به صورت نمونه برداری لحظه ای از نقاط مختلف فرایند تصفیه در کارخانه داروسازی رامفارمین برداشت شده است. در این کارخانه در زمان نمونه برداری به طور متوسط روزانه ۵ مترمکعب فاضلاب بهداشتی و ۱۵ مترمکعب فاضلاب صنعتی ناشی از شستشوی خط تولید و تجهیزات تولید می گردد که به محل ورودی تصفیه خانه فاضلاب (شکل ۳) راه می یافته است. در طراحی فرایندهای تصفیه فاضلاب برای کارخانه های داروسازی از فرایندهای تصفیه مختلفی همچون فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی استفاده می شود. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده در تصفیه خانه ذکر شده بهره گیری از یک واحد تصفیه بیولوژیک اساس فرایند تصفیه را در این تصفیه خانه تشکیل داده است. همانطور که در این شکل ملاحظه می شود، مجموع فاضلاب خط تولید و فاضلاب بهداشتی از دو مسیر جداگانه به مخزن A وارد می شود و در آنجا با هم مخلوط می گردد. پس از اختلاط لازم، فاضلاب هموژن شده به واحد پیش تصفیه B وارد می شود که در قسمت فوقانی آن دو مخزن تعبیه شده





(ب)

شکل ۲: نمایش تصویری سامانه های هضم برگشتی در آزمون COD
الف) هضم برگشتی باز ب) هضم برگشتی بسته



شکل ۳: نمایش شماتیک واحدهای مختلف تصفیه فاضلاب در کارخانه داروسازی

نقاط نمونه برداری به ترتیب فاضلاب خط تولید، فاضلاب مخلوط و فاضلاب خروجی از واحد پیش تصفیه هستند که با علامت ستاره مشخص شده اند.



یافته ها

هر ویال در آزمون COD ظرف آزمون به مدت ۱۵ دقیقه در معرض امواج مافوق صوت قرار گرفت. نتایج این بررسی اولیه حاکی از تغییر رنگ آبی ویال های استاندارد و شاهد در اثر افزایش سوسپانسیون نانونقره به ویال ها بوده است که مانع از ادامه آزمون و انجام تیتراسیون می شد. به همین لحاظ از دوزهای کمتر نانونقره استفاده گردید. ادامه این روند بررسی دوز موثر نانو نقره را در دامنه ۰/۰۰۲ تا ۰/۰۱۲ گرم به دنبال داشته است. نتایج این بررسی که با معیار حجم تیوسولفات سدیم مصرفی برای محلول شاهد و محلول استاندارد ۵۰ میلی گرم در لیتر گلوکز مورد ارزیابی قرار گرفته در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل ملاحظه می شود با کاهش دوز نانونقره مصرفی در ویال ها، حجم عامل تیترا کننده نیز بیشتر می شود. کمترین مقدار مصرف عامل تیترا کننده در دوز ۰/۰۱۲ گرم مشاهده می شود که نشان دهنده دستیابی به کاملترین بازده هضم توسط عامل اکسید کننده بوده است. در این شکل تبعیت نمونه شاهد نیز از محلول استاندارد با تغییر دوز نانوذرات نقره بخوبی مشاهده می شود.

بهینه سازی دما و زمان هضم: نتایج بررسی اثر متغیرهای دما و زمان هضم در شرایط دوز بهینه نانوذرات نقره برای محلول استاندارد گلوکز ۱۲۵ میلی گرم در لیتر در جدول ۱ ارائه شده است. بررسی دمایی نتایج آزمون در دامنه ۷۰ تا ۱۶۰ درجه سانتی گراد برای ویال های محتوی نانوذرات نقره، حاکی از همخوانی داده ها با روش مرجع است. همچنین نتایج این بررسی نشان می دهد همانند روش مرجع دمای بهینه هضم ۱۵۰ درجه است و حضور نانوذرات نقره تاثیری بر کاهش دمای هضم نداشته است. در جدول ۱ نتایج تاثیر افزایش زمان هضم نیز بر

روش هضم بهینه: نتایج آزمون های COD حاصل از روش هضم برگشتی باز در مقایسه با روش هضم برگشتی بسته نشان می دهد که به دلیل خروج بخارات مواد آلی از محیط واکنش در شرایط رفلاکس (شکل ۲) دستیابی به تکرار پذیری های مطلوب ممکن نبوده ($RSD\% > 15$) و با مصرف مواد شیمیایی در حجم زیاد عملاً به مقدار نانو نقره زیادی نیاز است که به لحاظ هزینه و مسائل زیست محیطی پیشنهاد آنرا به عنوان یک روش متداول در آزمایشگاههای کنترل فرایند تصفیه فاضلاب ناممکن می کند. از اینرو مراحل بهینه سازی پارامترها در قالب روش هضم برگشتی بسته بر پایه روش نیمه میکرو (شکل ۲-ب) ادامه یافت.

