جمهوری اسلامی ایران

سازمان برنامه و بودجه کشور

راهنمای اندازه‌گیری مشخصه‌های شیمی دریایی

ضابطه شماره ۷۹۴

معاونت فنی، امور زیربنایی و تولیدی

امور نظام فنی اجرایی، مشاورین و پیمانکاران

nezamfanni.ir

سازمان بنادر و دریانوردی

اداره کل مهندسی سواحل و بنادر

http://www.pmo.ir/

۱۳۹۸

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

باسمه تعالی

ریاست جمهوری
سازمان برنامه و بودجه کشور
رییس سازمان

بخشنامه به دستگاه‌های اجرایی، مهندسان مشاور و پیمانکاران	شماره:	۹۸/۶۳۸۳۴۲
	تاریخ:	۱۳۹۸/۱۱/۰۵

موضوع: راهنمای اندازه‌گیری مشخصه‌های شیمی دریایی

در چارچوب ماده (۳۴) قانون احکام دائمی برنامه‌های توسعه کشور موضوع نظام فنی و اجرایی یکپارچه، ماده(۲۳) قانون برنامه و بودجه و آیین‌نامه استانداردهای اجرایی طرح‌های عمرانی، به پیوست ضابطه شماره ۷۹۴ امور نظام فنی اجرایی، مشاورین و پیمانکاران با عنوان «**راهنمای اندازه‌گیری مشخصه‌های شیمی دریایی**» از نوع **گروه سوم** ابلاغ می‌شود.

رعایت مفاد این ضابطه در صورت نداشتن ضوابط بهتر، از تاریخ ۱۳۹۹/۰۱/۰۱ الزامی است.

امور نظام فنی اجرایی، مشاورین و پیمانکاران این سازمان دریافت‌کننده نظرات و پیشنهادهای اصلاحی در مورد مفاد این ضابطه بوده و اصلاحات لازم را اعلام خواهد کرد.

محمد باقر نوبخت

امور پیمان
omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

اصلاح مدارک فنی

خواننده گرامی:

امور نظام فنی اجرایی، مشاورین و پیمانکاران سازمان برنامه و بودجه کشور، با استفاده از نظر کارشناسان برجسته مبادرت به تهیه این ضابطه نموده و آن را برای استفاده به جامعه مهندسی کشور عرضه نموده است. با وجود تلاش فراوان، این اثر مصون از ایراد و اشکال نیست.

از این‌رو، از ***شما خواننده گرامی صمیمانه تقاضا دارد در صورت مشاهده هرگونه ایراد و اشکال فنی مراتب را به صورت زیر گزارش فرمایید:***

۱- شماره بند و صفحه موضوع مورد نظر را مشخص کنید.

۲- ایراد مورد نظر را به صورت خلاصه بیان دارید.

۳- در صورت امکان متن اصلاح شده را برای جایگزینی ارسال نمایید.

۴- نشانی خود را برای تماس احتمالی ذکر فرمایید.

کارشناسان این امور نظرهای دریافتی را به دقت مطالعه نموده و اقدام مقتضی را معمول خواهند داشت.

پیشاپیش از همکاری و دقت نظر جنابعالی قدردانی می‌شود.

نشانی برای مکاتبه: تهران، میدان بهارستان، خیابان صفی علی‌شاه –
مرکز تلفن ۳۳۲۷۱ سازمان برنامه و بودجه کشور، امور نظام فنی اجرایی، مشاورین و پیمانکاران
web: nezamfanni.ir **Email:info@nezamfanni.ir**

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

بسمه تعالی

پیشگفتار

نظام فنی و اجرایی کشور (مصوبه شماره ۴۲۳۳۹/ت ۳۳۴۹۷ه، مورخ ۱۳۸۵/۴/۲۰ هیات وزیران) به کارگیری معیارها، استانداردها و ضوابط فنی در مراحل تهیه و اجرای طرح و نیز توجه لازم به هزینه‌های نگهداری و بهره‌برداری در قیمت تمام شده طرح‌ها را مورد تاکید جدی قرار داده است و این امور براساس نظام فنی اجرایی یکپارچه، موضوع ماده ۳۴ قانون احکام دائمی برنامه‌های توسعه کشور، ماده ۲۳ قانون برنامه و بودجه و آیین‌نامه استانداردهای اجرایی مصوب هیات محترم وزیران، تهیه و تدوین ضوابط و معیارهای فنی طرح‌های توسعه‌ای کشور را به عهده دارد.

اقیانوس‌ها و دریاها بیش از ۷۰ درصد زیستگاه‌های کره‌ی زمین را به خود اختصاص داده و فرآیندهای زیست-زمین-شیمیایی حاکم بر آن‌ها تضمین‌کننده‌ی تداوم حیات و سلامت زیست‌بوم‌های زیست‌کره در مقیاس خرد و کلان است. از این رو توجه به این محیط و دستیابی به یک مدل توسعه پایدار به منظور جلوگیری از فعالیت‌های تخریبی و توسعه نامتوازن سواحل دریا حائز اهمیت است.

با توجه به مطالب فوق سازمان بنادر و دریانوردی کشور در قالب طرح تهیه ضوابط و معیارهای فنی مدیریت سواحل، تهیه ضابطه حاضر را در قالب مجموعه اندازه‌گیری مشخصه‌های دریایی از شماره ۷۹۲ تا ۷۹۶ با هماهنگی امور نظام فنی اجرایی، مشاورین و پیمانکاران سازمان برنامه و بودجه کشور در دستور کار قرار داد.

ضابطه حاضر به شماره ۷۹۴ با عنوان «راهنمای اندازه‌گیری مشخصه‌های شیمی دریایی» در قالب برنامه کارگروه تخصصی ضوابط و معیارهای فنی و اجرایی سازه های ساحلی و دریایی کشور تهیه شده است.

با همه تلاش‌های انجام شده قطعا هنوز کاستی‌هایی در متن موجود است که امید است، کاربرد عملی و در سطح وسیع این ضابطه توسط مهندسان موجبات شناسایی و برطرف نمودن آن‌ها را فراهم آورد. پیشنهادهای دریافت شده بررسی شده و در صورت نیاز به اصلاح در متن ضابطه، نسبت به تهیه متن اصلاحی، اقدام و از طریق پایگاه اطلاع‌رسانی نظام فنی و اجرایی کشور برای بهره‌برداری عموم، اعلام خواهند شد. به همین منظور و برای تسهیل در پیدا کردن آخرین ضوابط ابلاغی معتبر، در بالای صفحات، تاریخ تدوین مطالب آن صفحه درج شده است که در صورت هرگونه تغییر در مطالب هر یک از صفحات، تاریخ آن نیز اصلاح خواهد شد. ازاین‌رو همواره مطالب صفحات دارای تاریخ جدیدتر معتبر خواهد بود.

