P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2011 ,(5), (3) :82-87

(*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة

Open Access

أكسدة المحاليل المائية للبروميد باستخدام بيروكسيد الهيدروجين,الأشعة فوق البنفسجية والبيروكسون

حنان حسن فليح

جامعة الانبار-كلية العلوم

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2011/5/29
تاريخ القبول: 2011/12/29
تاريخ النشر: 6/14 / 2012
DOI: 10.37652/juaps.2011.44285

الكلمات المفتاحية:

Bromide oxidation ,
Bromate ,
peroxone

الخلاصة:

تم في هذا البحث اكسدة المحاليل المائية للبروم بتراكيز مختلفة 0,045N , 0.025N , 0.030N (0.035N , 0.040 , 0.050N) باستخدام بيروكسيد الهيدروجين اولا ومن ثم الاشعة فوق البنفسجية وعند طول موجي (254nm) لفترات زمنية مختلفة وبواقع عشرة دقائق لكل فترة ولمدة ساعة واحدة بعدها تم اكسدة المحاليل المائية للبروم باستخدام بيروكسيد الهيدروجين والاشعة فوق البنفسجية معا عند نفس الطول الموجي وللفترات الزمنية اعلاه بعدها تم استخدام طريقة البيروكسون لاكسدة المحاليل المائية للبروم والمتضمنة الاوزون مضاف اليه بيروكسيد الهيدروجين بمعدل أنتاج للاوزون تتراوح بين 40 g\L _ 70 g\L وسحح الناتج من كل طريقةولكل التراكيز واللفترات الزمنية المستخدمة في البحث مع 0.1N ثايوسلفات الصوديوم. اظهرت نتائج البحث ان نسبة المتحول من البروميد الى ايون البروميت BrO3- كانت اعلى باستخدام طريقة بيروكسيد الهيدروجين مع الاشعة فوق البنفسجية (UV) تليها طريقة البيروكسون ثم بأستخدام بيروكسيد الهيدروجين فقط.

المقدمة:

تاتي اهمية دراسة الأصناف الهالوجينية الفعالة الغازية وفي المحاليل المائية لعدة اسباب منها دراسة الحيود البحرية حيث تلعب دورا مهما في كيمياء هذه المنطق (1). وخاصه البروم حيث يوجد بشكل مختلط بالكلور بكميات قليلة ويكون على شكل بروميد الصوديوم والبوتاسيوم ويوجد في مكامن الاملاح والبحيرات الجافة وفي ماء البحر .يذوب البروم قليلا في الماء ويتحلل ماء البروم الى الاوكسجين وهاليد الهيدروجين عند تعرضه لاشعة الشمس (2). ولم يتم دراسة اكاسيد البروم بصورة تفصيلية على عكس الكلور واليود مثل Br2O 2 والذي يتفاعل مع قاعدة مائية لتكوين BrO- , BrO2- والتي تمثل مجالات تأكسد مختلفة لأيون البروم اضافة الى ايون البروميت BrO3- وتكمن اهمية مركبات البروم لما لها من مخاطر صحية خاصة لأيون البروميت BrO3- في مياه الشرب, على ان ايون البرومات ليس من المكونات الطبيعية لمياه الشرب, ولكنه قد يتكون خلال عملية تطهير الماء بالاوزون, حسب المعادلات (3) :-