بهینه سازی دوز موثر نانو ذرات نقره: مقادیر اولیه نانوذرات نقره در ویال های COD از روی جرم نقره موجود در نمک سولفات نقره مصرفی در روش مرجع انتخاب گردید و در ادامه با آزمایش مقادیر کمتر نقره، صحت نتایج آزمون مورد بررسی قرار گرفت. با انجام محاسبات جرم اکی والان نقره در نمک سولفات نقره مورد استفاده در روش مرجع، جرم نمک نقره لازم برای تزریق به ۵۴۳ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ (با دانسیته ۱/۸۴) ۰/۰۳۵ گرم خواهد بود. این حجم محلول اسیدی نقره برای پر کردن ۱۵۵ ویال ۵/۵ میلی لیتری COD کافی خواهد بود. اما از آنجا که درصد جرم نقره در نمک سولفات آن ۶۹/۱۸ درصد است، استفاده از جرم معادل ۰/۰۲۵ گرم نانو نقره در هر ویال مبنای بررسی های بعدی قرار گرفت. جهت اطمینان از توزیع نانوذرات نقره در محیط اسیدی، قبل از تقسیم سوسپانسیون نقره در اسید به داخل ویال ها و پیش از بکارگیری



غلظت ۱۵ تا ۳۰۰ میلی گرم در لیتر خطی بوده و باتوجه به روابط $LOQ=(10*S_b)/m$ و $LOD=(3*S_b)/m$ مقادیر حد تشخیص و حد اندازه گیری برای روش پیشنهادی به ترتیب ۵ و ۱۵ میلی گرم در لیتر خواهند بود ($n=12$). همچنین به دلیل حضور یون کلرید در اکثر فاضلاب های صنایع داروسازی و بویژه کاربرد آن در انواع فرمولاسیون های دارویی، ارزیابی اثر مزاحمت آن در روش پیشنهادی در غلظت های تا ۱۵۰۰ میلی گرم در لیتر مورد ارزیابی قرار گرفت. از طرف دیگر به دلیل واکنش یون کلرید با یون نقره و حذف بخشی از یون نقره محیط آزمون از طریق تشکیل رسوب کلرید نقره، لازم است مقدار بهینه نانوکاتالیست در محیط آزمون فراتر از نیاز رفع مزاحمت کلرید پیش بینی شود. در شکل ۶ نتایج این بررسی برای سه بار تکرار آزمون در هر سطح غلظت یون کلرید ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود در شرایط بهینه آزمون از نظر دما، زمان و دوز موثر نانوکاتالیست، مزاحمت یون کلرید تا غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر کمتر از ۵ درصد است ($SD \leq 4.8\%$).

نتایج آزمون COD در ویال های حاوی نانوذرات نقره در مقایسه با روش مرجع در دامنه ۳۰ تا ۱۵۰ دقیقه نشان داده است. علاوه بر همخوانی نتایج در دامنه زمان مورد بررسی، مشابهت زمان بهینه هضم در دمای ۱۲۰ دقیقه در هر دو روش در نتایج این جدول کاملاً مشهود است. از اینرو حضور نانو ذرات نقره تاثیر بر کاهش زمان هضم نداشته است.

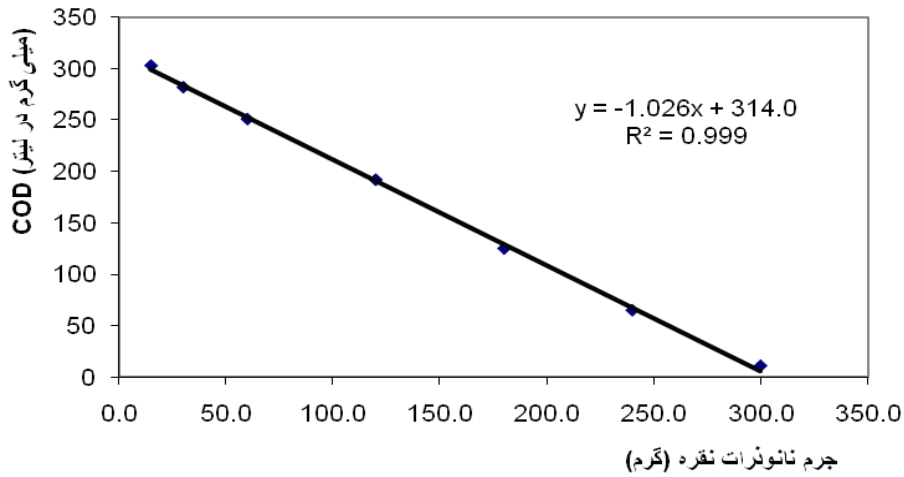
منحنی کالیبراسیون، دامنه اندازه گیری، حدتشخیص و حد اندازه گیری، اثر مزاحمت: در شکل ۵ پاسخ خطی تغییر غلظت محلول های استاندارد گلوکز در دامنه غلظت ۱۵ تا ۳۰۰ میلی گرم در لیتر بر غلظت COD نشان داده شده است. همانطور که در این شکل نشان داده شده در حضور دوز بهینه ۰/۰۱۲ گرم نانوذرات نقره همبستگی خوبی بین تغییر غلظت محلول های استاندارد و نتیجه آزمون وجود دارد ($r^2 = 0.999$) و در این دامنه غلظت COD از معادله $y = -1.026x + 314.0$ قابل محاسبه است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود پاسخ سامانه اندازه گیری COD در حضور نانوذرات نقره در دامنه