.

حمیدرضا عدل

معاون فنی، امور زیربنایی و تولیدی

زمستان ۱۳۹۸

omoorepeyman.ir

تهیه و کنترل «راهنمای اندازه‌گیری مشخصه‌های شیمی دریایی» [ضابطه شماره ۷۹۴]

اعضای گروه تهیه‌کننده:

حمید رضایی مارنانی	شرکت مهندسین مشاور دریانگارپارس	دکترای اقیانوس‌شناسی زیستی
وحید آقاداداشی	شرکت مهندسین مشاور دریانگارپارس	دکتری محیط‌زیست-آلودگی دریا

اعضای گروه هدایت و راهبری (سازمان بنادر و دریانوردی):

محمدرضا اله‌یار	معاون مهندسی و توسعه امور زیربنایی
حمید خلیلی	مدیر کل مهندسی سواحل و بنادر
محمدحسین نعمتی	رئیس اداره مهندسی سواحل
عباس عینعلی	کارشناس اداره مهندسی سواحل

اعضای گروه هدایت و راهبری (سازمان برنامه و بودجه کشور):

علیرضا توتونچی	معاون امور نظام فنی اجرایی، مشاورین و پیمانکاران
فرزانه آقارمضانعلی	رئیس گروه امور نظام فنی اجرایی، مشاورین و پیمانکاران
حمیدرضا خاشعی	کارشناس امور نظام فنی اجرایی، مشاورین و پیمانکاران
محمدامیر طباخها	کارشناس امور راه و ترابری و مدیریت عمران شهری و روستایی

omoorepeyman.ir

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
مقدمه	**۱**
فصل اول - کلیات	**۳**
۱-۱- مقدمه‌ای بر شیمی دریا	۵
۱-۲- اندازه‌گیری‌های مورد نیاز برای فعالیت‌های گوناگون دریایی	۶
۱-۲-۱- اندازه‌گیری‌های مورد نیاز برای طراحی و بهره‌برداری بنادر و زیرساخت‌های معمول ساحلی	۶
۱-۲-۲- اندازه‌گیری‌های مورد نیاز برای طراحی سازه‌های فراساحلی و خطوط لوله دریایی	۹
۱-۲-۳- اندازه‌گیری‌های مورد نیاز برای طراحی آبگیرهای دریایی	۱۱
۱-۲-۴- اندازه‌گیری‌های مورد نیاز برای فعالیت‌های لایروبی و استحصال زمین‌ساحلی	۱۱
۱-۲-۵- اندازه‌گیری‌های مورد نیاز برای فعالیت‌های شیلاتی و آبزی‌پروری	۱۱
۱-۲-۶- اندازه‌گیری‌های مورد نیاز برای ارزیابی اثرات زیست‌محیطی	۱۲
فصل دوم - مواد مغذی	**۱۳**
۲-۱- مقدمه	۱۵
۲-۲- سنجش مواد مغذی	۱۷
۲-۲-۱- سنجش نیترات	۱۷
۲-۲-۲- سنجش نیتریت (NO_2)	۲۳
۲-۲-۳- تعیین میزان آمونیاک	۲۷
۲-۲-۴- سنجش فسفر	۳۰
۲-۲-۵- سنجش سیلیکات فعال	۳۵
۲-۲-۶- سنجش آهن فعال	۴۱
فصل سوم - سنجش کربن و نیتروژن آلی کل و تولید اولیه در آب دریا	**۴۹**
۳-۱- مقدمه	۵۱
۳-۲- اندازه‌گیری کلروفیل-a و دیگر رنگدانه‌های زیستی فیتوپلانکتون‌ها	۵۱
۳-۲-۱- ابزار و تجهیزات لازم	۵۱
۳-۲-۲- استخراج شیمیایی	۵۵
۳-۲-۳- مراحل اندازه‌گیری دستگاهی	۵۶
۳-۳- اندازه‌گیری میزان کل کربن آلی محلول و کل نیتروژن محلول در آب دریا	۵۶
۳-۳-۱- کلیات شیمیایی روش	۵۷

omoorepeyman.ir

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۳-۳-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات لازم	۵۷
۳-۳-۳- آماده‌سازی ابزار نمونه‌برداری	۵۸
۳-۳-۴- نمونه‌برداری و فیلتراسیون	۵۸
۳-۳-۵- روش کار آزمایشگاهی	۵۹
۳-۳-۶- محاسبات و بیان نتایج	۵۹
فصل چهارم - سنجش ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آب دریا	**۶۱**
۴-۱- مقدمه	۶۳
۴-۲- تعیین شوری به روش تیتراسیون و نقره‌سنجی	۶۳
۴-۲-۱- کلیات شیمیایی روش	۶۳
۴-۲-۲- تجهیزات و ابزار مورد نیاز	۶۴
۴-۲-۳- روش نمونه‌برداری و نگهداری	۶۵
۴-۲-۴- معرف‌های ویژه مورد نیاز	۶۵
۴-۲-۵- روش آزمایشگاهی	۶۵
۴-۲-۶- محاسبات	۶۷
۴-۳- سنجش میزان اکسیژن محلول	۶۷
۴-۳-۱- کلیات شیمیایی روش	۶۷
۴-۳-۲- ابزار و تجهیزات لازم	۶۸
۴-۳-۳- نمونه‌برداری و نگهداری	۶۸
۴-۳-۴- معرف‌های ویژه	۷۰
۴-۳-۵- روش آزمایشگاهی	۷۰
۴-۳-۶- محاسبات	۷۱
۴-۳-۷- نکات	۷۱
۴-۳-۸- کالیبراسیون	۷۲
۴-۴- اکسیژن خواهی زیستی (BOD)	۷۳
۴-۴-۱- کلیات روش	۷۳
۴-۴-۲- ابزار و تجهیزات مورداستفاده	۷۳
۴-۴-۳- نمونه‌برداری و نگهداری نمونه‌ها	۷۴