B r - + O3 + H2O → HOBr + O2 + OH–
HOBr + H2 O → H3 O+ + OBr-
BrO – + 2O3 → BrO3- + 2O2

ومن جهة أخرى قد يتكون ايون BrO3- في مواد التعقيم مثل محاليل الهيبوكلوريت من جراء وجود شوائب البروميد في مكوناتها الخام. ويوجد أيون Br- بصورة طبيعية في مياه البحر بنسب تتراوح بين 65 و85 ملغم/لتر، كما يتواجد في المياه الجوفية (5,4). يؤدي التعرض الحاد للبروميت BrO3- والتي تعتبر مادةً شديدة السمية من شأنها ان تسبب في حالات الفشل الكلوي الدائم والصمم الناجم من التلف العصبي في الأذن. كما سجلت حالات وفاة من جراء تناول جرعة واحدة من البرومات عبر الفم * بنسب تتراوح من 200 إلى 500 ملغم/ كغم. وتشمل الآثار السمية للبرومات الغثيان، والقيء، وآلام البطن، واحتباس البول، والإسهال، والاعتلالات العصبية، وفقر الدم الناجم عن تكسر الكريات، وانخفاض الضغط، واضطرابات الجهاز العصبي المركزي والتورم الرئوي بالاضافة الى احتمالات الاصابة بالسرطان والسمية الجينية والناتجة عن التعرض الطويل الامد للبروميت من خلال مياه الشرب (6).

هناك عدة طرق لتعيين ايون BrO3- وتشمل تقنيات اكسدة منها:-

* Corresponding author at: Anbar University - College of Science, Iraq;
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5859-6212.Mobil:777777
E-mail address:

استخدام الاوزون مع الاشعة فوق البنفسجية , الاوزون عند دالة حامضية عالية البيروكسيد مع الاشعة فوق البنفسجية وتقنية البيروكسون والتي تشمل البيروكسيد مع الاوزون. والفائدة من طرق الاكسدة بصورة عامة هي توليد جذور حرة من الهيدوكسيل وبتراكيز عالية لزيادة سرعة الاكسدة ومن اكثر الطرق المستخدمة هي اضافة بيروكسيد الهيدروجين الى الاوزون والاكسدة الضوئية. حيث تعتبر هذه الجذور والناتجة بصورة خاصة من البيروكسيد فعالة جدا مقارنة بالاوزون او الاكسدة الضوئية في حل استخدامها لوحدها (8,7)

طرائق العمل :

طريقة تعيين أيون BrO_3^- المتكون :

1-تحضير المحاليل : تم تحضير محلول بروميد البوتاسيوم وبتراكيز مختلفة (0.05N , 0.040N, 0.035N, 0.030N, 0.025N) كما حضر محلول ثايوسلفات الصوديوم بتركيز 0.1N بعد دلك تم اجراء عمليات الاكسدة لكل تركيز من التراكيز المحضرة اعلاه.

2-الاكسدة باستخدام بيروكسيد الهيدروجين فقط: تم اضافة 5ml من محلول بيروكسيد الهيدروجين وبتركيز 37% الى 10 ml لكل تركيز ومن ثم سحح الناتج مع 0.1N ثايوسلفات الصوديوم لحساب تركيز ايون Bro3-.

3-الاكسدة باستخدام اشعة UV فقط : يشعع في هده الطريقة 10 ml من كل تركيز ولفترات زمنية مقدارها عشرة دقائق لكل تركيز ولمدة ساعة واحدة. بعد دلك سحح المحلول مع 0.1N ثايوسلفات الصوديوم لحساب تركيز ايون Bro3-.

4-الاكسدة باستخدام بيروكسيد الهيدروجين مع الاوزون(Peroxone) : في هده الطريقة اضيف الى 10 ml من كل تركيز5ml من بيروكسيد الهيدروجين اولا ومن ثم الاوزون وبسرعة جريان للغاز تراوحت بين 0.14 L/ml – 0.20 وبمعدل انتاج للاوزون تراوحت بين 60-40 g/L ودلك باستخدام جهاز نوع ATLAS- 50 بعد دلك سحح الناتج ايضا مع 0.1Nثايوسلفات الصوديوم لحساب تركيز ايون Bro_3^-.

