المحاضرة الثالثة

٢- استخدام طريقة Winkler method

تعد هذه الطريقة من الطرق الدقيقة في قياس الاوكسجين المذاب في الماء وهي معتمدة عادة في فحص المتطلب الحيوي للأوكسجين BOD .

هناك تحويرات عديدة دخلت على طريقة ونكلر للتقليل من التداخل الآيوني وأفضل هذه التحويرات هو تحوير الازايد Azaid modification الذي يكون فعالاً في إزالة تأثير النتريت (NO_2) الذي يعد من اكثر التدخلات شيوعاً في مياه الفضلات التي تعالج حيوياً وكذلك في نماذج فحص الـ BOD .

المبدأ النظري للطريقة Theory

عند إضافة محلول كبريتات المنغنيز تتبعه القاعدة القوية (هيدروكسيد الصوديوم) الى النموذج ليتكون هيدروكسيد المنغنيز في العينة بشكل راسب ابيض والذي له القابلية على امتصاص الاوكسجين ليكون أوكسيد المنغنيز Manganic oxide بعد إضافة الحامض سيتفاعل Mn^{+4} مع اليوديد Iodide ليحرر Iodine وهذا الايودين المتحرر يكون مكافئ لتركيز الاوكسجين المذاب.

هيدروكسيد المنغنيز

$$MnSO_4 + 2NaOH \rightarrow Mn(OH)_2 + Na_2SO_4$$

$$2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO(OH)_2$$ ← أوكسيد المنغنيزكراسب بني

Gathering agent for dissolved oxygen in the sample.

$$MnO(OH)_2 + 2NaI + H_2O \xrightarrow{H^+} Mn(OH)_2 + I_2 + 2NaOH$$

Manganic oxide iodine

يتحرر I_2 بمقدار مكافئ الى الاوكسجين المذاب الموجود في العينة.

اليود المحرر يسحح مع الثايوسلفات القياسي باستخدام النشأ.

$$I_2 + 2S_2O_3^{-2} \rightarrow S_4O_6^{-2} + 2I^{-1}$$ ← Iodide

thiosalphate

طريقة العمل:

المواد المستخدمة:-

١- **محلول كبريتات المنغنيز Manganese sulphate solution**

يحضر من اذابة 120g من $MnSO_4.4H_2O$ **او** 100g من $MnSO_4.4H_2O$ **أو** 91g من $MnSO_4.4H_2O$ في ماء مقطر ثم يرشح ويكمل حجم الراشح الى 250ml بالماء المقطر (لا يحفظ في قنينة زجاجية).

٢- **محلول الايودين الازيدي القاعدي Alkali – Iodine azide :-**

يحضر بإذابة 125g من هيدروكسيد الصوديوم NaOH و 33.75g من ايوديد الصوديوم NaI في ماء مقطر ويكمل الحجم الى 250ml بالماء المقطر يضاف الى هذا المحلول 2.5g من مادة ازايد الصوديوم Na_2N_3 مذابة في 10ml ماء مقطر.

٣- **محلول النشأ Starch solution :**

يحضر باذابة 6g من النشأ في كمية قليلة من الماء المقطر في بيكر ثم يغلى المحلول (بعد ان يكمل حجمه الى لتر بالماء المقطر) لبضع دقائق ويترك ليلة كاملة. بعدها يؤخذ الجزءالرائق منه ويحفظ باضافة 1.25g من حامض السلسليك Salicylic acid في الثلاجة.

٤- **حامض الكبريتيك المركز Con c. H_2SO_4**

٥- محلول ثايوسلفات الصوديوم الخزين (0.1N) Sodium thiosulphate stoch solution. يحضر بإذابة ١٢,٤١ من $Na_2S_2O_3.5H_2O$ في ماء مقطر مغلي ومبرد ويكمل الحجم النهائي الى 500ml يحفظ المحلول بإضافة 0.5g من NaOH او 2.5ml من الكلوفورم.

٦- م**حلول ثايوسلفات الصوديوم القياسي المستخدم في التسحيح Standard sodium thiosulphate titrant (0.0125N)**. يحضر هذا المحلول آنيا بأخذ 12.5ml من محلول رقم (٥) ويكمل الحجم الى 100ml بالماء المقطر المغلي والمبرد ويحفظ هذا المحلول بإضافة 3g بوركس او 0.4g NaOH او 5ml كلوروفورم.