omoorepeyman.ir

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۴-۴-۴- روش کار	۷۴
۴-۵- اندازه‌گیری کربن دی‌اکسید کل در آب دریا	۷۵
۴-۵-۱- کلیات روش	۷۵
۴-۵-۲- ابزار و تجهیزات لازم	۷۵
۴-۵-۳- نمونه‌برداری	۷۶
۴-۵-۴- معرف‌های ویژه	۷۷
۴-۵-۵- روش آزمایشگاهی	۷۷
۴-۵-۶- محاسبات	۷۷
۴-۶- قلیائیت	۷۸
۴-۶-۱- قلیائیت کربناته	۷۸
۴-۶-۲- اندازه‌گیری قلیائیت کل با استفاده از روابط pH و شوری	۸۰
۴-۷- تاثیرات تغییر در چرخه کربن بر روی اقیانوس‌ها (تغییر اقلیم و اسیدی شدن)	۸۴
فصل پنجم - آنالیز با روش‌ها و دستگاه‌های نوین	**۸۷**
۵-۱- مقدمه	۸۹
۵-۲- اندازه‌گیری مواد مغذی با دستگاه اسپکتروفتومتر	۸۹
۵-۲-۱- کلیات شیمیایی روش	۸۹
۵-۲-۲- ذخیره‌سازی و جمع‌آوری نمونه	۹۰
۵-۳- اندازه‌گیری نیتریت (NO_2^-) در آب دریا	۹۲
۵-۳-۱- خلاصه روش	۹۲
۵-۳-۲- مواد شیمیایی مورد نیاز	۹۲
۵-۳-۳- دستگاه‌ها و ابزار مورد نیاز	۹۲
۵-۳-۴- روش آنالیز	۹۲
۵-۴- اندازه‌گیری فسفات (PO_3^{4-}) در آب دریا	۹۲
۵-۴-۱- خلاصه روش	۹۲
۵-۴-۲- مواد شیمیایی مورد نیاز	۹۳
۵-۴-۳- دستگاه‌ها و ابزار مورد نیاز	۹۳
۵-۴-۴- روش آنالیز	۹۳

omoorepeyman.ir

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۵-۵- اندازه‌گیری سیلیکات(SiO_2) در آب دریا	۹۳
۵-۵-۱- خلاصه روش	۹۳
۵-۵-۲- مواد شیمیایی مورد نیاز	۹۳
۵-۵-۳- دستگاه‌ها و ابزار مورد نیاز	۹۴
۵-۵-۴- روش آنالیز	۹۴
۵-۶- دستگاه اندازه‌گیری خودکار BOD	۹۴
۵-۷- اکسیژن خواهی شیمیایی	۹۵
۵-۷-۱- ابزار مورد نیاز	۹۵
۵-۷-۲- نمونه‌برداری و نگهداری	۹۶
۵-۷-۳- معرف‌ها	۹۶
۵-۷-۴- روش کار	۹۷
۵-۷-۵- محاسبات	۹۸
۵-۸- دستگاه‌های خودکار	۹۸
پیوست ۱- روش فیلتر کردن نمونه‌ها	**۱۰۱**
پیوست ۲- آماده‌سازی ظروف	**۱۰۵**
پیوست ۳- تعاریف	**۱۱۱**
پیوست ۴- فهرست واژگان	**۱۱۷**
منابع ومراجع	**۱۲۱**

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۴-۱- محاسبه میزان کربن دی‌اکسید کل با روش گاز سنجی	۷۷
جدول ۴-۲- تبدیل pH به فعالیت یون هیدروژن a_H	۸۲
جدول ۴-۳- محاسبه شاخص f از روی شوری و درصد کلر در اندازه‌گیری آلکالینیتی کل	۸۳
جدول ۴-۴- آلکالینیتی کل برای نمونه‌هایی با میزان کلر ۱۸-۱۲ درصد (شوری psu ۳۳-۲۲)	۸۳
جدول ۵-۱- برنامه N 355	۹۰
جدول ۵-۲- مقادیر و برنامه‌های پیشنهادی برای کاهش تداخل یونی برای سنجش COD	۹۷
جدول پ.۲-۱- شرایط نمونه‌برداری و نگهداری نمونه‌های مختلف	۱۰۹

omoorepeyman.ir

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۲-۱- توزیع تولید اولیه در زیست‌بوم‌های اقیانوسی و خشکی	۱۵
شکل ۲-۲- سلول‌های ۱۰ سانتی‌متری اسپکتروفتومتر	۲۱
شکل ۳-۱- اسپاتول فلزی	۵۲
شکل ۳-۲- دستگاه سونیکیشن	۵۳
شکل ۳-۳- دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا HPLC	۵۳
شکل ۳-۴- پمپ و ظروف برای فیلتراسیون	۵۴
شکل ۳-۵- ترسیمه‌ای از چگونگی قرارگیری سونیکیشن و نمونه	۵۵
شکل ۳-۶- مقایسه پیک مربوط به رنگدانه‌ها در استاندارد و نمونه واقعی و تشخیص نوع نمونه	۵۶
شکل ۳-۷- دستگاه خودکار سنجش کربن، نیتروژن و گوگرد (Carbon, Nitrogen, Sulfur Analyzer)	۵۷
شکل ۴-۱- تغییر رنگ نمونه‌ی آب دریا پس از اضافه شدن کرومات پتاسیم (سمت چپ) و پس از اضافه شدن تدریجی نیترات نقره تا رسیدن به نقطه‌ی پایانی بارنگ آجری (سمت راست)	۶۳
شکل ۴-۲- ترسیمی از مجموعه ابزار مورداستفاده برای تیتراسیون	۶۴
شکل ۴-۳- مگنت هم‌زن و دستگاه همزن مغناطیسی	۶۶
شکل ۴-۴- مراحل آزمایشگاهی تعیین میزان کلر در آب دریا	۶۷
شکل ۴-۵- مراحل انجام روش Winkler برای اندازه‌گیری اکسیژن محلول	۶۸
شکل ۴-۶- بطری BOD	۶۹
شکل ۴-۷- نمونه‌برداری از آب دریا	۷۶
شکل ۴-۸- نمونه‌ای از تیتراتور دیجیتال	۷۹
شکل ۴-۹- اندازه‌گیری قلیائیت به روش تیتراسیون	۸۰
شکل ۴-۱۰- فرآیند شیمیایی اسیدی شدن زیست‌بوم اقیانوس‌ها	۸۵
شکل ۵-۱- دستگاه اسپکتروسکوپی	۸۹
شکل ۵-۲- دستگاه اندازه‌گیری خودکار BOD	۹۵
شکل ۵-۳- دستگاه فتومتر(DR/2500)	۹۶
شکل ۵-۴- دستگاه هضم‌کننده (DRB200)	۹۶
شکل ۵-۵- دستگاه سنجش خودکار در کشتی‌های تحقیقاتی	۹۸
شکل ۵-۶- دستگاه آنالیز خودکار در داخل آزمایشگاه کشتی تحقیقاتی	۹۹
شکل پ.۱-۱- انواع فیلترهای سرسرنگی	۱۰۳
شکل پ.۱-۲- روش فیلتر کردن نمونه‌ها	۱۰۴