5- الاكسدة باستخدام بيروكسيد الهيدروجين واشعة UV : في هده الطريقة تم اضافة 5ml الى عشرة مللتر من كل تركيز ومن ثم عرض كل تركيز الى اشعة UV وبطول موجي مقداره 254 nm باستخدام جهاز نوع Chromato – Uv Darkroom Cabinate , Vue C-75 ولفترة زمنية مقدارها عشرة دقائق ولمدة ساعة واحدة بعدها سحح الناتج مع0.1N ثايوسلفات الصوديوم لحساب تركيز ايون Bro_3^-. وبعد تسحيح الناتج من كل طريقة مع ثايوسلفات الصوديوم تم حساب تركيز ايون Bro_3^- حسب المعادلة التالية :

$$(N1*V1)_{Thio.} = (N2*V2)_{Bromate.}$$

بعد دلك تم حساب نسبة المتحول من البروم الى البروميت لكل طريقة.

النتائج والمناقشة :

أظهرت نتائج البحث التي تم الحصول عليها من خلال الاكسدة بالطرق الاربعة التي استخدمت لاكسدة ايون البروميد Br^- الى ايون البرومات BrO_3^- ان هناك تأثيرا واضحا لوجود بيروكسيد الهيدروجين في طرق الاكسدة المستخدمة وكمايلي:

1- عند استخدام بيروكسيد الهيدروجين فقط في عملية الاكسدة اظهر تاثيرا واضحا عند التراكيز العالية فقط من البروميد. وكانت نسبة البروميد المتحول الى BrO_3^- قليلة (جدول/ 1) ويمكن ان تعود الاكسدة الى الجدور الحرة للهيدروكسيد وبتراكيز قليلة منها سيما عند استخدام تركيز 37% من البيروكسيد ولا يوجد تاثير عند اقل من هده النسبة واعلى من هده النسبة سوف يقل تركيز جدر الهيدروكسيل المتحرر[9, 10] كما انها قد تؤدي الى اختزال ايون الهايبوبرومات BrO^- الى ايون البروم [11].

2- في حالة الاكسدة الضوئية فقط لمحاليل البروميد اتضح عدم وجود اى تاثير على المحاليل ولجميع الفترات الزمنية المستخدمة.

3- اما في حالة الاكسدة باستخدام بيروكسيد الهيدروجين مع الاوزون والتي تسمى (بيروكسون) لوحظ ان نسبة المتحول من البروميد الى البرومات عالية مقارنة مع الطريقتين اعلاه ويعود سبب دلك ان الاكسدة تعتمد على تراكيز الجدور الحرة للهيدروكسيل الناتجة من التحلل التلقائى للاوزون ولزيادة تركيزها يتم اضافة البيروكسيد للاوزون وبالتالي يكون سبب زيادة نسبة المتحول من البروميد الى البروميت هو الاكسدة المباشرة بواسطة الاوزون مضافا لها الاكسدة بواسطة الجدور الحرة للهيدروكسيل، كما وجد كدلك ان افضل نسبة للبيروكسيد المستخدم هي 37% وافضل جرعة للاوزون المضاف هي 60غم/ لتر ويفضل ان تكون هده النسبة ثابتة لان دلك يؤدي الى زيادة تركيز ايون BrO_3^- الناتجة عند استعمال طريقة البيروكسون [12] الا ان زيادة نسبة البيروكسيد عن 37% يؤدي الى قلة انتاج ايون BrO_3^- وكما هو مبين في جدول (2) الدي يوضح نسب المتحول من البروم الى ايون BrO_3^- لانه يقلل جدر الهيدروكسيل[9].

4- اظهرت نتائج هده الطريقة المتضمنة بيروكسيد الهيدروجين مع الاشعة فوق البنفسجية ان نسب المتحول من البروميد الى BrO_3^- كانت الاعلى مقارنة مع بقية الطرق الاخرى المستخدمة بسبب ان جدور الهيدروكسيل الناتجة من هده الطريقة والمسؤلة عن تكون ايون BrO_3^- اكثر فعالية من من الجدور الناتجة من تحلل الاوزون لان جهد الاكسدة لجدر الهيدروكسيل اعلى من جهد الاكسدة للاوزون [8]. كما يفضل كدلك اضافة البيروكسيد اولا لانه يستخدم كمسبوق للاكسدة.pre-oxidation واثبثت الدراسات ان جدر الهيدروكسيل الحر الناتج من البيروكسيد هو اكثر فعالية في اكسدة الهالوجينات.

