

ĆWICZENIE

BADANIE WPLYWU TEMPERATURY NA ROZPUSZCZALNOŚĆ TLENU W WODZIE

1. Wstęp

Tlen (O_2) jako gaz jest jednym z głównych czynników umożliwiających życie ogromnej większości organizmów na ziemi. Bierze on aktywny udział we wszystkich ogniwach krążenia materii, tak w przyrodzie ożywionej jak i nieożywionej. Wolny tlen stanowi prawie czwartą część wagową atmosfery. Woda zawiera około 89% tlenu związanego, natomiast liczne skały skorupy ziemskiej np. piaskowce, wapienie prawie w 50% składają się z tlenu. Tlen jest gazem bezbarwnym, niemającym ani zapachu ani smaku. Jest on nieco cięższy od powietrza (1,0:1,1) zaś od wodoru blisko 8 razy cięższy. Litr tlenu przy $0^\circ C$ i ciśnieniu 1013 hPa (760 mm) waży 1,4 g. Tlen nieznacznie rozpuszcza się w wodzie; w $0^\circ C$ - 4 objętości gazu rozpuszczają się w 100 objętościach wody, ale już w $20^\circ C$ stosunek ten wynosi tylko 3:100. Temperatura krytyczna tlenu wynosi $-118^\circ C$. W tej temperaturze do skroplenia wystarczy 50 atmosfer, lecz powyżej tej temperatury skroplenie jest niemożliwe. Pod względem chemicznym, tlen jest bardzo aktywnym gazem, ponieważ tworzy bezpośrednio z innymi pierwiastkami różne związki. Podstawowym źródłem tlenu w wodzie jest atmosfera, z której dyfunduje do powierzchniowych warstw wody, aż do osiągnięcia stopnia nasycenia zależnie od temperatury i ciśnienia atmosferycznego.

Tlen rozpuszczony w wodzie pochodzi głównie z powietrza oraz z procesów fotosyntezy. Tlen występuje prawie zawsze w wodach stykających się bezpośrednio z atmosferą, a więc w wodach powierzchniowych i płytkich wodach podziemnych. Tlen rozpuszczony – jest niezbędny do życia wodnych organizmów żywych. Ma podstawowe znaczenie dla wszelkich procesów chemicznych i biochemicznych zachodzących w wodach naturalnych. Ilość tlenu rozpuszczonego w wodzie zależy od wielu czynników: osiągnięcia stanu równowagi, odpowiedniego mieszania ułatwiającego osiągnięcie nasycenia, od temperatury wody, od ciśnienia powietrza, od zawartości soli w wodzie oraz od obecności innych substancji, które mogą zużywać tlen. Ponieważ zawartość tlenu jest bardzo ważna dla

licznych procesów biologicznych i chemicznych, dlatego pomiar zawartości tlenu rozpuszczonego w roztworach elektrolitów jest istotnym problemem. W wodach powierzchniowych, zanieczyszczonych substancjami organicznymi, rozpuszczony tlen zużywany jest w biochemicznym rozkładzie domieszek i zanieczyszczeń wody. Procesy zachodzące z udziałem tlenu zwane są **procesami aerobowymi**. Prowadzą one do zmniejszenia zanieczyszczeń w wodach naturalnych. Zawartość tlenu w wodzie ulega zmianom. W wodach powierzchniowych stężenie tlenu jest zwykle niższe latem niż zimą.

Zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie jest jednym z najważniejszych wskaźników jakości wody. Zawartość rozpuszczonego w wodzie tlenu podaje się w **mg/dm³** lub w **procentach nasycenia** wody tlenem. W określonych warunkach temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym może rozpuścić się w wodzie określona ilość miligramów tlenu w litrze wody. Ilość ta daje **nasycenie pełne**, czyli 100%. Zawartość tlenu w procentach nasycenia (x) oblicza się wg wzoru:

$$x = \frac{a}{b} \cdot 100\% \quad \text{lub} \quad x = \frac{a \cdot 1013}{b \cdot B} \cdot 100\%$$

gdzie:

a – oznaczona zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie, w mg/dm³;

b – ilość tlenu (w mg) potrzebna do nasycenia 1 dm³ wody destylowanej o temperaturze badanej wody, stykającej się z powietrzem przy ciśnieniu 1013 hPa (wartość odczytana z tabeli 1);

B – ciśnienie w czasie pobrania próbki, w hPa.

Tabela 1. Rozpuszczalność tlenu w **wodzie destylowanej** w zależności od temperatury przy ciśnieniu 1013 hPa.