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

مقدمه

امروزه با توجه به تغییرات عمیقی که در نگرش محافل علمی در خصوص یکپارچگی زیستی زیست‌کره و لزوم هماهنگی فعالیت‌های انسان با طبیعت به وجود آمده است، مفهوم توسعه‌ی پایدار (Sustainable Development) به عنوان تنها راهکار منطقی برای پیشرفت متوازن تمدن انسانی در بستر زیست‌کره مطرح شده است. در این میان یکی از ارکان اصلی دستیابی به مدل توسعه‌ی پایدار، توجه ویژه به ظرفیت‌ها و بایدها و نبایدهای رفتار انسان با محیط‌های دریایی است. اقیانوس‌ها و دریاها بیش از ۷۰ درصد زیستگاه‌های کره‌ی زمین را به خود اختصاص و فرآیندهای زیست-زمین- شیمیایی حاکم بر آن‌ها تضمین‌کننده‌ی تداوم حیات و سلامت زیست‌بوم‌های زیست‌کره در مقیاس خرد و کلان است. از سوی دیگر بیش از نیمی از جمعیت جهان در نواحی ساحلی و یا در فاصله‌ی ۱۵۰ کیلومتری از اقیانوس و دریا زندگی می‌کنند و منبع غذایی عمده‌ی آن‌ها به پروتئین و دیگر فرآورده‌های دریایی وابسته است. در واقع نواحی ساحلی، اقیانوس و دریا در رویارویی مستقیم و بی‌واسطه با آشفتگی‌های تحمیلی فعالیت‌های افسارگسیخته‌ی انسانی قرار داشته و نواحی مزبور به عنوان مهم‌ترین مناطق متاثر از تمدن صنعتی در نظر گرفته می‌شوند. با این وجود، مناطق مورد بحث تا چند دهه‌ی پیش به عنوان بافرهای نامحدود زیست‌محیطی[1] تلقی و مدیریت خاصی بر آن‌ها اعمال نمی‌گردید.

حجم بالای شهرنشینی و گسترش صنعت گردشگری در مناطق ساحلی، توسعه‌ی روزافزون بهره‌برداری از منابع زیستی دریایی، دریاکاوی‌های ساحلی و فراساحلی به منظور استحصال ذخایر انرژی و منابع معدنی در کنار تغییرات اقلیمی انسان- منشا چالش‌های عمده‌ی پیش رو برای مدیریت یکپارچه، پایدار و متوازن زیست‌بوم‌های دریایی است. از جمله اقدامات اولیه در این مسیر، بدون شک، جمع‌آوری اطلاعات پایه‌ی قابل استناد از وضعیت زیست‌محیطی این زیست‌بوم و تجزیه و تحلیل اطلاعات به‌دست‌آمده برای پیش‌بینی شرایط احتمالی آینده است. اجزای غیر زیستی زیست‌بوم‌های چندبعدی دریایی (به عنوان بستر رشد و شکوفایی اجزای زیستی) نقش مهمی در برآوردهای مرتبط با وضعیت کنونی و آتی محیط‌های مزبور دارد. سطوح مواد مغذی موجود در آب و رسوب نه‌تنها بر میزان باروری و تولید اولیه‌ی زیست‌بوم تاثیر مستقیم دارد بلکه در مواردی مانند شکوفایی‌های جلبکی/باکتریایی ترجمان مستقیمی از فشارهای تحمیلی انسان-پایه در مقیاس محلی بر محیط زیست دریایی است. میزان اکسیژن و کربن دی‌اکسید محلول، نقش مهمی را در تنظیم سیستم حساس هتروتروفی - اتوتروفی زیست‌بوم‌های دریایی بر عهده داشته و با توجه به تغییرات آنی و لحظه‌ای محیط، نوسان می‌نمایند. ردیابی این نوسانات در درک شرایط حاکم بر زیست‌بوم و جهت‌گیری‌های توالی اجتماعات زیستی حائز اهمیت است. تغییرات قلیائیت سامانه‌های دریایی سرنخی برای بررسی تغییرات احتمالی در شیمی زیست‌بوم‌های دریایی است. علاوه بر این، پایش تغییرات جهانی مرتبط با افزایش تزریق

1- Unlimited Environmental Buffers

omoorepeyman.ir

کربن دی‌اکسید انسان - پایه (گرمایش جهانی و تغییر اقلیم) نیز اهمیت یگانه‌ای در مطالعات و مدل‌سازی‌های زیست‌محیطی دارد. با توجه به گستردگی و ناهمگونی محیط‌های دریایی، کسب اطلاعات صحیح و دقیق از شاخص‌های مورد ذکر اگرچه اولین گام اما بی‌شک مهم‌ترین گام‌ها برای داده‌ورزی‌ها، مدل‌سازی‌ها و در نهایت قضاوت‌ها و تصمیم‌گیری‌های مرتبط با زیست‌بوم‌ها است. از این‌رو گفتار پیش رو در پنج فصل به بررسی اندازه‌گیری‌های مورد نیاز برای فعالیت‌های گوناگون دریایی، روش‌های سنجش مواد مغذی معدنی محلول، مواد آلی محلول و شاخص‌های فیزیکی - شیمیایی مهم و اصلی در آب‌های دریایی می‌پردازد. مطالب هر قسمت به نحوی تنظیم شده‌اند که سه مرحله‌ی اصلی و مهم را پوشش داده باشند. داشتن یک نمونه‌گیری صحیح با کم‌ترین تداخل و مزاحمت ناشی از محیط و ظروف مورد استفاده، اهمیت شایانی در تضمین کیفیت گزارش‌ها خواهد داشت. به همین منظور نکات لازم برای انجام نمونه‌گیری صحیح و علمی از آب دریا برای هر مشخصه به صورت ویژه و نیز در بخش پیوست به صورت عمومی ارائه شده است. در مرحله‌ی بعد فعالیت‌های آزمایشگاهی مورد نیاز با جزییات کافی (در برخی موارد به صورت ترسیمه‌ای) برای سنجش‌های شیمیایی ذکر و محاسبات ریاضی لازم ارائه شده است. اطلاعات برخی دستگاه‌ها و ابزارآلات جدید از جمله دستگاه‌های پیشرفته یا خودکار و سنجش پارامترهای مورد مطالعه نیز در فصل پنجم تشریح شده است. به‌کارگیری این فناوری‌ها مسلماً باعث بهبود صحت و کیفیت اطلاعات استخراجی خواهد شد.

