المحاضرة الرابعة

المتطلب الكيميائي للأوكسجين Chemical oxygen demand (COD) :-

هو مقياس او اختبار لقياس جميع المواد العضوية تقريبا بما في ذلك تلك التي تتحلل احيائياً. وهو اختبار كيميائي يستخدم فيه$_2$ عامل مؤكسد قوي مثل داي كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) بوجود حامض قوي (الكبريتيك) ودرجة حرارة عالية حيث تصل اكسدة المواد العضوية فيه 95 – 100% من القيمة المتوقعة نظرياً. غالباً ما تكون قيمة BOD اقل من قيمة COD في نفس العينة وغالباً ما يستعملان معاً لتوضيح الفرق بين المواد التي تتأكسد حيوياً وأخرى خاملة حيوياً. وفي قيمة كون COD لعينة ماء كبيرة جداً مقارنة بقيمة الـ BOD هذا يعني انها تحتوي على كميات كبيرة من المواد العضوية التي لا تتحلل بسهولة.

- من مزايا قياس COD بعد قياس سريع نسبياً مقارنة بالـ BOD حيث ان نتيجة الاختبار للـ COD يمكن الحصول عليها خلال ساعتين فقط بالمقارنة بالخمسة أيام اللازمة في اختبار الـ BOD .

- الأساس العلمي لتقدير COD :-

يعتمد على مبدأ إمكانية اكسدة المواد العضوية في الماء بواسطة عامل مؤكسد قوي في وسط حامضي بوجود عامل مساعد وحرارة. على هذا الأساس فعند وجود مواد عضوية في الماء تعمل تلك المواد العضوية في الماء تعمل تلك المواد العضوية على اختزال الكرومات والمتبقي منها يتم معايرته مع كبريتات الحديد الامونياكي وباستخدام دليل الفروين تعيين نقطة التكافؤ حيث يعطي هذا الدليل لون احمر مع آيونات الحديدوز بينما لا يعطي لون مع آيونات الحديدك. خلال التفاعل تتم أكسدة اغلب المواد العضوية في العينة معطية $H_2O + CO_2$ بينما يتم اختزال $K_2Cr_2O_7$ (داي كرومات البوتاسيوم) الى كرومات ثلاثية التكافؤ طبقاً التالي:-

$$Cr_2O_7^{=} + 6Fe^{+2} + 14\ H^{+} \rightarrow 2Cr^{+3} + 6Fe^{+3} + 7H_2O + 6CO$$

كلما زادت كمية المواد العضوية في العينة كلما زاد اختزال كميات اكبر من الدايكرومات. يتم اجراء نفس خطوات التجربة على عينة Blank في الماء المقطر الخالي من أي ماد عضوية للأخذ بنظر الاعتبار أي مواد عضوية قد تكون موجودة في الماء المستخدم في تحضير الكواشف والمحاليل المستخدمة في التجربة.

طرق قياس المتطلب الكيميائي للأوكسجين COD :-

- الطريقة الحديثة في القياس هو استخدام اجهزة تجارية مهيأة لهذا الغرض وتعتبر من الأجهزة الحديثة والدقيقة في القياس والاقتصادية في الحجم وفي طريقة العمل واستعمال المواد الكمياوية. ومن افضل هذه الاجهزة هو الجهاز المصنع من قبل شركة WTW الألمانية والمكون من قطعتين Thermo reactor يستخدم في هضم العينات و photo lap يستخدم في قراءة العينة ضمن طول موجي معين.
- كما يمكن قياس الـ COD بالطريقة الكيمياوية التقليدية والتي سنوضحها بشيء من التفصيل في ادناه:-

❖ **تحضير المحاليل Preparation of reagents :-**

1- محلول دايكرومات البوتاسيوم القياسي ($K_2Cr_2O_7$) (0.25N) :

ومحاليل الهضم :

يوزن بدقة (4.913g) من $K_2Cr_2O_7$ والذي يتم تجفيفه مسبقا بالفرن الكهربائي Oven بدرجة حرارة $103C^o$ لمدة من 2 – 4 ساعة ويوضع بعدها في بيكر.

يوزن (33.3g) من كبريتات الزئبق $HgSO_4$ ويوضع في نفس البيكر.

يؤخذ حجم (167ml) من حامض الكبريتيك المركز (Conc. H_2SO_4) ويوضع في نفس البيكر الحاوي على المواد أعلاه يترك المحلول حتى تذوب المواد فيه بشكل كامل (ويمكن تركه ليوم كامل) بعدها يؤخذ المحلول ويوضع في دورق حجمي (Volumetric flask) سعة (1L) ويكمل الحجم الى (1L) بالماء المقطر.

(هذا الخليط هو محلول دايكرومات البوتاسيوم القياسي الذي يستخدم في عملية الهضم).

2- محلول حامض الكبريتيك والمحلول المنشط: Sulphuric acid and catalyst solution :-

يوزن بدقة (5.5g) من كبريتات الفضة $AgSO_4$ ويوضع في بيكر جاف ونظيف 1و حجم (1L) . يضاف (500ml) من حامض الكبريتيك المركز (Conc. H_2SO_4) الى كبريتات الفضة في البيكر ويترك لمدة 24 ساعة لتذوب بلورات كبريتات الفضة بشكل كامل.

3- محلول كبريتات الحديدوز الامونياكي القياسي ($Fe(NH_4)_2SO4. 6H_2O$)

Ferrous Ammonium sulphate solution (0.1N)

يذوب (39.2g) من هذه المادة في ماء مقطر ويكمل الحجم الى (1L) بالماء المقطر.