Temperatura °C	Rozpuszczalność tlenu [mg/dm ³]	Temperatura °C	Rozpuszczalność tlenu [mg/dm ³]
0	14,64	18	9,46
1	14,22	19	9,27
2	13,82	20	9,08
3	13,44	21	8,90
4	13,09	22	8,73
5	12,74	23	8,57

6	12,42	24	8,41
7	12,11	25	8,25
8	11,81	26	8,11
9	11,53	27	7,96
10	11,26	28	7,82
11	11,01	29	7,69
12	10,77	30	7,56
13	10,53	31	7,43
14	10,30	32	7,30
15	10,08	33	7,18
16	9,86	34	7,07
17	9,66	35	6,95

Temperatura wody ma wpływ na ilość tlenu, jaka może być rozpuszczona w wodzie, a także na szybkość fotosyntezy glonów i innych roślin wodnych, szybkość metabolizmu różnych organizmów wodnych, wrażliwość organizmów na zanieczyszczenia toksyczne, pasożyty i choroby. Rozpuszczalność tlenu w zimnej wodzie jest wyższa niż w wodzie cieplej, co jest związane z tym, że rozpuszczalność gazów maleje w miarę wzrostu temperatury. Zależność pomiędzy rozpuszczalnością gazu a temperaturą opisuje równanie Clasiusa-Clapeyrona:

$$\ln \frac{X_1}{X_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

gdzie:

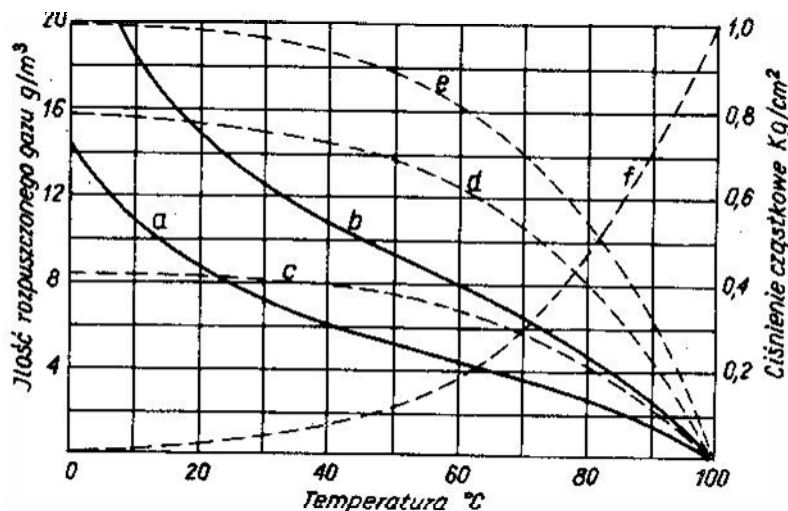
X_1, X_2 – rozpuszczalność gazu w temperaturach T_1, T_2 (w ułamkach molowych),

ΔH – ciepło rozpuszczania 1 mola gazu w jego nasyconym roztworze.

R – uniwersalna stała gazowa: $R = N_A k$, gdzie: N_A - stała Avogadra (liczba Avogadra), k - stała Boltzmanna, $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Na rozpuszczalność tlenu poza temperaturą ma także wpływ **ciśnienie**, ponieważ rozpuszczalność gazu maleje ze wzrostem temperatury i spadkiem ciśnienia. Zależność tę pokazują rys. 1, na którym przedstawiono krzywe zależności ciśnienia cząstkowego oraz

rozpuszczalności O₂, N₂, H₂O (pary) i powietrza od temperatury. Jak widać, całkowite odpędzenie tlenu wymaga temperatury 100°C.



Rys. 1. Zależność rozpuszczalności gazów oraz ciśnienia cząstkowego od temperatury: **a** - krzywa rozpuszczalności O₂, **b** – krzywa rozpuszczalności N₂, **c** - krzywa ciśnienia cząstkowego O₂, **d** - krzywa ciśnienia cząstkowego N₂, **e** - krzywa ciśnienia cząstkowego powietrza, **f** - krzywa ciśnienia cząstkowego pary wodnej.

W wodach morskich ilość gazów rozpuszczonych (Q) zależy od ciśnienia parcjalnego danego gazu (p) oraz współczynnika jego rozpuszczalności w wodzie morskiej (m):

$$Q = p \cdot m.$$

Ponadto, na rozpuszczalność tlenu ma ogromny wpływ **zasolenie** (s) wody. Z reguły, im niższa temperatura wody tym rozpuszczalność gazów jest większa, natomiast wraz ze wzrostem zasolenia rozpuszczalność gazów maleje. W zależności od temperatury i zasolenia wody, dla każdego ciśnienia istnieje dla tlenu pewna graniczna (maksymalna) wartość rozpuszczalności, przy której roztwór danego gazu w wodzie staje się roztworem nasyconym. Stosunek aktualnej ilości tlenu rozpuszczonego w wodzie (Q_a) do maksymalnej ilości, która nasyca wodę o danej temperaturze i zasoleniu (Q_{max}), pomnożony przez 100% daje nam wyrażoną w procentach tak zwaną względną zawartość tlenu w wodzie (N; często nazywaną "nasyceciem względnym" lub "nasyceciem"):