طريقة العمل:-

١- تملأ قناني خاصة (قناني ونكلر) (250ml – 300) بماء العينة المراد قياس تركيز الاوكسجين المذاب فيها بشرط عدم ترك فقاعة هوائية ضمن العينة.

٢- يضاف 2ml من محلول كبريتات المنغنيز $MnSO_4$ الى العينة باستخدام ماصة بحيث تكون فوهة الماصة تحت مستوى سطح الماء.

٣- يضاف 2ml من محلول الايوديد الازايدي القاعدي بنفس الطريقة السابقة ثم تغلق فوهة القنينة.

٤- ترج القنينة ١٠ الى ٢٠ مرة ثم تترك لتكون راسب يصل حجمه الى ثلث حجم العينة.

٥- يزاح غطاء القنينة ويضاف للعينة 2ml من حامض الكبريتيك المركز ثم يعاد غلق القنينة لإذابة الراسب المتكون. (في هذه المرحلة يمكن خزن العينة لمدة ٣ أيام قبل التسحيح يوضعها في الثلاجة).

٦- يوخذ 100ml من العينة وتسحح ضد محلول ثايوسلفات الصوديوم (0.0125N) الى ان يصبح اللوم اصفر باهت عندها يضاف 1ml من محلول النشأ فيغير لون العينة الى اللون الأزرق . نستمر بالتسحيح حتى يختفي اللون الأزرق. عند عودة اللون الأزرق بعد ١-٢ دقيقة نكمل التسحيح الى ان يختفي اللون الأزرق تماماً.

تجمع عينة الماء

↓

يضاف ٢مل من كبريتات المنغنيز

↓

يضاف ٢مل من الايوديد الازايدي

↓

ترجع القنينة ١٠ -٢٠ مرة

↓

يضاف ٢مل من حامض الكبريتيك

↓

يؤخذ ١٠٠ من العينة وتسحح مع ثايوسلفات الصوديوم الى ان يصبح اللون اصفر باهت

↓

يضاف ١ مل من محلول النشا فيكون اللون ازرق

↓

نستمر بالتسحيح لحين تحول اللون الى حين اختفاء اللون الازرق

الحسابات:-

لحساب O_2 المذاب في العينة نحسب حجم الثايوسلفات النازل من السحاحة والذي يكون مساوي لتركيز الاوكسجين المذاب حيث:-

كل 1ml من ثايوسلفات الصوديوم = 1mg O_2 مذاب/ لتر.

- عندما نريد قياس المتطلب الحيوي للأوكسجين
- عندما نريد قياس المتطلب الحيوي للأوكسجين بطريقة Winkler نحتاج الى قنينتي ونكلر احدهما شفافة تملأ بالعينة وتثبت في الحقل ويقاس لها تركيز الاوكسجين كما في الطريقة أعلاه.....

والقنينة الثانية تكون معتمة تملأ في الحقل ايضاً ولكن لا تثبت وانما تجلب مباشرة للمختبر وتحضن بدرجة حرارة $20C^0$ لمدة ٥ أيام . بعد انقضاء فترة الحضن تخرج العينة المحضونة ليقاس فيها تركيز الاوكسجين المذاب حسب الطريقة أعلاه تماماً.