ويكون دور الاكسدة الضوئية لزيادة تركيز هده الجدور الحرة. وتبين الجداول (3،4،5 6،7،8) نسب المتحول من البروم الى ايون Bro_3^- الناتجة من الاكسدة بواسطة بيروكسيد الهيدروجين والاشعة فوق البنفسجية معا كما تبين الاشكال (1-7) زيادة نسبة المتحول بزيادة زمن التشعيع ولمدة ساعة حيث لوحظ ان تعرض التراكيز المحضرة لفترة زمنية اكثر من ساعة واحدة ادى الى اختفاء اللون الاصفر الدال على تكون ايون BrO_3^- ويرجع سبب دلك لزيادة زمن التشعيع والدي يؤدي الى زيادة تركيز الجدور الحرة وبالتا لي اختزال Br_3^- الى ايون Br^- مما ادى الى اختفاء اللون الاصفر الدال على تكون ايون البرومات(9).

المصادر

1- Vogt R., Sander, R., and Erutzen, P, J : Amechanism for halogen release from sea-salt aer rosol in remol marine boundary layer , Nature, 327-330, 1996.

2- Von Glasow , R. , Sander , R. , Boft , A., and Crutzen , P., Modeling halogen chemistry in marine boundary Layer , J. Geophys , Res. 10 , 109 , 2001.

3-Kranser , S, W., W. H , Glaze , H.S. Weinberg , P.A. Daniel, and I. N. Najm." Formation and control of Bromate During ozonation of waters containing Bromide ". J. AWWA. 85 (1) : 73-81. 1993.

4-Bromate in drinking water , Back round document for W H O Guidelines for drinking water Quality , 3 , 40-78 , 2004.

5-Bromate toxicity including the mechanisms of cancer induction, campbell, C.M., February , 2005.

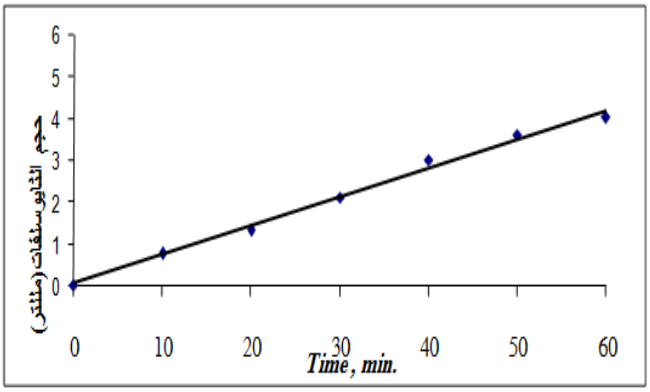
6- Kurokawa, Y., Takayama, S., Konishi, Y., Hiasa, Y., Asahina , S., Takahashi , M., Maekawa , A., and Hayashi , Y. Long – term in vivo carcinogenicity test of Potassium , Bromate , Sodium hypochlorid and Sodium chloride conducted in Japan. Environ, Health Perespect., 69 : 221- 235, 1986.