در خاتمه قابل‌ذکر است که منبع اصلی به‌کاررفته در ارائه و تدوین نوشتار پیش رو کتاب "A practical handbook of sea water analysis" (Strickland and Parsons. 1972)، به عنوان کتاب مرجع بین‌المللی و نیز تجربیات شخصی و میدانی مرتبط است.

omoorepeyman.ir

فصل ۱

کلیات

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

۱-۱- مقدمه‌ای بر شیمی دریا

امروزه با توجه به تغییرات عمیقی که در نگرش محافل علمی در خصوص یکپارچگی زیستی زیست‌کره و لزوم هماهنگی فعالیت‌های انسان با طبیعت به وجود آمده است، مفهوم توسعه‌ی پایدار (Sustainable Development) به عنوان تنها راهکار منطقی برای پیشرفت متوازن تمدن انسانی در بستر زیست‌کره مطرح شده است. در این میان یکی از ارکان اصلی دستیابی به مدل توسعه‌ی پایدار، توجه ویژه به ظرفیت‌ها و بایدها و نبایدهای رفتار انسان با محیط‌های دریایی است. اقیانوس‌ها و دریاها بیش از ۷۰ درصد زیستگاه‌های کره‌ی زمین را به خود اختصاص و فرآیندهای زیست-زمین- شیمیایی حاکم بر آن‌ها تضمین‌کننده‌ی تداوم حیات و سلامت زیست‌بوم‌های زیست‌کره در مقیاس خرد و کلان است. از سوی دیگر بیش از نیمی از جمعیت جهان در نواحی ساحلی و یا در فاصله‌ی ۱۵۰ کیلومتری از اقیانوس و دریا زندگی می‌کنند و منبع غذایی عمده‌ی آن‌ها به پروتئین و دیگر فرآورده‌های دریایی وابسته است. در واقع نواحی ساحلی، اقیانوس و دریا در رویارویی مستقیم و بی‌واسطه با آشفتگی‌های تحمیلی فعالیت‌های افسارگسیخته‌ی انسانی قرار داشته و نواحی مزبور به عنوان مهم‌ترین مناطق متاثر از تمدن صنعتی در نظر گرفته می‌شوند. با این وجود، مناطق مورد بحث تا چند دهه‌ی پیش به عنوان بافرهای نامحدود زیست‌محیطی[1] تلقی و مدیریت خاصی بر آن‌ها اعمال نمی‌گردید.

حجم بالای شهرنشینی و گسترش صنعت گردشگری در مناطق ساحلی، توسعه‌ی روزافزون بهره‌برداری از منابع زیستی دریایی، دریاکاوی‌های ساحلی و فراساحلی به منظور استحصال ذخایر انرژی و منابع معدنی در کنار تغییرات اقلیمی انسان- منشا چالش‌های عمده‌ی پیش رو برای مدیریت یکپارچه، پایدار و متوازن زیست‌بوم‌های دریایی است. از جمله اقدامات اولیه در این مسیر، بدون شک، جمع‌آوری اطلاعات پایه‌ی قابل استناد از وضعیت زیست‌محیطی این زیست‌بوم و تجزیه و تحلیل اطلاعات به‌دست‌آمده برای پیش‌بینی شرایط احتمالی آینده است. اجزای غیر زیستی زیست‌بوم‌های چندبعدی دریایی (به عنوان بستر رشد و شکوفایی اجزای زیستی) نقش مهمی در برآوردهای مرتبط با وضعیت کنونی و آتی محیط‌های مزبور دارد. سطوح مواد مغذی موجود در آب و رسوب نه‌تنها بر میزان باروری و تولید اولیه‌ی زیست‌بوم تاثیر مستقیم دارد بلکه در مواردی مانند شکوفایی‌های جلبکی/باکتریایی ترجمان مستقیمی از فشارهای تحمیلی انسان-پایه در مقیاس محلی بر محیط زیست دریایی است. میزان اکسیژن و کربن دی‌اکسید محلول، نقش مهمی را در تنظیم سیستم حساس هتروتروفی - اتوتروفی زیست‌بوم‌های دریایی بر عهده داشته و با توجه به تغییرات آنی و لحظه‌ای محیط، نوسان می‌نمایند. ردیابی این نوسانات در درک شرایط حاکم بر زیست‌بوم و جهت‌گیری‌های توالی اجتماعات زیستی حائز اهمیت است. تغییرات قلیائیت سامانه‌های دریایی سرنخی برای بررسی تغییرات احتمالی در شیمی زیست‌بوم‌های دریایی است. علاوه بر این، پایش تغییرات جهانی مرتبط با افزایش تزریق

1- Unlimited Environmental Buffers

omoorepeyman.ir

کربن دی‌اکسید انسان - پایه (گرمایش جهانی و تغییر اقلیم) نیز اهمیت یگانه‌ای در مطالعات و مدل‌سازی‌های زیست‌محیطی دارد. با توجه به گستردگی و ناهمگونی محیط‌های دریایی، کسب اطلاعات صحیح و دقیق از شاخص‌های مورد ذکر اگرچه اولین گام اما بی‌شک مهم‌ترین گام‌ها برای داده‌ورزی‌ها، مدل‌سازی‌ها و در نهایت قضاوت‌ها و تصمیم‌گیری‌های مرتبط با زیست‌بوم‌ها است.

در ادامه اندازه‌گیری‌های مورد نیاز برای انجام مطالعات و احداث زیرساخت‌های گوناگون دریایی به تفکیک ارائه شده است.

۱-۲- اندازه‌گیری‌های مورد نیاز برای فعالیت‌های گوناگون دریایی

در این بخش اندازه‌گیری‌های مورد نیاز پیشنهادی برای فعالیت‌های گوناگون دریایی به تفکیک ارائه شده است. شایان ذکر است برخی از این اندازه‌گیری‌ها ضروری و برخی در شرایط خاص مورد نیاز است.

۱-۲-۱- اندازه‌گیری‌های مورد نیاز برای طراحی و بهره‌برداری بنادر و زیرساخت‌های معمول ساحلی

۱-۲-۱-۱- بندر

بندر به مکانی گفته می‌شود که محیطی حفاظت شده در برابر امواج بلند و جریان‌های قوی ایجاد می‌کند و به اندازه‌ای عمیق است که کشتی‌ها بتوانند در آن پهلو بگیرند. قبل از شروع به ساخت چنین سازه‌ای چندین مشخصه‌ی فیزیکی باید سنجیده شود:

الف- بازدید میدانی و غواصی

این مرحله برای شناخت عمومی منطقه مورد مطالعه الزامی است.

ب- جریان

محیطی که بندر در آن ساخته می‌شود دارای زیست‌بومی حساس است که به صورت مستقیم یا غیرمستقیم تحت تاثیر تخلیه‌ی پسماندهای صنعتی و خانگی است. همچنین رنگ کردن، تمیز کردن و برطرف نمودن رسوبات زیستی از کشتی‌ها و هرز آب‌های حاصل از آن‌ها از منابع مهم آلودگی در بندرها هستند. به منظور برآورد محصولات حاصل از تغییرات فیزیکی، شیمیایی و زیستی که تحت فرآیندهای فرارفت و پخش، تمامی محیط بندر را تحت تاثیر قرار می دهند، اطلاعات دقیق از الگوی هیدرودینامیکی گردش جریان در منطقه ضروری است. همچنین یکی از عوامل تاثیرگذار بر الگوی جریان، طریقه‌ی طراحی بنادر و موج‌شکن‌ها است که باید مدنظر قرار گیرد. مطالعه‌ی الگوی گردش آب در بندر به‌واسطه‌ی اندازه‌گیری کمیت‌های زیر است:

omoorepeyman.ir

- نیمرخ سرعت
- اندازه‌گیری باد
- نیمرخ دما و شوری در عمق

علاوه بر موارد ذکرشده، به منظور شبیه‌سازی جریان، دست‌یابی به نتیجه بررسی‌های زیر الزامی است:

- ژرفاسنجی[1]
- سنجش تراز آب (جزر و مد)

ج- موج

طراحی دهانه ی بندر مستلزم شناخت دقیق جهت موج غالب است. همچنین امواج، تعیین کننده طراحی میزان مقاومت و شکل موج‌شکن‌ها هستند.