جدول ۱: نتایج بررسی تاثیر متغیرهای دما و زمان بر سامانه هضم و نتایج آزمون COD در ویالهای محتوی نانوذرات نقره در مقایسه با روش مرجع

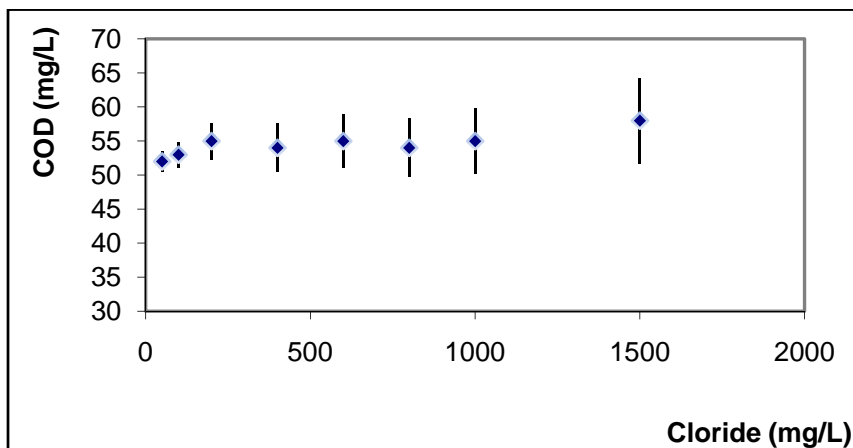
COD (mg/l)			COD (mg/l)			دما (°C)
در حضور نانوذرات نقره	در حضور سولفات نقره	زمان (دقیقه)	در حضور نانوذرات نقره	در حضور سولفات نقره		
۱۱۵	۱۱۴/۲	۳۰	۱۱۳	۱۱۴	۷۰	
۱۱۷	۱۱۷/۵	۶۰	۱۱۶	۱۱۷/۵	۱۰۰	
۱۲۳	۱۲۲	۹۰	۱۲۲	۱۲۲	۱۲۰	
۱۲۵	۱۲۴/۵	۱۲۰	۱۲۵	۱۲۶	۱۲۰	
۱۲۵/۱	۱۲۴/۱	۱۵۰	۱۲۵	۱۲۶	۱۶۰	



شکل ۴: نتایج بررسی تغییرات حجم تیوسولفات سدیم مصرفی در آزمون COD برحسب میزان نانوذرات نقره در هر ویال در مقایسه با نمونه شاهد (غلظت گلوکز ۵۰mg/l)



شکل ۵: بررسی تغییرات غلظت محلول های استاندارد گلوکز بر غلظت COD (n=۱۲)



شکل ۶: بررسی اثر مزاحمت یون کلرید بر دقت و صحت نتایج آزمون COD



جدول ۲: نتایج آزمون COD برای فاضلاب صنعتی، مخلوط و پیش تصفیه با ویال های محتوی نانوذرات نقره در مقایسه با سولفات نقره (n=12)

COD (Ref. Mech.)	COD _{Ag NP}		COD _{Ag₂SO₄}		فاضلاب		
mg/l	درصد خطا	%RSD	mg/l	درصد خطا	%RSD	mg/l	
۰۵	۵/۷	۳/۷	۹۹	۸/۵	۴/۰	۹۶	خط تولید
۱۶۰	۵/۰	۴/۹	۱۵۲	۶/۲	۵/۲	۱۵۰	مخلوط
۱۳۲	۴/۵	۳/۵	۱۲۶	۹/۱	۴/۷	۱۲۰	پیش تصفیه