$$N_{[\%]} = (Q_a / Q_{max}) \cdot 100\%.$$

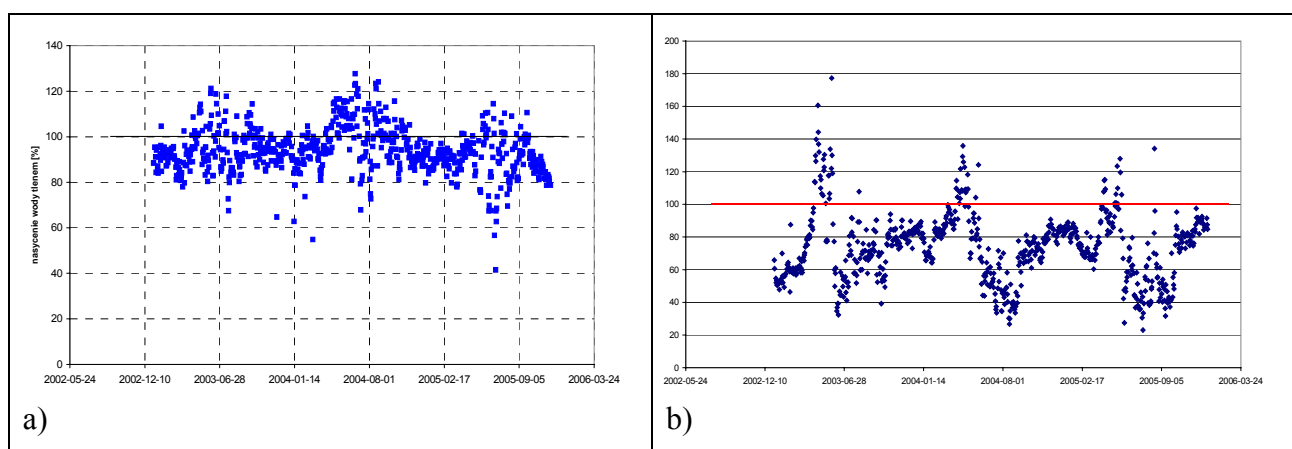
Maksymalne ilości tlenu nasycające całkowicie wodę morską o danym zasoleniu i temperaturze zestawione są w tabeli 2.

Tabela 2. Rozpuszczalność tlenu [ml/dm³] w **wodzie morskiej** w zależności od temperatury przy ciśnieniu atmosferycznym 1013,3 hPa (760 mm Hg).

temperatura wody [°C]	zasolenie [promile, g/dm ³]				
	0	10	20	30	35
-2	-	-	9,50	8,81	8,47
0	10,29	9,65	9,00	8,36	8,04
10	8,02	7,56	7,09	6,63	6,41
20	6,57	6,22	5,88	5,52	5,35
30	5,57	5,27	4,95	4,65	4,50

Procent nasycenia wody tlenem jest ważnym wskaźnikiem zanieczyszczenia wód.

W wodach powierzchniowych czystych procent nasycenia wody tlenem wynosi około 100%, w wodach o wyraźnym zanieczyszczeniu spada nawet do 40% nasycenia. Duży deficyt tlenowy jest szkodliwy dla środowiska wodnego. Spadek zawartości tlenu poniżej 30% nasycenia (2-3 mg/dm³) powoduje zaburzenie rozwoju wielu organizmów (gł. ryb), a poniżej 20% życie biologiczne prawie zanika. Przy całkowitym braku tlenu (**warunki anaerobowe**), w wyniku zachodzących procesów gnilnych, wody mają nieprzyjemny zapach. Na rysunku 2 pokazano sezonowe zmiany nasycenia tlenem wód rzeki Wisły (rys. 2 a) oraz wód Zalewu Zegrzyńskiego (rys. 2 b) w latach 2003-2005.



Rys. 2. Sezonowe zmiany nasycenia tlenem wód rzeki Wisły (rys. 2 a) oraz wód Zalewu Zegrzyńskiego (rys. 2 b) w latach 2003-2005.

Fotosynteza może być istotnym źródłem tlenu w wodzie, prowadząc nawet do przesylenia wody tym gazem. Takie sytuacje są dość powszechne w okresach letnich, co pokazano na rysunkach 2 a i b. Jednak przesylenie wody tlenem tylko pozornie jest zjawiskiem pozytywnym, bowiem pojawia się w wyniku znacznego rozwoju fitoplanktonu, co z kolei wskazuje na istotne stężenie biogenów (N i P) w wodzie. Po okresie wegetacji masa fitoplanktonu opada na dno zbiornika przyczyniając się do jego eutrofizacji.

Przenikanie tlenu z powietrza do wody zachodzi tylko na powierzchni zetknięcia się tych dwóch środowisk. Oznacza to, że występuje on w wodach powierzchniowych i płytkich podziemnych. Wody głębinowe są go zupełnie pozbawione. Wszystkie zjawiska powodujące zwiększony kontakt wody z fazą gazową (wodospady, przepływ burzliwy (rzeki górskie), intensywne falowanie) będą powodowały zwiększone natlenienie wody.