د- جنس و نرخ انتقال رسوب در منطقه

با توجه به این‌که ساخت هرگونه سازه ساحلی به‌خصوص موج‌شکن بندر به علت تغییرات هیدرولوژیکی که به منطقه اعمال می‌کند، ممکن است باعث فرسایش یا رسوب‌گذاری شود، مطالعه‌ی نوع و نرخ انتقال رسوب در منطقه از اقدامات ضروری است.

ه- عمق‌سنجی

با افزایش تقاضا و نیاز به توسعه و افزایش کارآیی هر چه بیش‌تر بنادر، کشتی‌ها روزبه‌روز بزرگ‌تر و ظرفیت آن‌ها بیش‌تر می‌شود. در نتیجه هیدروگرافی بنادر برای تعیین مسیر امن ناوبری کشتی‌ها در درجه‌ی اول اهمیت قرار دارد. ابزار مورد نیاز در این مورد، شامل طیف وسیعی از عمق‌سنج هایی است که تراز آب را در هر موقعیت جغرافیایی مشخص و ثبت می‌نمایند. ثبت رکوردهای عمق‌سنجی در زمان‌های مختلف برای تخمین میزان انتقال رسوبات ساحلی و ارزیابی تغییرات مورفودینامیک مورد نیاز است.

و- کدورت

مشخصه‌ای که در تعیین میزان رسوبات معلق حائز اهمیت است.

1- Bathymetry

omoorepeyman.ir

ز- دورسنجی

برای تخمین نرخ انتقال رسوب و نیز تخمین غیر مستقیم الگوهای جریان می‌تواند موثر باشد.

۱-۲-۱-۲- موج‌شکن

با ساخت موج‌شکن، حوضچه‌ای در دل آن ایجاد می‌شود که از موج در امان است و در نتیجه قایق‌ها می‌توانند در آن پهلو بگیرند. رانه‌گیرها[1] نیز سازه‌هایی هستند که از لحاظ ساختاری به موج‌شکن‌ها شباهت داشته اما عملکرد متفاوتی دارند. ازجمله تمهیدات مربوط به اندازه‌گیری برای این سازه‌ها عبارتند از:

الف- بازدید میدانی و غواصی

شناخت عمومی منطقه مورد مطالعه الزامی است.

ب- تهیه هیدروگرافی دقیق از منطقه

بررسی هیدروگرافی منطقه به منظور استفاده در شبیه‌سازی‌ها و محاسبه احجام لایروبی و مصالح مورد نیاز برای ساخت، لازم است.

ج- بررسی ژئوتکنیکی بستر دریا

به منظور مشخص کردن نوع بنیان سازه و میزان گستردگی آن، به بررسی ژئوتکنیکی بستر دریا نیاز است. نتیجه این بررسی، ارتباط مستقیم با میزان پایداری نوع موادی دارد که برای ساخت موج‌شکن استفاده می‌شود.

د- اندازه‌گیری امواج و پیش‌یابی و تعیین ارتفاع موج طرح

ارتفاع موجی که به موج‌شکن برخورد می‌کند، تعیین‌کننده اندازه و عملکرد موج‌شکن است؛ بنابراین به دست آوردن مقادیر واقعی موج مورد انتظار در منطقه از اهمّ اقدامات است. اندازه‌گیری امواج برای صحت‌سنجی و واسنجی مدل‌ها مورد نیاز است.

ه- نمونه‌برداری از رسوب بستر و انجام آزمایش‌های مرتبط با دانه‌بندی

تعیین مشخصات دانه‌بندی رسوبات در حوالی محل احداث بندر یا موج‌شکن مورد نیاز است.

1- Jetty

omoorepeyman.ir

و- اندازه‌گیری تراز آب

اندازه‌گیری تراز آب برای تعیین ترازهای طراحی مورد نیاز است.

ز- دورسنجی

برای تخمین نرخ انتقال رسوب و نیز تخمین غیر مستقیم الگوهای جریان می‌تواند موثر باشد.

۱-۲-۲- اندازه‌گیری‌های مورد نیاز برای طراحی سازه‌های فراساحلی و خطوط لوله دریایی

۱-۲-۲-۱- خطوط لوله زیردریایی

شاخص‌هایی همچون خصوصیات موج، جریان، هواشناسی، هیدروگرافی[۱] و چگونگی شکل و جنس بستر در تعیین مسیر خط لوله حائز اهمیت است به‌طوری‌که شرایط دریا بر روش نصب خط لوله، انتخاب شناور لوله‌گذار و زمان مناسب برای نصب تاثیرگذار است. به منظور شناسایی مکان‌های مناسب برای عبور خطوط لوله ثبت مشخصه‌های زیر الزامی است:

الف- بازدید میدانی و غواصی

برای شناخت عمومی منطقه مورد مطالعه لازم است.

ب- موج و جریان

تحلیل پایداری در کف برای اطمینان از پایداری خط لوله، زمانی که در معرض امواج، نیروهای جریان و دیگر بارهای داخلی و خارجی (مثل بارهای خمش در قسمت‌های خمیده خط لوله)، قرار می‌گیرد، انجام می‌شود. بار جریان معمولا در بسیاری از مناطق تعیین کننده شرایط طراحی می‌باشد و در نواحی نزدیک ساحل امواج نیز اهمیت می‌یابند.

ج- باد و پارامترهای هواشناسی

اطلاعات مربوط به باد به علت ارتباط نزدیک بین باد و جریان اغلب مورد نیاز است. برخی پارامترهای هواشناسی از جمله دما، رطوبت و بارش برای طراحی لوله در مناطق نزدیک ساحل کاربردی است.

د- دما و شوری

به منظور تعیین تغییر شکل های ناشی از تغییرات دما، تغییرات شار حرارتی انتقالی به/ از خط لوله و نیز واداشت‌های جریان ناشی از این دو کمیت اندازه‌گیری دما و شوری ممکن است مورد نیاز باشد.

