قياس O2 , CO2 , الملوحة

م.د. عاصم جاسم حسين الراوي

١. تحديد الأوكسجين المذاب (بطريقة ونكلر)

Determination of Dissolved oxygen (Winkler method)

يعد الأوكسجين من العوامل البيئية المحددة (غير حياتية abiotic) ويعتمد عليه في الماء كعامل كيمياوي محدد فوجوده ينمي الكائنات معينة وعدمه يؤدي إلى التنفس اللاهوائي لآن معظم الكائنات تستخدم في عملية التنفس بأستثناء الكائنات التي تتنفس لاهوائياً .ولكن الأوكسجين الجوي اكثر وفرة في الهواء مما هو علية في الماء بحدود (20-25) مرة فأنه غير محدد بالنسبة لنبات اليابسة وتلعب الحرارة دوراً في تشبع الماء بالأوكسجين فكلما انخفضت الحرارة زادت قوة الماء للأحتفاظ بالأوكسجين .

ولو أخذنا مثالاً بركة أو نهر لاحظنا ما يلي :

A. منطقة تشبع (توازن مع الأوكسجين الجوي) .

B. تذبذب في قيم الأوكسجين بسبب(التنفس , التلوث , تحلل المواد , التمثيل الضوئي , سخونة الماء , فتحدث درجة فوق التشبع)

C. منطقة ذات تركيز منخفض بسبب(التحلل المستمر للبقايا العضوية , غياب عملية التركيب الضوئي)

تذبذب قيم الأوكسجين في المياه العذبة والمالحة الضحلة خلال أل24 ساعة ففي النهار هناك وفرة بالأوكسجين ويحدث العكس بالليل .

<u>المواد المستعملة :-</u>

١. كبريتات المنغنيز MnSo4 . 4H2o <u>or</u> MnSo4 . 2H2o = Manganous sulphate

٢. حامض الكبريتيك المركز H2So4 = Sulfuric a.Con.

٣. اليود القاعدي (KOH + KI) or NaOH + NaI = Alkaline Iodide

٤. ثايوسلفان الصوديوم Na2S2O3 . 5H2O = sodiumthiosulphate

٥. محلول النشأ Starch solution (عجينه + ماء حار) .

طريقة العمل :

١. نأخذ 250 ml من الماء (ماء حنفية + ماء ساقية) بواسطة سلندر (يراعى عدم تحريك العينة قدر الإمكان) لكي لا يتطاير ألO2 وتوضع العينة في قنينة مناسبة) يضاف أليها 1 ml من محلول كبريتات المنغنيز (بحيث تكون طرف الماصة تحت سطح الماء , لكي لا يختلط ألO2 الجوي مع ألO2 المراد قياسه) .

٢. . ثم نضيف 1 ml من محلول اليوديد القاعدي بنفس الطريقة السابقة وبماصة أخرى ثم يخلط المزيج جيداً . بقلب القنينة عدة مرات وتترك 10 min حتى يتجمع الراسب في قعر القنينة .

٣. نضيف بماصة ثالثة 1 ml من H2SO4 على أن ينساب انسياباً على عنق القنينة ثم يخلط المزيج عدة مرات ويترك لمدة ½ ساعة .

٤. نأخذ 200 ml من الرائق ونضعه في Conical flask ونسحح بسرعة مع ثايوسلفات الصوديوم حتى يصبح لون المحلول اصفر فاتح ثم نضيف قليلاً من محلول النشا إلى الدورق حتى يظهر اللون الأزرق وبعدها نستمر بالتسحيح بثايوسلفات الصوديوم إلى أن يختفي اللون الأزرق ثانية ويصبح المحلول عديم اللون , يتوقف التسحيح عند نقطة النهاية Endpoint أن العامل 200 يمثل 1 ml من الثايوسلفات

N (0.025) التي تعادل 0 1 ml في اللتر الواحد لعينة من الماء ذات حجم 200 ml .