جدول(3) :الاكسدة الضوئية لتركيز KBr 0.05N بأستخدام البيروكسون واشعة

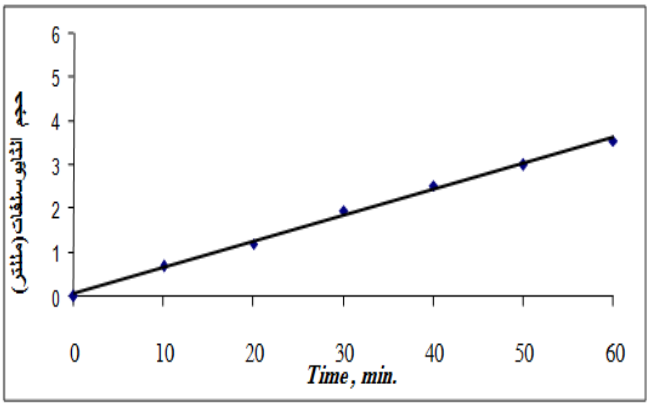
نسبة المتحول من البروم الى البرومات (%)	حجم الثايوسلفات المستهلك للتسحيح (مللتر)	الفترة الزمنية (دقيقه)	الطول الموجي (nm)	تركيز KBr بوجود 5مليلتر محلول H2O2 بتركيز 0.37
17.39	0.76	10	254	0.05
29.75	1.30	20		
48.06	2.10	30		
68..65	3.00	40		
83.38	3.60	50		
91.45	4.00	60		

جدول (4): الاكسدة الضوئية لتركيز KBr 0.045N بأستخدام البيروكسون و اشعة الـ UV.

نسبة المتحول من البروم الى البرومات (%)	حجم الثايوسلفات المستهلك للتسحيح(مللتر)	الفترة الزمنية (دقيقه)	الطول الموجي (nm)	تركيز KBr بوجود 2مليلتر محلول H2O2 بتركيز 0.37
17.29	0.68	10	254	0.045
30.51	1.2	20		
49.84	1.96	30		
64.08	2.52	40		
76.29	3	50		
90.33	3.55	60		



شكل (1) الأكسدة الضوئية لمحلول(0.050N KBr) ولفترات زمنية مختلفة



شكل (2)الأكسدة الضوئية لمحلول(0.045N KBr) ولفترات زمنية مختلفة

7- Hoigne, J. and H. Bader. "Ozone Initiated Oxidation of Solutes in Wastewater : A Reaction Kinetic Approach Progress Water Technol. 10: 516-657. 1978.

8- Hoigne, J. and Bader. "The Role of Hydroxyl Radical Reaction in Ozonation Processes in Aqueous Solution" Water. Resources.10, 377. 1976.

9- Glaze, W.H., et al. " The chemistry of water Treatment Processes Involving Ozone , Hydrogen Peroxide, and Ultraviolet Reaction ". Ozone : Sci. Engrg. 9 (4) : 335.1987.

10- Yoshe – Purer, Y. and E. Eylan. "Disihfection of water by Hydrogen Peroxide. Health lab. Sci. 5, 1968.

11- Von Gunten, U., A. Bruchet , and E. Costentin. "Bromate Formation in Advanced Oxidation Processes ". J. AWWA. 88(6) : 53. 1996.

12- Ferguson , Diw, M.J. Mc Guire , B. Koch , R.L. Wolf , and E.M. Aieta. "Comparing Peroxone an Ozone for Controlling Test and Odor Compound, Disinfections and Microorganism". J. AWWA. 82(4) : 181. 1990.

جدول (1) الأكسدة بواسطة بيروكسيد الهايدروجين فقط

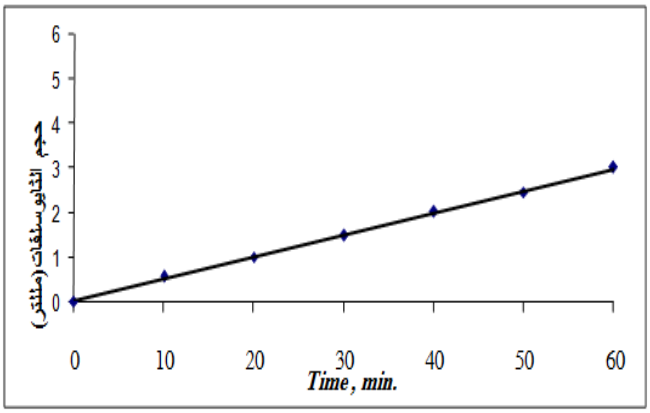
نسبة المتحول من البروميد الى البرومات(%)	حجم الثايوسلفات المستهلك للتسحيح (مللتر)	تركيز KBr بوجود 5مليلتر محلول H_2O_2 بتركيز 0.37
13.73	0.60	0.050
13.47	0.53	0.045
13.44	0.46	0.040
12.74	0.39	0.034
0.00	0.00	0.030
0.00	0.00	0.025