طريقة العمل:-

❖ **جمع وحفظ العينات**:- هناك مجموعة من الملاحظات يجب اتباعها خلال عملية جمع وحفظ العينات الخاصة بقياس الـ COD:

1- تجمع العينات في قناني زجاجية معقمة.
2- العينات الحاوية على نشاط احيائي قوي لابد من فحصها بأقرب وقت ممكن.
3- المواد القابلة للترسيب يجب ان تخلط mixed جيداً للوصول الى حالة التجانس في العينة.
4- العينة يجب ان تحفظ بإضافة حامض الكبريتيك Sulphuric acid للوصول الى (PH<2) وابقاء العينة في درجة حرارة $4C^{o}$ لحيت الفحص.

❖ **المواد والأجهزة المستخدمة في القياس**

1- Thermo reactor (COD – digester)
2- سحاحة + حامل سحاحة Burette and Burette stand
3- تيوبات خاصة COD vials
4- دورق مخروطي (conical flask) (250ml)
5- ماصات Pipettes
6- Pipette bulb1
7- Washing bottle

❖ المواد الكيمياوية :-

1- Potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$)
2- Sulphuric acid (H_2SO_4)
3- Silver sulphate (Ag_2SO_4)
4- Mercury sulphate ($HgSO_4$)
5- Ferroin Indicator
6- Ferrous Ammonium sulphate (FAS)
7- Organic free distilled water.

دليل الفروين Ferroin Indicator

يذوب (1.485g) من الدليل مع (0.695g) من كبريتات الحديدوز ($FeSO_4 . 7H_2O$) في الماء المقطر ثم يخفف المحلول الى (100 ml). هذا الدليل يجب ان يحضر اثناء العمل.

ملاحظة:-

ان عملية قياس الـ COD تحتاج عادة الى إضافة مواد منشطة (Catalyst) مثل مادة كبريتات الفضة (Ag_2SO_4) وذلك لإتمام عملية الاكسدة لبعض المواد العضوية. لكن قد يحدث تفاعل بين هذه المادة (Ag_2SO_4) مع بعض الهالوجينات (Cl, I, Br) الموجودة في العينة حيث يؤدي ذلك التفاعل الى تكوين رواسب صعبة الاكسدة، لذلك لابد من التخلص من تلك المواد الموجودة في العينة وخاصة Cl الشائع الاستعمال في عملية التعقيم وذلك بإضافة مادة كبريتات الزئبق $HgSO_4$ الذي يرتبط مع تلك العناصر ويرسبها.

❖ طريقة العمل Procedure

1-تؤخذ 3 تيوبات (COD vials) مع سدادات (Stopper) اثنان منها تستخدم للعينة وواحدة للبلانك Blank

2-يضاف (2.5ml) من العينة لكل vial مخصص للعينة ويضاف (2.5ml) من الماء المقطر للـ vial الثالث.

3-يضاف محلول الداي كرومات (محلول الهضم) بمقدار (1.5ml) للفيالات الثلاث.

ملاحظة:- في هذه المرحلة ترتفع درجة حرارة الفيالات لذا يرجى الحذر.

4-يضاف بحذر (3.5ml) من محلول حامض الكبريتيك للفيالات الثلاث.

5-تغلق الفيالات الثلاث بالسدادات بشكل جيد وتوضع في جهاز الهضم (COD – digestor) وتثبت درجة الحرارة على ($150C^o$) لمدة ساعتين.

6-بعد انتهاء عملية الهضم تنقل الفيالات بواسطة حامل وتبرد الى درجة حرارة الغرفة.

7-تحضر سحاحة (Burette) وتملئ بمحلول كبريتات الحديدوز الامونياكي القياسي (تملأ للصفر).

8-تفرّغ محتويات الفيال الخاص بالبلانك في دورق مخروطي ويضاف عليها قطرات من (2-3 قطرات) من دليل الفروين ليصبح لون المحلول اخضر مزرق Blush – green .

9- يسحح مع محلول كبريتات الحديدوز الامونياكي القياسي الموضوع في السحاحة حتى نصل الى نقطة نهاية التفاعل والتي يتحول عندها لون المحلول الى البني المحمر Reddish – Brown .

10- يسجل حجم كبريتات الحديدوز الامونياكي القياسي النازل من السحاحة (A) .

11- تنقل محتويات الفيالات الخاصة بالعينة (Sample vials) الى دورق مخروطي (conical flask) ويضاف اليها قطرات من دليل الفروين ليتحول اللون للمحلول الى اللون الأخضر. ثم تسحح مع محلول كبريتات الحديدوز الامونياكي القياسي للوصول الى نقطة نهاية التفاعل والتي يتحول لون المحلول فيها الى اللون البني المحمر (Reddish – Brown) .

بعدها يسجل حجم كبريتات الحديدوز الامونياكي القياسي النازل من السحاحة (B) .

الحسابات

$$COD(mg/L) = \frac{(A - B * N * 8 * 1000)}{V}$$

Where:

A: Volume of (FAS) for blank. (ex: 14.1)

B: Volume of (FAS) for sample. (ex: 13.2)

N: normality of (FAS) (0.1N)

V: volume of sample

Note: No. of (8 * 1000) in equation above represent the milliequivalent weight of oxygen.

$$COD(mg/L) = \frac{(14.1 - 13.2 * 0.1 * 8000)}{2.5} = 288\, mg/L$$

قبل اجراء عملية الحسابات يفضل ترتيب المعلومات بجدول منظم وكالتالي:-

Sample No.	Sample	Volume of sample	Burette reading		Volume of (0.1N) FAS
			Initial	final	

1	Blank	2.5	0	14.1	14.1
2	Sample 1	2.5	0	13.2	13.2
3	Sample2	2.5	0	13.2	13.2