النتائج والحسابات :-

بما أننا استعملنا 200 ml من العينة للتسحيح فحجم الثايوسلفات المستخدمة في التسحسح تساوي عدداً كمية الأوكسجين المذاب في الماء ويكون الحجم أجزاء بالمليون Part Per Million (PPM) .

المناقشة :-

ماء الحنفية 6.5 ml ماء الساقية 8.2 ml

- ❖ عند إضافة MnSO4 يتأكسد أل Mn بواسطة O2 ويبدأ بالترسب ويكمل الترسيب ألMn من ثنائي التكافؤ إلى رباعي التكافؤ عند إضافة اليوديد القاعدي لذا يراعى أن يترك لفترة مناسبة حتى يترسب .
- ❖ عند إضافة H2SO4 يختفي الراسب ويصبح المحلول ذو لون اصفر فاتح نتيجة تحرر ألI وعند إضافة ألstarch يظهر اللون الأزرق دلالة على وجود I غير متفاعل مع الثايوسلفات.
- ❖ عند تكملة التسحيح مع الثايوسلفات يختفي اللون دلالة على تفاعل ألI بأكمله مع الثايوسلفات وهذا يعني كمية ألO2 الموجود في العينة .

$$MnSO_4 + 2KOH \longrightarrow Mn(OH)_2\downarrow + K_2SO_4$$

$$2Mn(OH)_2 + O_2 \longrightarrow 2MnO(OH)_2$$

$$MnO(OH)_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow Mn(SO_4)_2 + 3H_2O$$

$$Mn(SO_4)_2 + 2KI \longrightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + I_2$$

$$Starch + I_2 + Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_2O_6 + NaI$$

$$I_2 + 2S_2O_3 \longrightarrow 2I + S_4O_6$$

٢. قياس كمية غاز CO2 الحر في الماء .

ينتج غاز CO2 من تحلل المواد العضوية والتنفس وله أهمية في عملية التركيب الضوئي ويمكن توضيح العلاقة بين PH المحيط وأشكال ألCO2 في الماء كما يلي :-

المحيط	ألPH	أشكال ألCO2
حامضي	منخفض	بصورة حرة ذائب H2CO3 (حامض الكاربونيك)
متعادل	متوسط	على صورة HCO3 (بيكاربونات)
قاعدي	مرتفع	على صورة CO3 (كاربونات)

المواد المستعملة :-

١. دليل الفينولفثالين phenolphthalin indicator .

٢. هيدروكسيد الصوديوم Sodium hydroxide = (44N) NaOH

طريقة العمل :-

١. نبدأ بالعمل حال الحصول على العينة (ماء حنفية + ماء ساقية) ويتم جمعها بحذر لمنع التطاير بالنسبة للغاز , 100 ml من العينة بواسطة سلندر ويوضع في فلاسك flask ويضاف له 10 قطرات من دليل الفينولفثالين .

- التسحيح بواسطة NaOH ويحرك الماء بلطف أثناء التسحيح , نقطة النهاية للتسحيح هي ظهور اللون الوردي الفاتح للمحلول . (سؤال للطلبة :- ما هي المادة المتكونة عند هذهِ النقطة)

1 ml . CO2 = 0.025N NaOH 1 ml

النتائج والحسابات :-

كمية NaOH المستخدمة للحصول على نقطة التعادل تمثل كمية بخار CO2 الحر في الماء ويضرب المقدار في 10^3 لنحصل على كمية CO2 بالPPM .