بحث و نتیجه گیری

فاضلاب صنایع داروسازی یکی از آلوده ترین فاضلاب ها با بار آلی زیاد در مقایسه با سایر صنایع می باشد که به دلیل داشتن BOD و COD زیاد، تصفیه و دفع آن هزینه های زیادی را به این واحدها تحمیل می کند. روش های متداول تصفیه مانند فرایند های بیولوژیکی، فیزیکی و شیمیایی هیچکدام قادر به تصفیه کامل این فاضلاب ها نیستند و باقیمانده برخی ترکیبات دارویی در پساب این صنایع همچنان وجود دارد (۴). بررسی تحقیقات انجام شده در زمینه طراحی روش های مختلف برای آزمون COD و بکارگیری آن در سنجش بار آلی نمونه های فاضلاب نشان می دهد که در هریک از این روش ها از نظر میزان مصرف مواد شیمیایی، نوع ماده اکسید کننده بکار رفته، میزان مشارکت ترکیبات آلی در فرایند هضم، تکرارپذیری نتایج، دامنه خطی روش اندازه گیری و حد تشخیص، با هم متفاوت است. در بررسی صورت گرفته توسط Hey و همکاران، حجم نمونه، میزان عامل اکسید کننده و اسید سولفوریک مصرفی در آزمون COD مورد بهینه سازی قرار گرفت. در این تحقیق استفاده از دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد جهت هضم مواد آلی و بهره گیری از روش رنگ سنجی برای

اندازه گیری پیشنهاد شده که در مقایسه با نتایج تحقیق حاضر دمای بالاتری است (۹). در بررسی انجام شده توسط Tian و همکاران، روش تزریق در جریان برای سنجش مقدار COD پیشنهاد شده است. براساس این روش که بر روی نمونه های استاندارد گلوکز انجام شده، استفاده از دمای ۹۵ درجه سانتی گراد و زمان توقف ۸ دقیقه برای نمونه توصیه شده و مقدار حدتشخیص روش ۲ میلی گرم بر لیتر بوده است. این روش علیرغم بهبود برخی از شاخص های آزمون، به دلیل نیاز به دستگاه تخصصی تزریق در جریان چندان مقبولیت عمومی پیدا نکرد (۱۰). در تحقیق دیگری که توسط Watson و همکاران انجام شده تداخل یون کلرید در آزمون COD مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد برای هضم نمونه ها به روش هضم برگشتی باز و حذف مزاحمت یون کلرید توسط بیسموت بدام افتاده بر روی بستر جذب و تعیین مقادیر بهینه برای زمان رفلکس و کارایی روش از دستاورد های این تحقیق بوده است (۱۱). در بررسی انجام شده توسط Canals و همکاران روش جدیدی برپایه استفاده از امواج مافوق صوت ارائه شده است. کارایی این روش در مقایسه با روش نیمه میکرو ۵۰ تا ۶۰ درصد گزارش شده و مزایایی



گرم در لیتر برخوردار بوده است (۱۵). در تحقیقی که توسط Zhu و همکاران انجام شده روشی بر پایه تخریب فتوکاتالیستی ارائه شده که توسط سیستم تیتانیوم و پتاسیم پرمنگنات فلئوئوردار شده توسعه یافته است. در این سیستم ارتباط بین مقدار ماده آلی محلول و پرمنگنات پتاسیم یک رابطه خطی وجود دارد. سطح فلئوئوردار نانوذرات اکسید تیتانیوم می تواند میزان اکسیداسیون فتوکاتالیستی ماده آلی را نشان دهد. این روش با پتاسیم دی هیدروژن فتالات استاندارد شده و از محدوده خطی ۰/۱ تا ۲۸۰ میلی گرم در لیتر و حد تشخیص ۰/۰۰۲ میلی گرم بر لیتر برخوردار است (۱۶). Zhang و همکاران ترکیبی از نانوفیلم اکسید روی و اکسید تیتانیوم را به عنوان فتوکاتالیست تولید شده به روش تبخیر در خلا و روش سل-ژل به منظور سنجش COD مورد بررسی قرار دادند. استفاده از این ترکیب بهبود جدایی بارها و افزایش گستره طیف را به همراه داشت و نسبت به اکسید تیتانیوم تنها عملکرد بهتری نشان داد. این روش برای آبهای زیرزمینی با مقادیر اندک COD با نتایج خوبی همراه بوده است. گستره دامنه خطی این روش ۰/۳ تا ۱۰/۰ میلی گرم در لیتر و حد تشخیص آن ۰/۱ میلی گرم در لیتر بوده است (۱۷). در تحقیقی که توسط Yu و همکاران گزارش شده از الماس آلوده شده با بور و یک روش آمپرومتری برای سنجش COD استفاده شده است. برخورداری از زمان کمتر برای رسیدن به نتیجه نهایی از مزایای این روش است. اثر برخی پارامترها مثل پتانسیل اعمال شده و درجه اسیدی بودن محیط بر پاسخ الکتروود مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شده است. این روش از دامنه خطی ۲۰-۹۰۰۰ میلی گرم در لیتر و حد تشخیص ۷/۵ میلی گرم در لیتر برخوردار بوده است (۱۸). استفاده از منگنز (III) به عنوان

