م. د. عمر ادريس صالح
م. د. محمد محمود سليمان
م. م. سهى سعد علي

الاوكسجين المذاب Dissolved Oxygen

مقدمة:

يعد تركيز الاوكسجين المذاب في الماء دليل على حالة الجسم المائي فيمكن معرفة الكثير عن طبيعة المورد المائي من معرفة كمية الاوكسجين المذابة فيه.

س) ما أهمية الاوكسجين المذاب في الماء؟

1. منظماً للأفعال الحيوية لمجاميع الاحياء المائية ولا يمكن الاستغناء عنه حتى في حالة انخفاض تركيزه دون مستوى معين لإدامة الحياة المائية.
2. تحتاج الأسماك النسبة العليا من الأوكسجين المذاب تليها اللافقريات المائية ثم البكتريا والنباتات المائية.
3. إن وجود الاوكسجين المذاب في الماء يعمل على تحلل الملوثات العضوية وتخليص الجسم المائي منها. وان انعدامه في الماء يؤدي إلى حدوث تحلل لاهوائي للملوثات داخل الماء ينتج عنه غازات ضارة كغاز الميثان CH_4 وغاز كبريتيد الهيدروجين H_2S وغيرها من الغازات الأخرى.

س) ما هي أهم مصادر غاز الاوكسجين في الماء؟

(1) يعد المحيط الجوي الذي يكون بتماس مع سطح الماء من المصادر غير المحدودة لهذا الغاز، وتعتمد السرعة التي ينفذ بها الاوكسجين الحيوي خلال الماء على اختلاف:

(أ) عمق الماء.

(ب) وعلى حركة الماء السطحية والامواج التي تؤدي إلى خلط أكثر.

(ج) وكذلك على الاختلاف في الضغط الجوي بين الهواء الماء.

(2) تعد عملية التركيب الضوئي للنباتات المائية مصدراً مهماً للأوكسجين الذائب في الماء.

س) على ماذا تعتمد وفرة الاوكسجين في الماء؟

(1) تعتمد وفرة الأوكسجين في الماء على تركيز الأملاح والمواد العضوية الموجودة في الماء.

(2) كما تعتمد اعتماداً كبيراً على درجة حرارة الماء ولهذا يجب قياس درجة حرارة الماء عادة عند قياس الاوكسجين المذاب فيه. وزيادة الاوكسجين المذاب في الماء يكسب الماء تأثيراً تآكلياً.

اختيار طريقة القياس:

هناك طريقتين لإيجاد الأوكسجين المذاب:

الأولى / هي طريقة وينكلر Winkler method وتحويراتها

والثانية / استخدام طريقة الاقطاب.

س) على ماذا تعتمد كل من الطريقتين؟

تعتمد طريقة وينكلر على الصفات المؤكسدة للأوكسجين المذاب، بينما تعتمد طريقة الاقطاب على سرعة تنافذ الأوكسجين خلال غشاء القطب. يتم اختيار إحدى هاتين الطريقتين بالاعتماد على درجة تداخل الايونات في القياس وعلى الهدف المقصود من الفحص.

1. طريقة وينكلر (الأيودوميترك) وتحويراتها

تعد هذه الطريقة من الطرق الدقيقة في قياس الاوكسجين المذاب في الماء وهي المعتمدة دائماً في فحص الاوكسجين الحيوي المستهلك (BOD) . وقبل البدء بطريقة وينكلر يجب أخذ تداخل الايونات بنظر الاعتبار لاحتمال وجود مواد مؤكسدة في الماء يمكن ان تؤكسد اليود أو مواد مختزلة يمكن ان تختزله. وقد تسبب المواد العضوية تداخل أيوني لهذه الطريقة أيضاً.