۱- برای اطلاعات بیش‌تر از نحوه هیدروگرافی به دستورالعمل همسان نقشه‌برداری نشریه ۷-۱۹۹ مراجعه شود.

omoorepeyman.ir

هـ- تراز آب و نقشه کف دریا

تراز سطح آب به همراه داده‌های عمق‌سنجی، برای بسیاری از فعالیت‌های طراحی مانند محاسبه موج و جریان سیال در محل استقرار خط لوله لازم است. جاگذاری لوله‌ها تحت تاثیر ویژگی‌های خاک و پدیده‌هایی مثل آب شستگی، جابه‌جایی رسوب و دیگر ناپایداری‌های کف دریا می‌باشد. در بعضی بخش‌ها داده‌های عمق‌سنجی برای شناخت ناهمواری بستر می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

و- جنس و نرخ انتقال رسوب

ز- مقاومت خاک

ح- هدایت الکتریکی

خوردگی خارجی خط لوله در آب دریا یک فرآیند الکتروشیمیایی است. زمانی که یک جریان الکتریکی میان یک ناحیه آندی و یک ناحیه کاتدی جریان می‌یابد (که در آن آب دریا به عنوان یک الکترولیت عمل می‌کند) یک عنصر گالوالنیک ساخته می‌شود؛ بنابراین هدایت الکتریکی آب یکی از عوامل موثر در پیش‌بینی میزان خوردگی لوله خواهد بود.

ط- دورسنجی

برای تخمین غیر مستقیم الگوهای جریان و تعیین تغییرات دمای سطح آب می‌تواند موثر باشد.

۱-۲-۲-۲- سکوهای نفت و گاز

- بازدیدمیدانی و غواصی برای شناخت عمومی منطقه مورد مطالعه
- دمای متوسط سالیانه و دمای فصول مختلف
- موج
- نیم‌رخ جریان
- باد و پارامترهای هواشناسی
- عمق‌سنجی
- مقاومت خاک
- جنس رسوبات
- نیم‌رخ‌های عمقی دما و شوری
- دورسنجی برای تخمین غیر مستقیم الگوهای جریان و تعیین تغییرات دمای سطح آب می‌تواند موثر باشد.

omoorepeyman.ir

۱-۲-۳- اندازه‌گیری‌های مورد نیاز برای طراحی آبگیرهای دریایی

- بازدید میدانی و غواصی برای شناخت عمومی منطقه مورد مطالعه
- موج
- نیم‌رخ جریان
- باد و پارامترهای هواشناسی
- عمق‌سنجی
- مقاومت خاک
- جنس رسوبات بستر
- نیم‌رخ‌های عمقی دما و شوری بر روی پلیگون برای مطالعه پخش شوری و دما
- دورسنجی برای تخمین نرخ انتقال رسوب، تخمین غیر مستقیم الگوهای جریان و تعیین تغییرات دمای سطح آب می‌تواند موثر باشد.

۱-۲-۴- اندازه‌گیری‌های مورد نیاز برای فعالیت‌های لایروبی و استحصال زمین‌ساحلی

- بازدیدمیدانی و غواصی برای شناخت عمومی منطقه مورد مطالعه
- موج
- نیم‌رخ جریان
- باد
- عمق‌سنجی (پیش و پس از لایروبی)
- جنس رسوبات بستر
- میزان رسوبات معلق (در حین لایروبی)
- آلاینده‌های رسوب
- دورسنجی برای تخمین غیر مستقیم الگوهای جریان و بررسی اولیه حوزه تاثیر پلوم‌های رسوبی در آب می‌تواند موثر باشد.

۱-۲-۵- اندازه‌گیری‌های مورد نیاز برای فعالیت‌های شیلاتی و آبزی‌پروری

در زمینه شیلات (برای نمونه پرورش ماهی در قفس)، اندازه‌گیری مشخصه‌های فیزیکی از قبیل دما، شوری و جریان الزامی است. با توجه به این مشخصه‌ها امکان معرفی گونه‌های مناسب پرورش در محیط آبی فراهم می‌شود. همچنین اندازه‌گیری شاخص‌های هواشناسی، عمق، موج و بستر از عواملی هستند که با موقعیت قرارگیری یک قفس در منطقه ارتباط دارد که در ذیل به شرح آن‌ها پرداخته شده است:

omoorepeyman.ir

- بازدیدمیدانی و غواصی برای شناخت عمومی منطقه مورد مطالعه
- عمق‌سنجی
- جریان آب
- امواج

امواج از دو منظر طراحی سازه و بهره‌برداری از مزارع دریایی مد نظر قرار دارند.

- دما و شوری

اندازه‌گیری دما در حوضچه‌های پرورش ماهی به منظور نگه‌داشتن دما در شرایط مطلوب انجام می‌پذیرد. نوسانات بیش از حد دمای آب باعث تاثیر نامطلوب بر بدنه حوضچه، وارد شدن تنش به میگو و از بین رفتن جلبک‌ها می‌شود.

ماهی و دیگر ارگانیسم‌های آبزی، وسیله‌ای برای کنترل دمای بدن ندارند و دمای بدن آن‌ها با دمای محیط تغییر می‌کند. افزایش دما موجب افزایش سرعت سوخت‌وساز و مصرف مداوم اکسیژن می‌شود که به دنبال آن تولید آمونیاک و دی‌اکسید کربن در محیط افزایش می یابد. شوری نیز مقیاسی از مقدار مواد جامد محلول در آب است که معمولا با واحد قسمت در هزار بیان می‌شود. اصولا ارتباط شوری با آبزی‌پروری در مساله کنترل فشار اسمزی است زیرا شوری می‌تواند روی تعادل یونی جانداران آبزی اثرگذار باشد.

- باد و پارامترهای هواشناسی
- پارامترهای کیفی آب قبل از احداث و حین بهره‌برداری
- پارامترهای شیمیایی آب قبل از احداث و حین بهره‌برداری
- شناخت وضعیت موجودات کف زی قبل از احداث و حین بهره‌برداری
- اندازه‌گیری‌های فیزیکی، شیمیایی رسوبات
- دورسنجی برای تخمین غیر مستقیم الگوهای جریان، تعیین تغییرات دمای سطح آب و میزان کلروفیل می‌تواند موثر باشد. همچنین برای هشدار پدیده کشند قرمز می‌توان از دورسنجی بهره برد.