Tabela 3. Ilość tlenu rozpuszczona w różnych rodzajach wody

Lp.	Nazwa	°C	%	mg/l	cm ³ /l
1	woda świeżo destylowana	25	0	0	0
2	woda destylowana odstała (tydzień)	20	20	2,9	2,1
3	woda wodociągowa	15	60	8,8	5,5
4	woda wodociągowa odstała	20	37	5,4	3,8
5	woda wodociągowa kapiąca lub spływająca cienkim strumieniem	15	97	14,2	9,9
6	woda odstała lecz intensywnie przewietrzana	20	95	13,9	9,7

W wodach powierzchniowych stojących zawartość tlenu uwarunkowana jest nie tylko czystością wody, ale też jej naturalnym uwarstwieniem. Rozróżnia się 3 wyraźne warstwy w jeziorach w okresie stagnacji letniej i zimowej:

- Warstwa I: zwana nadskokową (epilimnion), najczęściej do głębokości około 2 m, znajduje się w stanie stałej cyrkulacji i zawartość tlenu w niej jest uwarunkowana przede wszystkim czystością wody.
- Warstwa II: zwana skokową (metalimnion), znajduje się pod nadskokową i ma grubość około 1 m. Warstwa ta jest uboga w tlen nawet w wodach bardzo czystych.
- Warstwa III: tzw. podskokowa (hypolimnion), nieruchoma, bardzo uboga w tlen lub nie zawierająca go wcale.

W okresie wiosennym i jesiennym następuje w jeziorze cyrkulacja na skutek zmian temperatury. Woda w całym zbiorniku ulega wymieszaniu, wskutek czego ogólna zawartość tlenu spada poniżej stopnia nasycenia odpowiadającego danej wodzie w warstwie powierzchniowej. Okoliczności te należy uwzględnić przy badaniu wód powierzchniowych. Na skutek intensywnej fotosyntezy (w dzień) zawartość tlenu może znacznie przekraczać 100% nasycenia, natomiast w nocy przy intensywnym oddychaniu organizmów może znacznie spadać poniżej 100%. Podobne zjawiska obserwowane są w morzach i oceanach. W wodach morskich tlen, jako pierwiastek bardzo aktywny pod względem chemicznym zużywany jest w procesach mineralizacji (utleniania) substancji organicznej, wykorzystywany jest również do procesów oddychania przez organizmy morskie. W rezultacie zawartość tlenu w wodach jest największa w powierzchniowych i przypowierzchniowych warstwach wody, w miarę zwiększania się głębokości zawartość tlenu maleje. Najsilniej natlenione wody to wody chłodne, nad powierzchnią których występują częste silne wiatry (strefy: arktyczna, antarktyczna, subarktyczna, subantarktyczna, strefy umiarkowane). Najslabiej natlenione są wody ciepłe (tropikalne), na których występuje ograniczone falowanie. W akwenach, charakteryzujących się dużą produktywnością biologiczną i utrudnioną wymianą pionową wód, opadające w toni i osadzane na dnie szczątki organiczne mogą zużyć cały zapas rozpuszczonego w wodach tlenu na procesy mineralizacji, w związku z czym, wody od pewnej głębokości mogą być odtlenione, czyli wykształcić się może warstwa beztlenowa. W takich warunkach rozkład substancji organicznej zachodzi na drodze beztlenowej, z wydzielaniem siarkowodoru. Życie organiczne oparte o metabolizm tlenowy w takich warunkach zamiera. Taka sytuacja występuje na przykład w niektórych fiordach norweskich, w tak zwanych "głębiach" bałtyckich (Głębia Gdańska, Głębia Gotlandzka). Życie organiczne w takich warunkach nie jest możliwe, stąd niekiedy takie partie przydennych wód nazywa się "pustyniami siarkowodorowymi". Nieco inną genezę mają warstwy beztlenowe w Morzu Czarnym, Morzu Arabskim czy Morzu Czerwonym [<http://ocean.am.gdynia.pl/student/oceano1/gazy.html>].

W wodach powierzchniowych dopuszczalne minimalne stężenie tlenu rozpuszczonego wynosi: w klasie I – 6 ($\text{mg (O}_2\text{)/dm}^3$), w klasie II – 5 i w trzeciej – 4. Niestety, jak pokazują raporty o stanie środowiska przygotowywane regularnie przez Wojewódzkie Inspektoraty Ochrony Środowiska, wiele spośród akwenów wodnych to wody pozaklasowe, w których stwierdza się, szczególnie w miesiącach letnich, występowanie na głębokościach 5-6 m warstw beztlenowych. W warstwach tych panują warunki anaerobowe i notowane jest występowanie siarkowodoru. W wodzie przeznaczonej do picia zaleca się by zawartość tlenu

rozpuszczonego była bliska 100% nasycenia (ok. 12 mg (O₂)/dm³) [www.chem.univ.gda.pl/~bojirka/proc.pdf].