فهناك تحويرات عديدة دخلت على طريقة وينكلر للتقليل من التداخل الايوني وأحسن هذه التحويرات هي تحوير الازايد Azide modification الذي يكون فعالاً في إزالة تأثير النتريت الذي يعد من أكثر التداخلات شيوعاً في مياه الفضلات التي تعالج بايولوجياً وكذلك في نماذج فحص الـ(BOD) . وتحوير البرمنكنات Permanganate modification يقلل من تأثير تداخل أيون الحديدوز عندما يحتوي الماء على (5) ملغرام/لتر أو أكثر من أملاح الحديديك بينما يستخدم تحوير الشب Alum flocculation modification للتقليل من تأثير المواد العالقة.

كما يستخدم تحوير Cupper sulfate-sulfamic acid flocculation modification في حالات قياس الاوكسجين المذاب في مشاريع المعالجة التي تعتمد على الحمأة المنشطة في المعالجة.

وبالرغم من التقدم والتطور الحاصل في أجهزة القياس لازالت طريقة ونكلر تعد من الطرق المفضلة لقياس الاوكسجين والقياس يعتمد على إضافة محلول المنغنيز تتبعه القاعدة القوية إلى النموذج ليتكون

هيدروكسيد المنغنيز، وبوجود الايوديد والمحيط الحامضي يعود المنغنيز إلى حالة التكافؤ الثنائية ويتحرر اليود الذي يكافئ تركيز الاوكسجين الذائب.

وتحسب كمية اليود المتحرر والتي تعادل كمية الاوكسجين الذائب في النموذج بالتسحيح مع ثايوكبريتات الصوديوم.

- تحوير الازايد فعالاً في إزالة تأثير النتريت
- وتحوير البرمنكنات إزالة تأثير تداخل أيون الحديدوز
- تحوير الشب لإزالة تأثير المواد العالقة
- تحوير حامض السلفاميك مع كبريتات النحاس لقياس الأوكسجين المذاب في مشاريع المعالجة التي تعتمد على الحمأة المنشطة.

جمع وحفظ العينات:

يعتمد قياس الأوكسجين المذاب على دقة عملية جمع عينات الماء إذ يجب ان تجمع العينات في قناني زجاجية سعتها حوالي (250-300) مل، وتكون القناني ضيقة الفتحة ومحكمة السد، تملأ بهدوء وبشكل إنسيابي مع عدم السماح لحدوث فقاعات هوائية داخل القنينة لأن وجود الفقاعات الهوائية يؤثر على قيمة الاوكسجين المذاب في النموذج. تقاس النماذج مباشرة وعند تعذر قياسها يمكن حفظها بعيداً عن ضوء الشمس المباشر ولكن بعد تثبيت الاوكسجين المذاب فيها وذلك (بإضافة كبريتات المنغنيز ومادة الالكلي أيوديد ازيد ثم حامض الكبريتيك المركز إليها) لمحاولة قياسها في أقرب وقت ممكن.

آ. تحوير الازايد:

يستخدم هذا التحوير في فحص مياه الفضلات ومياه الانهار والجداول وخاصة عندما تحتوي على أكثر من (50 *Mg*/l) من النتروجين بصيغة نتريت وليس أكثر من (1 *Mg*/l) حديدوز مع عدم وجود أي مادة مؤكسدة أو مختزلة. ويمكن تجنب تداخل وجود (100-200 *Mg*/l) من الحديديك في حالة اضافة (1ml) من محلول كلوريد البوتاسيوم (4%) إلى النموذج قبل إضافة الحامض إليه.

المواد الكيمياوية المطلوبة:

1. محلول كبريتات المنغنيز:

يحضر من إذابة (480)غم من كبريتات المنغنيز رباعية الماء $MnSO_4.4H_2O$ في قليل من الماء المقطر أو (400)غم من كبريتات المنغنيز ثنائية الماء $MnSO_4.2H_2O$ في قليل من الماء المقطر أو (364)غم من كبريتات المنغنيز أحادية الماء $MnSO_4.H_2O$ في قليل من الماء المقطر . يرشح المحلول ثم يكمل الحجم إلى (1) لتر بالماء المقطر.