جدول (2) الاكسدة باستخدام طريقة Peroxone وبمعدلات انتاج مختلفة للاوزون

معدل نسبة المتحول من البروم الى BrO_3^- مع معدل انتاج عالية للاوزون %	معدل نسبة المتحول من البروم الى BrO_3^- مع معدل انتاج واطئة للاوزون %	تراكيز المحاليل المائية للبروميد
68.13	30.50	0.050
66.91	25.00	0.045
61.23	26.01	0.040
58.26	22.04	0.035
47.15	20.31	0.030
36.32	18.50	0.025

جدو ل (5): الاكسدة الضوئية لتركيز KBr 0.04N بأستخدام البيروكسون و اشعة الـ UV.

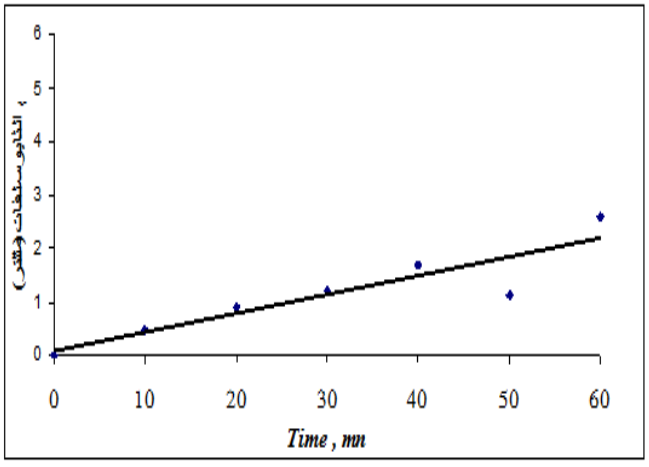
تركيز KBr بوجود 2مليلتر محلول H2O2 بتركيز 0.37	الطول الموجي (nm)	الفترة الزمنية (دقيقه)	حجم الثايوسلفات المستهلك للتسحيح (مللتر)	نسبة المتحول من البروم الى البرومات (%)
0.04	254	10	0.56	16.02
		20	1.00	28.60
		30	1.47	42.05
		40	2.00	75.21
		50	2.45	70.09
		60	3.00	85.82



شكل (3) : الأكسدة الضوئية لمحلول(0.040N KBr) ولفترات زمنية مختلفة

جدول (6):الاكسدة الضوئية لتركيز KBr 0.035N بأستخدام البيروكسون واشعة الـ UV.

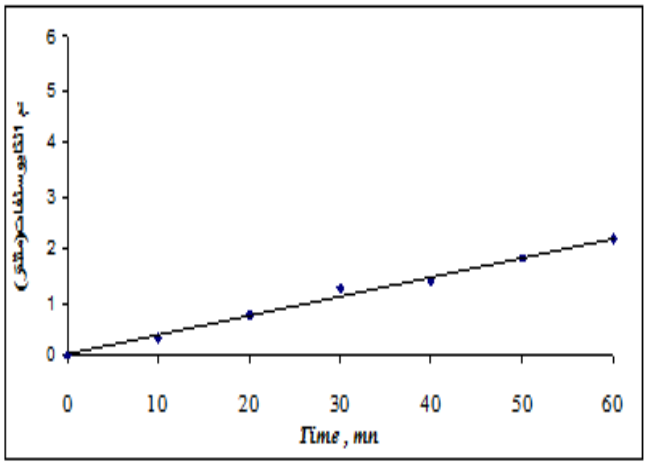
تركيز KBr بوجود 5مليلتر محلول H_2O_2 بتركيز 0.37	الطول الموجي (nm)	الفترة الزمنية (دقيقه)	حجم الثايوسلفات المستهلك للتسحيح (مللتر)	نسبة المتحول من البروم الى البرومات (%)
0.035	254	10	0.48	15.59
		20	0.90	29.42
		30	1.21	39.55
		40	1.71	55.90
		50	2.12	96.30
		60	2.60	84.99



شكل (4) الأكسدة الضوئية لمحلول(0.035N KBr) ولفترات زمنية مختلفة

جدول (7):الاكسدة الضوئية لتركيز KBr 0.03N بأستخدام البيروكسون و اشعة الـ UV.