همچون دقت بیشتر، سادگی و کم هزینه بودن برای این روش سنجش COD ثبت شده است (۱۲). آقای Li و همکاران نیز جهت اندازه گیری COD از یک سامانه پرتودهی خودکار با جریان تزریقی استفاده کردند. در این سیستم از پتاسیم پرمنگنات به عنوان اکسید کننده استفاده شده که طی یک واکنش الکتروشیمیایی به منگنز (II) تبدیل می شود. گستره خطی این روش ۴-۴۰۰۰ میلی گرم در لیتر و حد تشخیص آن ۲ میلی گرم در لیتر گزارش شده است از معایب این روش نیاز به سرمایه گذاری اولیه به منظور تامین تجهیزات پرتودهی است (۱۳). استفاده از یک سیستم فتوالکتروشیمیایی به منظور بهینه کردن سامانه سنجش COD توسط Zhang و همکاران انجام شده است. براساس این تحقیق بار آلی نمونه به طور مستقیم و با سنجش میزان الکترون انتقال یافته در یک فیلم نازک نانومتخلخل از جنس اکسید تیتانیوم اندازه گیری می شود. این روش نیاز به کالیبراسیون نداشته و از دامنه خطی ۰-۳۶۰ میلی گرم در لیتر و حد تشخیص ۰/۲ میلی گرم در لیتر برخوردار بوده است. این روش به صورت یک بررسی تحقیقاتی انجام شده و در مورد قابلیت تجاری سازی آن چیزی گزارش نشده است (۱۴). استفاده از روش اکسیداسیون فتوکاتالیستی اساس تحقیق آقای Li و همکاران را در سنجش مقدار COD تشکیل داده است. در این تحقیق از پوشش نانوفیلم دی اکسید تیتانیوم بر روی کوارتز بهره گرفته شده است. مبنای این روش افزودن دی کرومات پتاسیم بر روی نانو فیلم و دستیابی به شکل احیاشده کروم یعنی کروم (III) می باشد. تامین شرایط احیا از طریق الکترون های آزاد شده به طریق فتوکاتالیستی است. این روش از دامنه خطی ۲۰-۵۰۰ میلی گرم در لیتر و حد تشخیص ۲۰ میلی



بررسی در پتانسیل ۱- و زمان ۶۰ ثانیه انجام شده است. از گلیسین به عنوان ماده مرجع برای سنجش مقدار COD استفاده شده و ارزیابی همزمان روش پیشنهادی با روش پتاسیم دی کرومات مورد توجه قرار گرفته است. این روش از دامنه خطی ۶۰۰-۴/۸ میلی گرم در لیتر و حد تشخیص ۳/۶ میلی گرم در لیتر برخوردار بوده است (۲۲). Zhang و همکاران برای سنجش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی از یک روش ترکیبی فتوکاتالستی و یک عامل اکسیدکننده قوی استفاده کردند. بهره گیری از فوتون های با کارایی بالا به منظور تخریب ساختار مواد آلی اساس روش بکار رفته را تشکیل داده است. فقدان مزاحمت یون کلراید تا غلظت های ۲۰۰۰ میلی گرم در لیتر، برخورداری از انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۵ درصد و داشتن دامنه خطی صفر تا ۲۶۰ میلی گرم در لیتر از ویژگی های این روش است (۲۳). در روش ارائه شده توسط Mu و همکاران استفاده از یک الکتروکترود ترکیبی $Ti/Sb-SnO_2/PbO_2$ برای اندازه گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی مطرح شده است. ساختار این الکتروکترود بهبود حساسیت اندازه گیری را در روش آمپرومتری بدنبال داشته است. در این تحقیق اثر پارامترهای مختلفی همچون پتانسیل اعمال شده، pH محیط و غلظت الکترولیت بر پاسخ الکتروکترود مورد بررسی قرار گرفته و در شرایط بهینه، نمونه های استاندارد و حقیقی مورد آزمایش قرار گرفته اند. نتایج این بررسی نشان می دهد که در مقایسه با روش مرجع پتاسیم دی کرومات، خطای نسبی کمتر از ۱۲ درصد بوده است. دامنه خطی روش ۰/۵ تا ۲۰۰ و حد تشخیص آن ۰/۳ میلی گرم بر لیتر بوده است (۲۴). Wang و همکاران استفاده از یک الکتروکترود الماس آلوده شده با بور، اساس روش