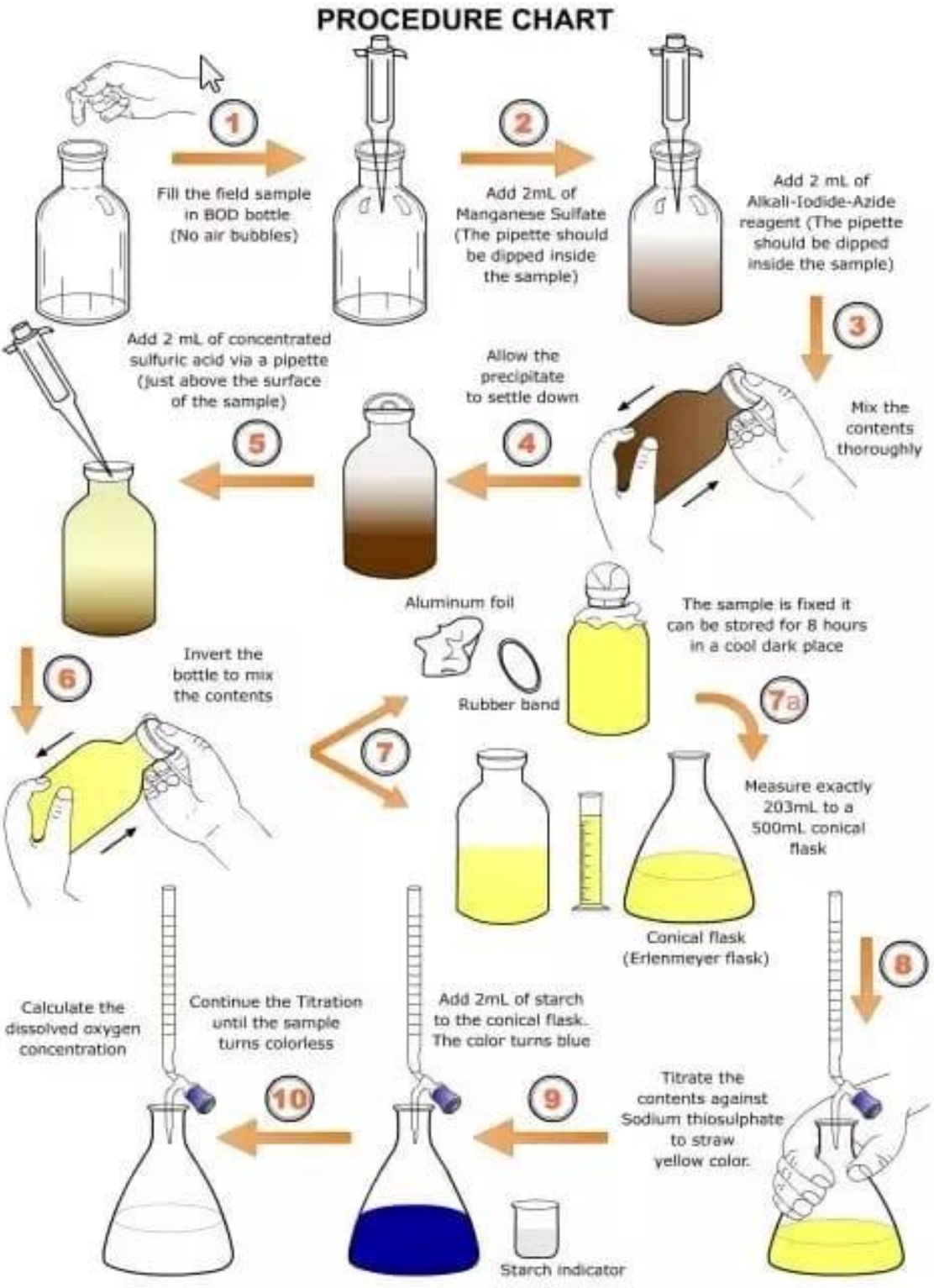
لحساب BOD_5 تستخدم المعادلة التالية:-

$$BOD_5\ (mg/L) = DO_1 - DO_2$$

حيث :

DO_1 :- هو تركيز الاوكسجين المذاب في العينة قبل الحضن.

DO_2 :- هو تركيز الاوكسجين المذاب في العينة بعد الحضن.


PROCEDURE CHART
1
Fill the field sample in BOD bottle (No air bubbles)
2
Add 2mL of Manganese Sulfate (The pipette should be dipped inside the sample)
Add 2 mL of Alkali-Iodide-Azide reagent (The pipette should be dipped inside the sample)
3
Mix the contents thoroughly
4
Allow the precipitate to settle down
5
Add 2 mL of concentrated sulfuric acid via a pipette (just above the surface of the sample)
6
Invert the bottle to mix the contents
7
Aluminum foil
Rubber band
The sample is fixed it can be stored for 8 hours in a cool dark place
7a
Measure exactly 203mL to a 500mL conical flask
Conical flask (Erlenmeyer flask)
8
Titrate the contents against Sodium thiosulphate to straw yellow color.
9
Add 2mL of starch to the conical flask. The color turns blue
Starch indicator
10
Continue the Titration until the sample turns colorless
Calculate the dissolved oxygen concentration