[يجب ان لايعطي هذا المحلول لون أزرق مع النشا عند أضافته إلى محلول ايوديد البوتاسيوم المحمض].

2. محلول الالكلي-أيوديد-أزيد Alkali-Iodide Azide reagent

يحضر هذا المحلول من إذابة (500)غم من هيدروكسيد الصوديوم NaOH أو (700)غم من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH . و (135)غم من أيوديد الصوديوم NaI أو (150)غم من أيوديد البوتاسيوم KI في قليل من الماء المقطر ثم يكمل الحجم إلى اللتر بالماء المقطر وبعدها يضاف(10)غم من أزيد الصوديوم و NaN المذابة في (40) مل من الماء المقطر.

[يجب ان لا يعطي هذا المحلول لون أزرق مع محلول النشا عند تخفيفه وتحميضه].

3. حامض الكبريتيك المركز.

4. محلول النشا.

يحضر من اذابة (5)غم من مسحوق النشا في قليل من الماء المقطر البارد ثم يضاف المحلول إلى حوالي (800) مل من الماء المقطر المغلي مع التحريك ويكمل الحجم إلى اللتر بالماء المقطر. يغلي المحلول لعدة دقائق ثم يترك إلى اليوم الثاني ليركد ويستعمل الجزء الرائق منه.

ويمكن حفظ محلول النشا واستعماله لمدة طويلة بعد اضافة (1.25)غم من حامض السالسليك أو عدة قطرات من التولوين Toluene لكل لتر منه.

5. محلول ثايوكبريتات الصوديوم القياسي (0.025N).

يحضر من اذابة (6.205)غم من ثايوكبريتات الصوديوم المائية $Na_2S_2O_3.5H_2O$ في ماء مقطر مغلي ومبرد ويكمل الحجم إلى اللتر بالماء المقطر. يمكن حفظ هذا المحلول واستخدامه لمدة طويلة بعد اضافة (5) مل من الكلورفورم أو (0.4)غم من هيدروكسيد الصوديوم اليه.

6. محلول دايكرومات البوتاسيوم القياس (0.025N).

يذاب (1.226)غم من دايكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_2$ الجافة في قليل من الماء المقطر ويخفف إلى اللتر.

معايرة محلول ثايوكبريتات الصوديوم القياسي:

يذاب (2) غم من يوديد البوتاسيوم KI في (150) مل من الماء المقطر ثم يضاف اليه (10) مل من حامض الكبريتيك المخفف بنسبة (9:1) و (20) مل من محلول دايكرومات البوتاسيوم القياسي (0.025N). يترك المحلول في مكان مظلم لمدة (5) دقائق ويخفف بالماء المقطر إلى (400) مل ويسحح مع محلول ثايوكبريتات الصوديوم القياسي باستعمال النشا كدليل.

$$\text{عيارية محلول } Na_2S_2O_3 \text{ القياسي} = \frac{(20) \times (0.025)}{\text{حجم ثايوكبريتات الصوديوم المستعملة}}$$

طريقة العمل:

1. يضاف إلى النموذج الموضوع داخل قنينة بحجم (250–300) مل بعد رفع الغطاء (2)مل من محلول كبريتات المنغنيز ويضاف أيضاً (2) مل من مادة الكلي-أيوديد-ازيد إلى داخل القنينة وتحت سطح السائل.
2. تغلق القنينة جيداً ويمزج المحلول بقلب القنينة بهدوء رأساً على عقب لعدة مرات مع السيطرة بالاصبع بشكل جيد على الغطاء أثناء الرج.
3. تترك القنينة ليركد المحلول ثم ترج ثانيةً بنفس الطريقة وتترك ليركد المحلول إلى ان يصبح حجم المحلول الرائق حوالي (100) مل.
4. يزال الغطاء ويضاف بسرعة (2) مل من حامض الكبريتيك المركز ثم يعاد رج القنينة بالطريقة نفسها إلى ان تذوب المواد المترسبة ويتجانس المحلول وينتج عن ذلك محلول رائق أصفر اللون تعتمد شدة لونه على تركيز اليود فيه.
5. يسحح مقدار (203) مل من المحلول الصوديوم الاصفر المكافئ لـ(200) مل من النموذج الاصلي مع محلول ثايوكبريتات الصوديوم القياسي (0.025N) ويضاف أثناء التسحيح (1-2) مل من محلول النشا خلال وجود اللون الاصفر حيث يتحول إلى الازرق ثم تكمل عملية التسحيح إلى ان يصبح المحلول عديم اللون.
6. يحدد حجم ثايوكبريتات الصوديوم المستعمل للتسحيح قبل وبعد اضافة النشا.

الحسابات:

1. لما كان (1) ملغم من محلول $Na_2S_2O_3$ القياسي (0.025N) يكافئ (0.2) ملغم من الاوكسجين المذاب في (200) مل من النموذج الاصلي. اذن (1) مل من محلول $Na_2S_2O_3$ القياسي (0.025N) يكافئ (1) ملغم/لتر من الاوكسجين المذاب.
2. يمكن الحصول على حجم غاز الاوكسجين بالمللتر في لتر من الماء والتصحيح إلى درجة الصفر المئوي وضغط (760) مليمتر بضرب كمية الاوكسجين المذابة بوحدة ملغم/لتر بـ(0.7).

ب. تحوير البرمنكنات:

يستعمل هذا التحوير عندما يحتوي النموذج على الحديدوز وكذلك يمكن التغلب عند استخدام هذا التحوير على وجود تركيز عالي من الحديديك قد يصل إلى بضع مئات من الملغرامات لكل لتر (كما في المياه الحامضية) وذلك بأضافة مللتر واحد من محلول فلوريد البوتاسيوم (4%) ومحلول الازيد.

المواد الكيمياوية المطلوبة:

تستخدم المواد الكيمياوية التالية إلى المواد المستعملة في تحوير الازيد:

1. محلول برمنكنات البوتاسيوم

يذاب (6.3) غم من برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ في قليل من الماء المقطر ويخفف إلى اللتر.

2. محلول اوكزالات البوتاسيوم

يذاب (2) غم من أوكزالات البوتاسيوم $K_2C_2O_4.H_2O$ في (100) مل من الماء المقطر (1 مل من هذا المحلول يمكن ان يختزل حوالي 1.1 مل من محلول البرمنكنات).

طريقة العمل:

1. يضاف بدقة (0.7) مل من حامض الكبريتيك المركز تحت سطح النموذج المجموع في قنينة سعتها (250–300) مل ثم يضاف (1) مل من محلول برمنكنات البوتاسيوم و(1)مل من محلول فلوريد البوتاسيوم (للتغلب على التداخلات). يوضع الغطاء وترج القنية بقلبها رأساً على عقب لعدة مرات. يجب ان يصبح لون المحلول وردي واذا لم يكن يمكن اضافة زيادة قليلة من محلول برمنكنات البوتاسيوم.

2. يزال لون البرمنكنات تماماً باضافة (0.5–1) مل من محلول اوكزالات البوتاسيوم (يجب تجنب زيادة كمية الاوكزالات) يمزج النموذج جيداً بنفس الطريقة السابقة ويترك بعيداً عن ضوء الشمس المباشر ليتم التفاعل.
3. تضاف المواد المستعملة في تحوير الازيد بنفس الكميات ونفس الطريقة عدا وجوب اضافة (3) مل من حامض الكبريتيك المركز بدلاً من (2) مل.
4. يسحح (205) مل من المحلول مع ثايوكبريتات الصوديوم وتحسب قيمة الاوكسجين المذاب بنفس طريقة الحسابات المستعملة في تحوير الازيد.