عامل اکسید کننده و تابش میکروموج به منظور بهبود عملیات هضم، موضوع بررسی Domini و همکاران در سنجش COD بوده است. در این تحقیق مقادیر توان ۸۵۵ وات و فشار ۴۰ بار و زمان یک دقیقه به عنوان مقادیر بهینه شده برای سامانه پیشنهادی در نظر گرفته شده است (۱۹). در تحقیقی که توسط zhang و همکاران انجام شده از یک لایه ظریف فوتوالکتریک شیمیایی استفاده شده که به یک سامانه LED-UV متصل شده است. سبک و مقرون به صرفه بودن و اندازه گیری مستقیم و دوری از بکارگیری مواد آلاینده محیط زیست از مزایای برجسته روش پیشنهادی مطرح شده است. در این تحقیق متغیرهایی همچون شدت نور و pH محیط بهینه شده است. در مجموع این روش از دامنه خطی ۳۰۰-۰ میلی گرم در لیتر و حد تشخیص ۰/۲ میلی گرم در لیتر برخوردار بوده است (۲۰). Li و همکاران روش سریعی را برای سنجش COD به کمک روش فوتوالکتریک شیمیایی و نانوساختار دی اکسید تیتانیوم ارائه کردند. در این بررسی ترکیباتی همچون گلوکز، گلوتامیک اسید و مالونیک اسید به عنوان نمونه های استاندارد به کار گرفته شد. نمونه های مورد بررسی شامل فاضلاب هتل ها، نانویی ها و برخی صنایع مانند صنایع غذایی بوده است. از مزایای این روش که قابل مقایسه با بکارگیری دی کرومات پتاسیم بوده می توان به بهبود سرعت آزمون، کاهش هزینه، قابلیت کار با نمونه های زیاد و سازگاری با محیط زیست اشاره کرد. این روش از حد تشخیص ۰/۲ و محدوده خطی ۱۲۰-۰ میلی گرم بر لیتر برخوردار است (۲۱). در تحقیقی که توسط Yang و همکاران انجام شده از نانوذرات مس رسوب داده شده روی سطح یک دیسک مسی استفاده شده است. این



حجم نمونه، افزایش راندمان عملیات هضم، کاهش هزینه های آزمون و قابلیت تجاری سازی مدنظر بوده است. در این تحقیق برای اولین بار با جایگزینی نانوذرات نقره بجای سولفات نقره مصرفی در روش هضم برگشتی بسته، آزمون COD برای نمونه های استاندارد و فاضلاب واحدهای مختلف تصفیه خانه داروسازی انجام شده است. بهبود تکرارپذیری نتایج و درصد خطا و مصرف مقادیر بسیار اندک نقره در هر ویال و بکارگیری تنها ۱۶ درصد از جرم نقره مصرفی در مقایسه با روش های متداول از مزیت های روش پیشنهادی محسوب می شود. همچنین سادگی روش، قابلیت تولید انبوه برای سنجش های روتین، کاهش هزینه ها، کاهش دورریزی نقره به عنوان یک فلز سنگین از دیگر قابلیت های این روش است. از اینرو جایگزینی نانوذرات نقره بجای سولفات نقره مصرفی در سایر روش ها برای سنجش بار آلی فاضلاب صنایع داروسازی و ارزیابی کارایی آن برای سایر فاضلاب ها پیشنهاد می شود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله برخورد لازم می دانند از همکاری کارشناسان محترم آزمایشگاه آب و فاضلاب گروه شیمی کاربردی دانشگاه پیام نور مرکز دلیجان و همکاری واحد تحقیق و توسعه کارخانه داروسازی رامافارمین و فراهم کردن امکان نمونه برداری فاضلاب، تشکر و قدر دانی کنند.

References

1-Movassaghi K, Hemmatian Z, Akbari-adergani B, et al. A Primary Investigation of Total Organic Carbon Variation in Influent and Effluent of Isfahan (Iran) Water Treatment Plant Urban Network and Fellman Wells. *Annali di Chimica* 2006; 96: 389-98.