Głównym **czynnikiem ogrzewającym wody** powierzchniowe jest bezpośrednio światło słoneczne. Podwyższenie temperatury wody mogą również powodować działania wywołujące erozję gleby, jak np. nieprzemyślane praktyki rolnicze (oranie obok strumienia), wycinanie drzew i roślin z brzegów oraz prace budowlane. Ponadto, duże zakłady przemysłowe np.: elektrownie, elektrociepłownie i huty odprowadzają do rzek i zbiorników wodnych duże ilości ciepła w postaci tzw. wód pochłodniczych, które były używane uprzednio do chłodzenia urządzeń i procesów technologicznych. W takich przypadkach ciepło wprowadzane do wód naturalnych z wodami poprocesowymi jest traktowane, jako zanieczyszczenie środowiska. Wraz ze wzrostem temperatury zanieczyszczanych w ten sposób wód rośnie szybkość fotosyntezy i rozwój roślin ulega przyspieszeniu. Rośliny wówczas szybciej rosną i obumierają, a następnie podlegają rozkładowi w wyniku działania bakterii tlenowych. W konsekwencji wraz ze wzrostem szybkości fotosyntezy rośnie również zapotrzebowanie na tlen, a ze wzrostem temperatury rośnie szybkość metabolizmu organizmów wodnych. Z kolei przyspieszony metabolizm zwiększa zapotrzebowanie na tlen takich organizmów jak ryby, owady wodne i bakterie tlenowe. W wodach o wyższych temperaturach cykl życia owadów wodnych ulega przyspieszeniu. Może to mieć negatywny wpływ na zwierzęta, które żerują na owadach, a zwłaszcza na ptaki. Temperatura wody ma również wpływ na wrażliwość życia wodnego, na odpady toksyczne, pasożyty i choroby. W wyższych temperaturach ryby stają się bardziej podatne na choroby, gdyż niedostateczna ilość rozpuszczonego tlenu powoduje, że pogarsza się ich stan zdrowia a wzrost temperatury może być powodem dodatkowego stresu. W skrajnych przypadkach, gdy w ogrzanych wodach stężenie tlenu spada niemal do zera obserwuje się masowe śnięcie ryb.

Z tego względu pomiary zawartości tlenu w wodach naturalnych mają niezwykle istotne znaczenie. Ważne jest jednak, by wnioskowanie na podstawie wykonywanych pomiarów odbywało się w racjonalny sposób, z uwzględnieniem następujących czynników, od których zależy zawartość tlenu w wodzie:

- temperatura wody,
- pora dnia,
- pora roku,
- zasolenie wody.

Dopiero kompleksowe traktowanie tych danych oraz systematyczność pomiarów dają podstawy do wyciągania ogólniejszych wniosków dotyczących zawartości tlenu w wodzie.

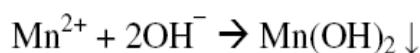
1.1 Metody oznaczania tlenu rozpuszczonego w wodzie

Do oznaczania tlenu rozpuszczonego w wodzie i ściekach można stosować następujące metody:

- 1) Metoda Winklera – do oznaczania zawartości tlenu, gdy jego stężenie wynosi 0,5 mg/dm³ i powyżej;
- 2) metoda Winklera w modyfikacjach azydkowej, manganianowej, podchlorynowej i różnicowej;
- 3) metoda Winklera z zastosowaniem miareczkowania biamperometrycznego;
- 4) metoda elektrochemiczna z membranowym czujnikiem tlenowym;
- 5) metoda Leithego.

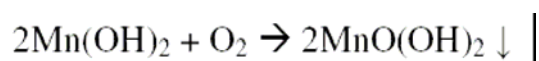
Oznaczanie tlenu metodą Winklera

Oznaczanie tlenu w wodzie metodą Winklera jest przykładem redoksometrii – jodometrii. W procesie utrwalania próbki mangan wprowadzony do wody jako roztwór MnSO₄ wytraca się w środowisku zasadowym (KI + KOH) w postaci kłaczkowatego białego osadu Mn(OH)₂:



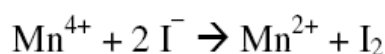
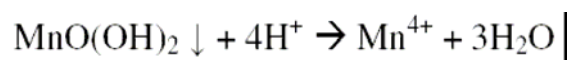
biały kłaczkowaty osad

Zawarty w badanej próbce rozpuszczony tlen utlenia Mn (II) do Mn (IV) zgodnie z reakcją:

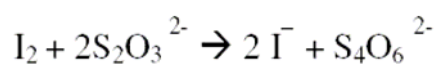


jasnobrazowy osad

W środowisku kwaśnym pod wpływem Mn(IV) wydziela się z jodku potasu wolny jod w ilościach równoważnych do zawartości tlenu w badanej próbce, zgodnie z reakcjami:



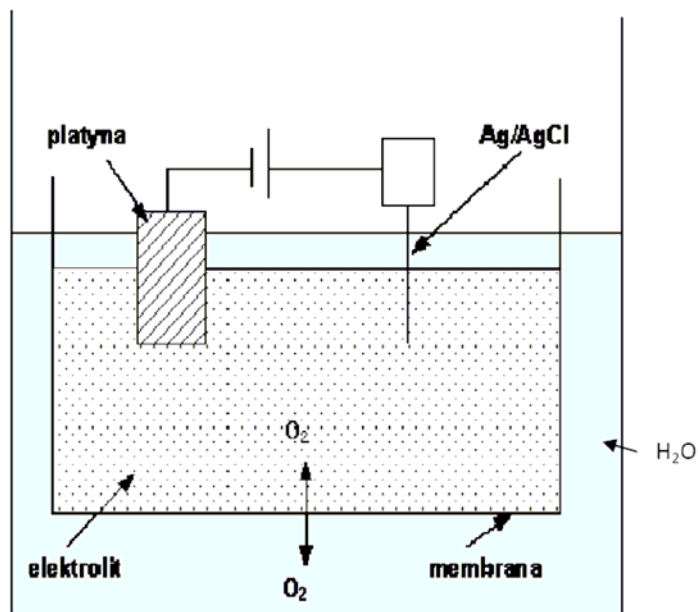
Wydzielony jod oznacza się metodą miareczkową za pomocą tiosiarczanu (VI) sodu wobec skrobi, jako wskaźnika:



W oznaczeniu przeszkadzają: zawiesiny w ilości powyżej 50 mg/dm^3 , rozpuszczone w wodzie reduktory i utleniacze, tj. substancje utleniające jodki do wolnego jodu (np. wolny chlor) oraz substancje utleniające się wydzielanym wolnym jodem w środowisku kwaśnym lub tlenem w środowisku zasadowym (np. Fe^{2+} , NO^{2-} , S^{2-}). W celu usunięcia wpływu substancji przeszkadzających dodaje się odpowiednie odczynniki, np. nadmanganian(VII) potasu, chloran(I) sodu. Bardzo istotnym elementem oznaczenia jest również odpowiednie pobranie próbki. Oznaczana woda nie może stykać się z powietrzem i powinna być możliwie jak najszybciej analizowana. Próbkę należy pobrać do skalibrowanej kolby stożkowej zamykanej szczelnie doszlifowanym korkiem.

Oznaczanie tlenu metodą elektrochemiczną z membranowym czujnikiem temperaturowym

Do tego celu najpowszechniej stosuje się sensory Clarka - membranowe elektrody tlenowe, które dają możliwość określenia zawartości tlenu w roztworze w rzeczywistym czasie. Nazwa elektroda Clarka pochodzi od jej konstruktora dr Lelanda Clarka. Elektroda tlenowa Clarka jest amperometrycznym sensorem do oznaczania tlenu. Jednak, gdy odpowiednio zmodyfikuje się jej konstrukcję wówczas można przy pomocy tak zmodyfikowanego sensora oznaczać również inne gazy o własnościach utleniająco – redukujących, takie jak: H_2S , NO , NO_2 , Cl_2 , CO , itp. Klasyczna tlenowa elektroda Clarka zawiera ciekły elektrolit oraz dwie elektrody. Anodą jest elektroda chlorosrebrowa, a katodą metal szlachetny platyna lub złoto (rys. 3).



Rys. 3. Schemat amperometrycznej elektrody tlenowej Clarka.

Katoda znajduje się w szklanej otoczce izolującej. Anoda posiada dużą powierzchnię, aby zapewnić sensorowi dobrą stabilność podczas pracy i zabezpieczyć przed zmianami koncentracji elektrolitu. Elektrody zanurzone są w roztworze elektrolitu. Zazwyczaj elektrolitem jest to 0,1 mM roztwór chlorku potasu (KCl). Całość przykryta jest półprzepuszczalną membraną. Jako materiał membran w takich czujnikach stosuje się różne polimery: teflon, polietylen, polimery silikonowe, przez które tlen łatwo przenika, w przeciwieństwie do innych gazowych składników próbki. Membrany te nie przepuszczają zanieczyszczeń i redukowalnych jonów.

Ruch jonów w roztworach elektrolitów jest chaotyczny. Pod wpływem przyłożonego napięcia następuje jego uporządkowanie i jony zaczynają poruszać się w kierunku odpowiednich elektrod. Jony obdarzone ładunkiem dodatnim (kationy) wędrują w kierunku elektrody ujemnej – katody, zaś jony obdarzone ładunkiem ujemnym (aniony) poruszają się w kierunku elektrody dodatniej – anody. **Katodą** nazywa się elektrodę, na której zachodzi proces **redukcji** (pobieranie elektronów z elektrody i obniżenie stopnia utlenienia substancji), a **anodą** – elektrodę, na której zachodzi proces **utleniania** (oddawanie elektronów do elektrody i wzrost stopnia utleniania substancji). Te procesy jednoznacznie określają elektrody.

Krzywa obrazująca zmiany natężenia prądu w funkcji przyłożonego napięcia do roztworów elektrolitów ma inny przebieg niż w ma to miejsce na przykład w przypadku

metali. W przypadku przewodników elektronowych zależność prądu w funkcji przyłożonego napięcia jest liniowa i opisana przez prawo Ohma. W przypadku roztworów elektrolitów podczas polaryzacji początkowo obserwuje się tylko nieznaczny przepływ prądu przez roztwór. Prąd ten określa się jako prąd szczytkowy. Podczas dalszego wzrostu napięcia następuje wzrost wartości prądu wskutek wzrostu szybkości reakcji chemicznych zachodzących w danym układzie elektrochemicznym. Gdy stężenie cząsteczek elektrodowo aktywnych przy elektrodzie stanie się równe zero, wówczas prąd osiąga najwyższą wartość zwaną prądem granicznym (rys. 4). Wartość prądu granicznego w danej temperaturze jest proporcjonalna do koncentracji oznaczanego składnika, np. tlenu:

$$i_{gr} = c_1 \cdot \frac{S}{l} \cdot \frac{D}{T} \cdot p \cdot c_i$$

gdzie:

c_1 - stała

S - powierzchnia dyfuzji,

l - grubość bariery dyfuzyjnej

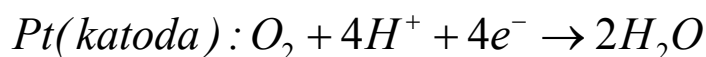
D - współczynnik dyfuzji gazu przez barierę