ج. تحوير الشب

يستعمل هذا التحوير للمياه التي تحتوي على مواد صلبة عالقة بكميات كبيرة .

المواد الكيميائية

يستعمل محلول الشب الذي يحضر من إذابة (10)غم من $AlK(SO_4)_2.12H_2O$ في قليل من الماء المقطر ويخفف إلى اللتر. اضافة الى المواد الكيمياوية المستعملة في تحوير الازبد. كما يستخدم ايضاً هيدروكسيد الامونيوم المركز.

طريقة العمل:

يجمع النموذج في قنينة زجاجية محكمة السد سعتها حوالي (500-1000) مل، ويضاف اليه (10) مل من محلول الشب و(1-2) مل من هيدروكسيد الامونيوم المركز. يوضع الغطاء وترج القنينة جيداً لمدة دقيقة واحدة ثم تترك ليركد المحلول لمدة (10) دقائق. تملأ منها بطريقة السيفون قنية زجاجية سعتها (250-300) مل وتكمل طريقة قياس الاوكسجين بإتباع إحدى التحويرات السابقة وحسب الضرورة.

د. تحوير Cupper Sulfate-Sulfamic acid flocculation modification

يستعمل هذا التحوير في حالة وجود عوالق حيوية في النموذج كالحمأة المنشطة.

المواد الكيمياوية:

1. محلول Cupper sulphate sulfamic acid يذاب وبدون تسخين (32)غم من Sulfamic acid (NH_2SO_2OH) في محلول (475) مل من الماء المقطر ويذاب (50)غم من كبريتات النحاس ($CuSO.5H_2O$) في (500) مل من الماء المقطر ويمزج المحلولين ثم يضاف اليها (25) مل من حامض الخليك المركز.

طريقة العمل:

يضاف (10) مل من محلول Cupper sulfate sulfamic acid إلى قنينة زجاجية سعتها لتر واحد ثم تملأ بهدوء بالنموذج ويوضع الغطاء وترج جيداً ثم تترك ليركد المحلول ويملأ بطريقة السيفون قنينة زجاجية سعتها (250–300) مل بالجزء الرائق من المحلول وتكمل طريقة قياس الاوكسجين المذاب بإتباع إحدى التحويرات السابقة وحسب الضرورة.