اندازه گیری اکسیژن خواهی شیمیایی را تشکیل داده است. استفاده از این روش الکتروشیمیایی، بهبود حساسیت، تسریع روند انتقال جرم و گسترش دامنه اندازه گیری را به دنبال داشته است. در این روش نیازی به استفاده از معرف های سمی نیست. برخورداری از دامنه خطی گسترده صفر تا ۲۳۲۰۰ و حد تشخیص ۰/۱۹۲ میلی گرم بر لیتر از ویژگی های برجسته این روش عنوان شده است (۲۵). Yusun و همکاران یک روش ساده و حساس و سازگار با محیط زیست را برای تعیین اکسیژن مورد نیاز شیمیایی با استفاده از یک الکتروود فلزی مرکب نیکل/مس و به روش ولتامتری چرخه ای معرفی کردند. ساختار و رفتار این الکتروود با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، طیف سنجی پراش اشعه ایکس و ولتامتری چرخه ای مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن حاکی از آنست که فیلم نازکی از این فلزات ترکیبی با کیفیت بالا روی سطح الکتروود قرار گرفته است که می تواند اکسیداسیون ترکیبات آلی را در محدوده خطی مناسبی انجام دهد. این روش از دامنه خطی ۱۰ تا ۱۵۳۳ میلی گرم بر لیتر و حد تشخیص ۱ میلی گرم بر لیتر برخوردار است. متغیرهایی مانند اکسیژن محلول، غلظت یون کلراید و درجه اسیدی برنتایج تحقیق تاثیر منفی داشته است (۲۶). به طور کلی در تمام روش های گزارش شده برای سنجش بار آلی فاضلاب های صنعتی و بهداشتی اهدافی همچون کاهش زمان آنالیز، بهبود تکرارپذیری و صحت روش، استفاده از حداقل



- 2-Akbari-adergani B, Shahmansori MR, The Investigation of Organic and Inorganic Carbon Content and Nitrate-Nitrogen in Influent and Effluent of Isfahan Water Treatment Plant, Proceeding of 2nd Asian Conf. On Water&Wastewater Management: 2001,Tehran,IRAN.
- 3-Akbari-adergani B, Shahmansouri MR, Efficiency of different Isfahan units of water treatment plant in removal of heavy metals Journal of water and wastewater 2001,41: 24-27.[Persian]
- 4-Lisa MK, Evangelyn CA. A molecularly imprinted polymer on indium tin oxide and silicon, Biosensors and Bioelectronics 2005; 20: 2163.
- 5-APHA, AWWA, WPCE. Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater.22th ed APHA 2008.
- 6-Akbari-adergani B, Bagheri H, Soleimani P, et al. The Quality of Waters. 1st ed, Esfahan: Abfa Publication; 2002:38-57. [Persian]
- 7-Akbari-adergani B, Attaran AM., Veiskarami M. Optimization of Parameters in Concentration Technology for Treatment and Reduction of Organic Load in Distillery's Vinasse, Journal of Toloee Behdasht 2012; 11(4), 59-78. [Persian]
- 8-Akbari-adergani B, Physical and chemical experiments for Water Quality control. 1st ed, Esfahan University of Medical Sciences Publication 2013; 4:59-78. [Persian]
- 9- Hey AE, Green A, Harkness N. An automated system for the determination of chemical oxygen demand. Water Research 1969; 3: 873–86.
- 10-Tian Li, Wu S. Determination of chemical oxygen demand in aqueous environmental samples segmented flow – injection analysis. Analytica Chimica Acta 1991; 261:301-05.
- 11- Watson SW, Coldiron S J, Marc DP. Reduction of chloride ion interference in chemical oxygen demand determination using bismuth – based adsorbent. ,Analytica Chimica Acta, 1997; 357:167-75.
- 12-Canals A, Cuesta A, Gras L, Hernández M. New ultrasound assisted chemical oxygen demand determination. Ultrasonics Sonochemistry 2002; 9:143–49.
- 13- Li B, Zhang Z, Wang Chunli J. Chemiluminescence system for automatic determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis. Talanta 2003; 61: 651–58.
- 14- Zhang S, Zhao H , Jiang D , John R. Photoelectrochemical determination of chemical oxygen demand based on an exhaustive degradation model in a thin-layer cell. Analytica Chimica Acta 2004; 514: 89–97.
- 15-Li J, Li L, Zheng Le, Xian Y, Litong Jin. Determination of chemical oxygen demand values by a photocatalytic oxidation method using nano-TiO₂ film on quartz, Talanta 2006; 80: 765–70.