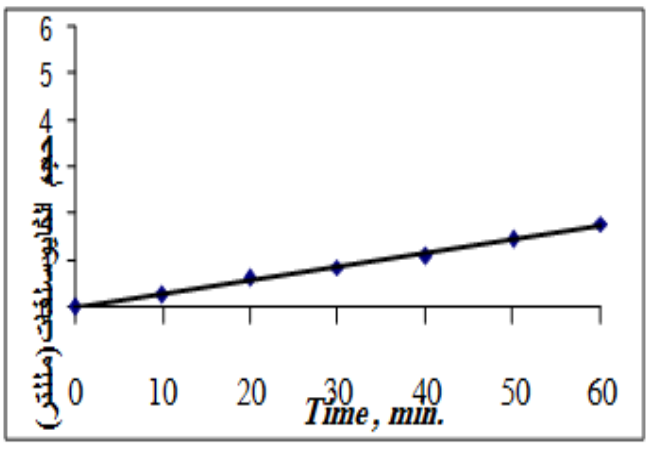
تركيز KBr بوجود 5مليلتر محلول H2O2 بتركيز 0.37	الطول الموجي (nm)	الفترة الزمنية (دقيقه)	حجم الثايوسلفات المستهلك للتسحيح (مللتر)	نسبة المتحول من البروم الى البرومات (%)
0.03	254	10	0.35	13.35
		20	0.75	28.62
		30	1.27	48.45
		40	1.40	53.42
		50	1.83	67.82
		60	2.20	83.94



شكل (5) الأكسدة الضوئية لمحلول(0.030N KBr) ولفترات زمنية مختلفة

جدول (8) :الاكسدة الضوئية لتركيز KBr 0.025N بأستخدام البيروكسون و اشعة الـ UV.

تركيز KBr بوجود 5مليلتر محلول H2O2 بتركيز 0.37	الطول الموجي (nm)	الفترة الزمنية (دقيقه)	حجم الثايوسلفات المستهلك للتسحيح (مللتر)	نسبة المتحول من البروم الى البرومات (%)
0.025	254	10	0.28	12.80
		20	0.65	29.73
		30	1.87	39.70
		40	1.10	50.38
		50	1.45	66.31
		60	2.80	82.32



شكل (6) الأكسدة الضوئية لمحلول(0.025N KBr) ولفترات زمنية مختلفة

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2011 ,(5), (3) :82-87

OXIDATION OF AQUEOUS SOLUTION OF BROMIDE USING H2O2 , UV AND PEROXONE

HANAN HASAN FALEEH

ABSTRACT :

In this study , aqueous solutions of bromine were prepared with different concentration ranging from (0.025, 0.030, 0.035, 0.040, 0.045 to 0.050 N). At the beginning the oxidation was done using only Hydrogen peroxide then only ultraviolet radiation at 254nm wave length with different periods of time as for an interval of 10 minutes each hour. Consequently , the Oxidation was done by using hydroen peroxide with ultraviolet radiation at the same wave length and at periodic time.The final used method , peroxone which includes , ozone added to hydrogen peroxide at rate of 40 g/L to 70 g/L for ozone was full fitted. Finally the production of each method for all concentrations and period was titrated with 0.1 N Sodium Thiosulfat to determine the concentration of Ion bromate BrO- 3 The results show that the ratio of the transformed ion bromide to ion Bromate the highest using hydrogen peroxide with ultraviolet radiation. As such peroxone method and finally the method followed where Hydrogen peroxide was specifically used.