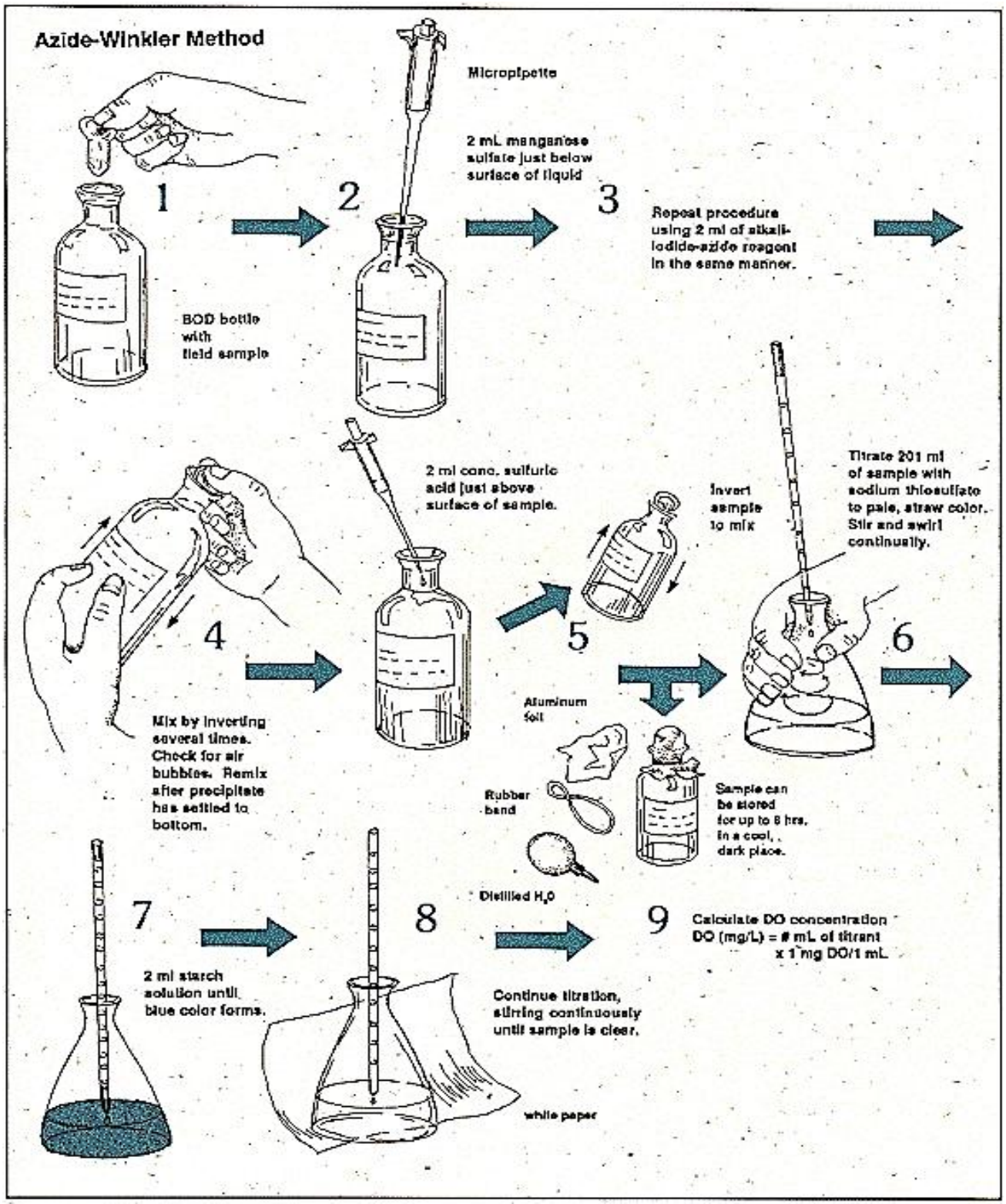
2. طريقة استعمال جهاز الاوكسجين المذاب DO-Meter

يعتمد قياس الاوكسجين المذاب بهذه الطريقة على استعمال جهاز الاوكسجين الخاص وتكون هذه الطريقة صالحة لأكثر أنواع المياه وينصح في استعمالها خاصة في حالة وجود تداخلات ايونية لا يمكن التغلب عليها حتى في حالة تطبيق تحويرات وينكلر. مثل وجود الكبريتيت، ثايوكبريتات، مواد متعددة الكبريت، المركبتان، الكلور الحر، المواد العضوية التي تتفكك بسرعة في المحلول القاعدي، اليود الحر، اللون والكدرة او الدقائق الحية.

س) ولا يفضل استخدام هذه الطريقة لقياس الاوكسجين المذاب في مياه عالية الملوحة؟

وذلك لأن القياس يعتمد على الضغط الجزيئي للغاز، ولا في المياه ذات التأثير التآكلي الكبير لان ذلك يؤثر على القطب.

وتكون هذه الطريقة دقيقة وسهلة التطبيق ويجب استعمالها في حالة متابعة قياس الاوكسجين المذاب مباشرةً في الحقل لمياه الانهار والجداول والبحيرات، كما يستعمل في حالة ايجاد تغير قيمة الاوكسجين المذاب مع الزمن وذلك بربط قياس الاوكسجين المذاب بجهاز (تسجيل Recorder) وتستعمل هذه الحالة لأغراض البحوث غالباً.



مخطط يوضح طريقة العمل لقياس الأوكسجين المذاب بطريقة تحوير الأزايد