- 16- Zhu L, Chen Y, Wu Y, Li X, Tang H. A surface-fluorinated-TiO₂ KMnO₄ photocatalytic system for determination of chemical oxygen demand. *Analytica Chimica Acta* 2006; 571: 242–47.
- 17- zhang Z, yuan y, fang y, liang L, ding H, jin L. preparation of photocatalytic, nano-Zno/TiO₂ film and application for determination of chemical oxygen demand. *Talanta* 2007;73: 523-28.
- 18-Yu H, Wang H, Quan X, Chen S, Y.Zhang. Determination of chemical oxygen demand using boron-doped diamond (BDD) sensor. *Electrochemistry Communications* 2007; 9: 2280–85.
- 19-Dominial C E, Vidal L, Canals A. Trivalent manganese as an environmentally friendly oxidizing assisted chemical oxygen demand determination. *Ultrasonics Sonochemistry* 2009; 16: 686–91.
- 20- Zhang S, Li L, zhao H, Li G. A portable miniature LED-UV based photo electrochemical system for determination of chemical oxygen demand in waste water. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2009; 141: 634-40.
- 21-Li L, Zhang S, zho H. A portable photo electrochemical prob for rapid determination Of chemical oxygen demand in wastewaters. *Environ Sci Technol* 2009; 43:7810-15.
- 22-Yang J, Chenb J, Zhoub Y, Wu K. A nano-copper electrochemical sensor for sensitive detection of chemical oxygen demand. *Sensors and Actuators*, 2011; 153: 78–82.
- 23-Zhang A, Zhou M, Zhou Q. A combined photo catalytic determination system for chemical oxygen demand with a highly oxidative reagent. *Analytica Chimica Acta* 2011; 686: 133–43.
- 24-Mu Q, li Y, zhang Q, wang H. TiO₂ nanofibers fixed in a microfluidic device for rapid determination of chemical oxygen demand via photoelectrocatalysis. *sensors and actuators* 2011;155:804-09.
- 25-Wang H, Zhong S, He Y, Song G. Molecular sieve 4A-TiO₂-K₂Cr₂O₇ coexisted system as sensor for chemical oxygen demand. *Sensors and Actuators B: chemical* 2011;160: 189-95.
- 26-Yusun Zh, Tao J, Qiaolin H, Yikai Zh, Surong M. A sensitive and environmentally friendly method for determination of chemical oxygen demand using NiCu alloy electrode. *Electrochimica Acta* 2012; 74:165–17.



Modification of Digesting System in Chemical Oxygen Demand Test with Silver Nano Particles for Determination of Organic Load in Effluent of Pharmaceutical Industries

Akbari-adergani B (Ph.D)¹ Attaran AM (Ph.D)² Taghimolla Z (MS.c)³ Shoeibi Sh (Ph.D)⁴

1. Corresponding Author: Associate Professor, Water Safety Research Center, Food and Drug Organization, Ministry of Health and Medical Education, Tehran, Iran

2. Assistant Professor, Department of Chemistry, Payame-Noor University, Center of Delijan, Iran

3. MS.c Student in Department of Analytical Chemistry, Payame-Noor University, Center of Delijan, Iran

4. Assistant Professor, Food and Drug Laboratory Research Center, Food and Drug Organization, Ministry of Health and Medical Education, Tehran, Iran

Abstract

Background: Precise determination of organic load is one of the major and important parameters in selecting appropriate treatment process for industrial and domestic wastewaters. Performing chemical oxygen demand (COD) test in real samples is always subject to interferences, insufficient sample digestion and consuming high levels of chemical pollutants. The main aim of this scientific and applied research is modification of digesting system in COD test with silver nano particles for determination of organic load in effluent of pharmaceutical industries

Methods: In this research silver nano-particles with 20nm in average size was used instead of silver sulfate in COD test. Optimizing some parameters such as digestion time, digestion temperature and catalyst dose was considered and the entire figure of merits was calculated for the proposed method. Then in optimized condition, the COD of pharmaceutical wastewater including domestic, industrial and mixed wastewaters were determined and their results were compared with the reference method.

Results: The results reveal that with only 16 percent of silver mass in reference method, high efficient and throughput results can be obtained for digestion of pharmaceutical wastewater and some slow-digesting chemicals. Minimum level investigations for digestion time and temperature reveal that in optimized condition and in presence of silver nano particles, the digestion process can be completed in 120 min and 150 °C respectively. The proposed method enjoyed a 4.03 in mean of RSD% and 5.06 in relative error (n=12) which were better than the reference method. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) was 5.0 and 15.0 mg/l respectively with a 15-300 mg/l dynamic linear range.

Conclusion: Considering the efficiency of deterministic COD system based on digesting of organic compounds in the presence of silver nano particles for determination of organic load in pharmaceutical wastewater samples, as well as having high repeatability, compatibility with reference method, high dynamic range, consuming very low levels of silver mass and more environmental compatibility, it can be concluded that this test method can be used for determination of organic load in pharmaceutical wastewater and similar industries.

Keywords: Chemical oxygen demand, Pharmaceutical wastewater, Organic load, Silver nano particle