T - temperatura

p - ciśnienie całkowite gazu

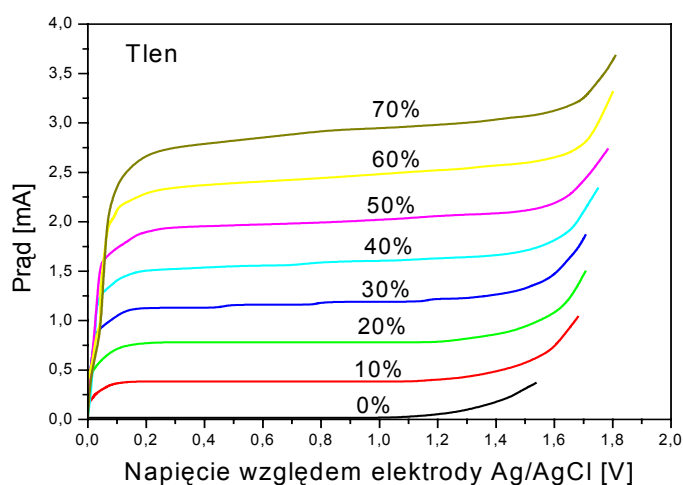
c_i - koncentracja badanego gazu

W elektrodzie tlenkowej Clarka zachodzą następujące reakcje elektrodowe po przekroczeniu napięcia rozkładu:



Stosowane napięcie polaryzacji w elektrodzie Clarka jest stałe i wynosi zazwyczaj 0,7 V lub 0,8 V względem elektrody Ag/AgCl. Na anodzie zachodzi proces utleniania srebra, które natychmiast wchodzi w reakcję z jonami chlorkowymi znajdującymi się w roztworze i powstaje trudno rozpuszczalny chlorek srebra. Tlen dyfunduje przez membranę do elektrolitu wewnętrznego elektrody i dalej do katody gdzie ulega reakcji redukcji. Sygnałem

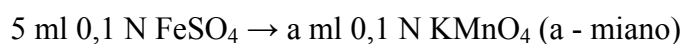
wyjściowym w tym układzie jest natężenie prądu, które jest proporcjonalne do ciśnienia parcjalego tlenu lub jego stężenia w elektrolicie (rys. 4).



Rys. 4. Zależność wartości prądu od napięcia polaryzacji względem elektrody chlorosrebrowej sensora Clarka.

Oznaczanie tlenu metodą Lithiego

W metodzie tej do próbki wody dodaje się roztworu siarczanu żelazawego w nadmiarze i alkalizuje się próbę roztworem KOH. Tlen obecny w wodzie utlenia wodorotlenek żelazawy do żelazowego, który wytraca się z roztworu w postaci osadu. W dalszym etapie ciecz zakwasza się kwasem siarkowym, a nadmiar FeSO_4 odmiareczkuje się szybko nadmanganianem potasu do słabioróżowego zabarwienia utrzymującego się przez 10 sekund (b – objętość KMnO_4 użyta do miareczkowania próbki wody). W dalszym etapie ustala się stosunek miana roztworów FeSO_4 i KMnO_4 w ten sposób, że 5 cm^3 0,1N FeSO_4 i 5 cm^3 50% H_2SO_4 po rozcieńczeniu w kolbie miarowej wodą destylowaną do 250 cm^3 miareczkuje się 0,1N KMnO_4 (a - objętość KMnO_4 użyta do ustalenia miana). Z proporcji wyznacza się X:



W dalszej kolejności oblicza się zawartość tlenu rozpuszczonego w badanej próbce wody w $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$. Liczba $\text{ml } 0,1 \text{ N } \text{FeSO}_4 \times 0,8$ daje w mg zawartość tlenu w pojemności naczynia. Natomiast $(5 - X) \times 0,8 \times (1000/V)$ odpowiada $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$, gdzie: V - objętość próbki wody

2. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie maksymalnej ilości tlenu, jaka może rozpuścić się w określonej objętości wody (słodkiej, morskiej) w różnych temperaturach.

3. Zakres materiału wymagany przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia

1. Tlen – jego występowanie w przyrodzie, w wodzie oraz znaczenie.
2. Rozpuszczalność tlenu w wodzie.
3. Wpływ temperatury na ilość tlenu rozpuszczonego w wodzie.
4. Metody oznaczania stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie.

4. Sprzęt i odczynniki

- Próbki wód (słodkich i słonych) o różnej temperaturze.
- Grzałka, termometr.
- Kolby stożkowe o pojemności 300 mL.
- Butelki szklane z korkiem o poj. 1 L.
- Tlenówki o obj. 250 mL z korkiem.
- Alkaliczny roztwór jodku potasu: rozpuścić 35 g wodorotlenku sodu (lub 50 g wodorotlenku potasu) i 30 g jodku potasu (lub 27 g jodku sodu) w około 50 mL wody. Po zmieszaniu roztwór rozcieńczyć do 100 mL.
- Siarczan (VI) manganu (II): rozpuścić 340 g $MnSO_4$ w wodzie i uzupełnić do 1 L. Jeżeli roztwór nie jest klarowny należy go przesączyć.
- Skrobia roztwór 10 g/L.
- Tiosiarczan (VI) sodu 0,025 M: w kolbie miarowej o pojemności 1000 mL rozpuścić 2,5 g tiosiarczanu (VI) sodu ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) w wodzie, dodać 0,4 g wodorotlenku sodu i uzupełnić wodą do kreski.
- Kwas siarkowy stężony.
- Sonda tlenowa.