PPMCO2 = حجم NaOH × N × 10 ملغم/ لتر

حجم العينة

المناقشة :-

ماء الحنفية 0.8 , ماء الساقية 0.5

- ✓ في البدء يتفاعل CO2 مع H2O مكوناً حامض الكاربونيك وهو حامض ضعيف قابل للتفكك .
- ✓ عند التسحيح مع NaOH فأنه يتفاعل مع الحامض منتجاً البيكاربونات معطياً اللون الوردي

$$H_2O + CO_2 \longrightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 + NaOH \longrightarrow NaHCO_3 + H_2O$$

$$\text{Or} \quad 2NaHCO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

٣. قياس كمية الملوحة بالتسحيح Titration for Salinity

يمكن تقسيم الأملاح الحيوية للكائنات الحية إلى قسمين :

1- Micro nutrein يحتاجه الكائن الحي بكميات قليلة

2- يحتاجه الكائن الحي بكميات كثيرة

Macro nutrient

وقد تم التأكد من قبل البيئتين على الأهمية العالية لعنصر الفسفور (P) وانه المحدد الأول حيث أن نقصه يحدد الإنتاجية لأي إقليم اكثر من أي عنصر آخر وهناك أخرى

في تدرجها مثل (K , Ca , S , Mg) وتمثل الملوحة في الماء كمية الأملاح المذابة فيه وتختلف نسبة الأملاح في الماء باختلاف أنواع المياه فالمياه البحرية تكون ذات ملوحة عالية عكس المياه العذبة التي تكون ملوحتها قليلة وان وجود أيونات الأملاح هي السبب الأول لعسرة الماء . أما العلاقة بين نسبة الأملاح مع ألO_2 الموجود في الماء فتكون عكسية حيث تقل قابلية الماء للاحتفاظ بالO_2 بازدياد الملوحة .

المواد المستعملة :-

١. نترات الفضة (0.5 N) , (0.1 M) AgNO3 (تحفظ في قنينة مظلمة)
٢. كرومات البوتاسيوم (K2CrO4)

طريقة العمل :-

١. خذ 50 ml من الماء في سلندر
٢. سحح المحلول بنترات الفضة Silver Nitrate حتى يظهر اللون الوردي Pink Color مع الرج المستمر .
٣. سجل حجم النترات النازلة من السحاحة واحسب كمية الملوحة .

الحسابات :-

الملوحة تقاس كأجزاء / الألف Part Perthousand تتعلق بكمية الكلور في المحلول .

- ✓ Salinity = 0.03 + 1.805 × (charinity)
- ✓ Molarity of ci = $\frac{\text{(vol. of AgNO3) (Molarity of AgNO3)}}{\text{Sample voli in ml}}$
- ✓ chlorisity = (Molarity of CL) (At . Weight of CL)

Clorinity = يرتبط هذا المصطلح بالملوحة وهو يتضمن الكلوريد والبروميد ويختلف الكلوريد عن جميعها .

كمية الكلوريد = حجم $AgNO_3$ × عياريه (0.1)

حجم عينة الماء (سم٣)

$$\text{Chlorinity} = \frac{\text{Chlorisity}}{\text{Density of sample at 20c}}$$

كثافة العينة عند 20c = 1

Chlorinity = chlorisity = 0.071

Salinity = $0.03 + 1.805 \times 0.071 = 0.158$ PPt

المناقشة :-

دليل KCr_2O_3 يكشف عن نقطة النهاية حيث الكلور الموجود بالماء يتفاعل مع AgNO3

كما يظهر من النتائج فأن كمية الملوحة من الماء الساقية اكثر من كمية الملوحة في الماء الحنفية وهذا يعود إلى عدة أسباب فمنها تعرض ماء الساقية إلى التبخر اكثر من الماء الحنفية مما يؤدي إلى تركيز كمية الأملاح في الماء كذلك فأن ماء الحنفية (الإسالة) قد أجريت علية عمليات التصفية من ترشيح وغيرها التي تؤدي إلى تقليل نسبة الأملاح في ماء الحنفية إضافة إلى ذلك فأن العناصر المعدنية في ماء الساقية - ------ مع الكلوريدات بفعل التعرض لحرارة الشمس التي تزيد من قابلية الاتحاد مع بعضها لتكوين الأملاح .