5. Wykonanie ćwiczenia:

Oznaczenie stężenia tlenu metodą Winklera:

1. Pobrane próbki wody (ok. 500 mL) o temperaturze 5, 20 lub 50°C (zmierzyć temperaturę!!!; próbkę wody o temp. 50°C przygotować podgrzewając otrzymaną od prowadzącego wodę przy pomocy grzałki) przelać do butelek szklanych o objętości 1L. Następnie energicznie wytrząsać przez ok. 3 min. zapewniając, co pewien czas dostęp świeżej porcji powietrza do wytrząsanej wody.
2. Przelać przygotowane próbki wody do tlenówek lub kolb do całkowitego ich wypełnienia i oznaczyć tlen metodą Winklera.
3. Do butelek (kolb) dodać 1 cm³ roztworu MnSO₄ i 2 cm³ zasadowego roztworu KI. Przy dodawaniu odczynników należy koniec pipety wprowadzić pod powierzchnię wody (na dno kolby) tak, by nadmiar cieczy podczas dodawania wypływał po ściankach.
4. Kolbę zatkać szczelnie korkiem nie pozostawiając pęcherzyka powietrza pod nim.
5. Zawartość kolby dobrze wymieszać (około 50 sekund), aż do uzyskania jednolitej zawiesiny i pozostawić do opadnięcia związku manganu na dno.
6. Następnie pod powierzchnię cieczy (jak wyżej) wprowadzić 1 cm³ H₂SO₄ (cz.d.a.).
7. Kolbę zakorkować i wymieszać, aż do całkowitego rozpuszczenia osadu, po czym kolbę odstawić na kilka minut w celu wydzielenia wolnego jodu.
8. Do kolby stożkowej o pojemności 300 cm³ odmierzyć 100 cm³ roztworu badanego, miareczkować 0,025M Na₂S₂O₃ do *jasno – słomkowego* zabarwienia.
9. Dodać 1 cm³ roztworu skrobi i szybko zmiareczkować do odbarwienia się próbki.
10. Obliczyć zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie (x). Wynik podać w mg (O₂)/dm³:

$$x = \frac{0,2 \cdot V_1 \cdot 1000}{V}$$

gdzie:

V_1 – objętość roztworu Na₂S₂O₃ zużyta do miareczkowania wydzielonego jodu I₂, w cm³;

0,2 – ilość tlenu odpowiadająca 1 cm³ roztworu Na₂S₂O₃ o stężeniu ściśle równym 0,025 mol/dm³, w mg;

V – objętość próbki wody użytej do miareczkowania, w cm³.

11. Obliczyć zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie słodkiej w procentach nasycenia tlenem (x_n) w danej temperaturze wg wzoru:

$$x_n = \frac{x}{b} \cdot 100\%$$

gdzie:

x – zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie, w mg (O_2)/dm³;

b – ilość tlenu (w mg) potrzebna do nasycenia 1 dm³ wody destylowanej o temperaturze badanej wody, stykającej się z powietrzem przy ciśnieniu 1013 hPa (maksymalna zawartość tlenu odczytać z tabeli 1 i rys. 2).

12. Obliczyć zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie słonej w procentach nasycenia tlenem (N) w danej temperaturze wg wzoru:

$$N_{[\%]} = (Q_a / Q_{max}) \cdot 100\%$$

gdzie:

Q_a – zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie, w mg (O_2)/dm³

Q_{max} – ilość tlenu (w mg) potrzebna do nasycenia 1 dm³ wody morskiej o temperaturze i zasoleniu badanej wody, stykającej się z powietrzem przy ciśnieniu 1013 hPa (maksymalna zawartość tlenu odczytać z tabeli 2).

Oznaczenie tlenu sondą tlenową:

W pozostałych po wypełnieniu tlenówek próbkach wody (przygotowanie wód opisano w p. 1, powyżej) oznaczyć tlen rozpuszczony przy pomocy sondy tlenowej. W tym celu do całkowicie wypełnionego naczynia zawierającego badaną wodę zanurzyć sondę tlenową i wykonać pomiar. Po zakończeniu pomiaru sygnalizowanego przez tlenomierz sygnałem dźwiękowym odczytać wynik podawany w mg O_2 /dm³.

6. Opracowanie wyników:

Uzyskane różnymi metodami wyniki oznaczeń stężenia tlenu w różnych wodach o różnej temperaturze zestawić w tabeli. We wnioskach omówić uzyskane rezultaty w odniesieniu do danych literaturowych, a także omówić krótko wpływ temperatury na rozpuszczalność tlenu w poszczególnych typach wód.