۱-۲-۶- اندازه‌گیری‌های مورد نیاز برای ارزیابی اثرات زیست‌محیطی

- بازدیدمیدانی و غواصی برای شناخت عمومی منطقه مورد مطالعه
- جریان آب
- امواج
- باد و پارامترهای هواشناسی
- پارامترهای کیفی آب
- پارامترهای شیمیایی آب
- شناخت وضعیت موجودات کف‌زی
- شناخت زیست‌بوم‌های منطقه

omoorepeyman.ir

فصل ۲

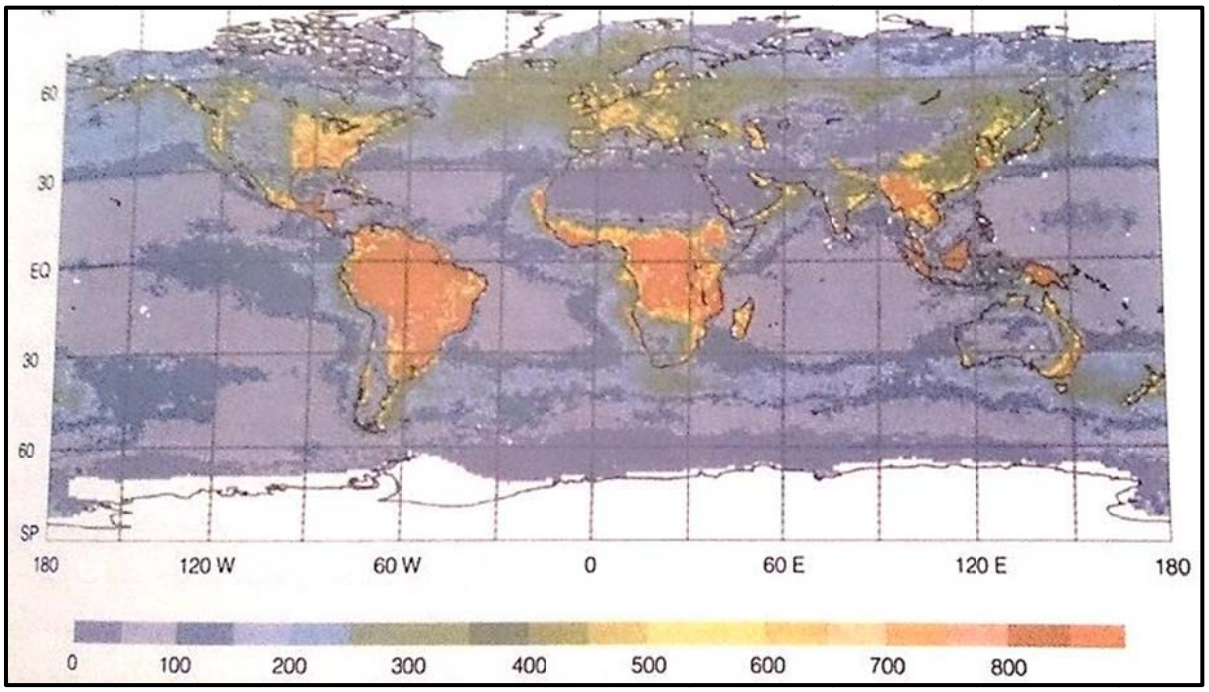
مواد مغذی

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

۲-۱- مقدمه

عامل اصلی محدودیت تولید اولیه در اقیانوس‌های جهان میزان نور مناسب برای فروغ‌آمایی[1] است (Platt et al. 1992). از طرف دیگر، اگر نور به عنوان تنها عامل محدودکننده تولید اولیه مطرح باشد، انتظار می‌رود که تولید از مناطق قطبی به سمت استوا و با افزایش میزان نور به صورت پیوسته افزایش یابد. بااین‌وجود مطالعاتی که توزیع جهانی تولید اولیه اقیانوس‌ها را نشان می‌دهد، گویای چنین پیوستاری از تولید در عرض‌های جغرافیایی مختلف نیست (Falkowski, 1998). به عنوان نمونه، بخش‌های بزرگی از آب‌های استوایی و نیمه استوایی نظیر دریای سارگاسو، اقیانوس آرام شمالی و هند، بسیار کم‌بار بوده و عملا در زمره کویرهای اقیانوسی[2] قرار می‌گیرند «شکل (۲-۱) نشان‌دهنده توزیع اولیه در زیست‌بوم‌های اقیانوسی و خشکی است».



شکل ۲-۱- توزیع تولید اولیه در زیست‌بوم‌های اقیانوسی و خشکی

در کنار نور، مقادیر بهینه[3] و متناسب عناصر غذایی، دیگر عامل محدودکننده اصلی، تولید اولیه در زیست‌بوم‌های آبی است (کربز، ۱۳۸۸). در سال ۱۹۵۸ ردفیلد، اقیانوس‌شناس، به این نکته اشاره داشت که نمونه‌های موجودات آب‌های آزاد اقیانوس همیشه نسبت اتمی $H_{180}C_{106}O_{45}N_{16}P$ را نشان می‌دهند (اسماعیلی ساری، ۱۳۷۸). در حقیقت، عناصر

1- Photosynthesis
2- Oceanic Deserts
3- Optimum

omoorepeyman.ir

مذکور که از آن‌ها به عنوان عناصر کلان[1] یاد می‌شود، آجرهای اصلی ترکیبات آلی بوده و مقادیر آن‌ها بـه میـزان بهینـه، برای سلامت عملکرد زیست‌بوم‌ها، حیاتی به شمار می‌آید (Botkin and Keller, 1992).

یک قاعده کلی چشمگیر در مورد بسیاری از بخش‌های اقیانوسی، تراکم ناچیز ازت و فسفر در آب‌های سـطحی اسـت که پلانکتون‌های گیاهی در آن زندگی می‌کنند (بخش روشن[2]). حال‌آنکـه تـراکم ایـن مـواد در آب‌هـای عمیـق (بخـش تاریک[3]) که نور مهیا برای فتوسنتز وجود ندارد، بسیار بیش‌تر است.

چرخه فسفر حالت گازی، شکل عمده‌ای نداشته و عنصر مزبور در هوا سپهر موجود نیست، لـذا کمبـود آن در دریاهـا بایستی محدودکننده بهره‌وری باشد. علی‌رغم این، کشف این نکته که کمبود ازت تولید اولیه بخش‌های بزرگی از دریاهـا را محدود کرده است، کاملا غیرمنتظره است. ازت در هوا سپهر فراوان بوده و سیانوباکترها[4] قابلیـت شکسـتن پیونـدهای مستحکم نیتروژن دواتمی و تثبیت[5] آن را به صورت قابل‌استفاده دارند (Falkowski, 1997). بااین‌وجود، بخش اعظم ازت دریایی به صورت دواتمی (N_2) محلول در آب است که به این صورت نمی‌تواند مورداستفاده اکثـر زیسـتمندان[6] دریـایی قرار گیرد. وجود ازت به صورت ترکیب نشده و دواتمی، محدودیت غذایی عمده‌ای برای تولید در دریاها است. درواقع، اگر ازت تثبیت‌شده در دریاها مقدار بهینه نداشته باشد، حتی در شرایط فراوانی سـایر عوامـل ضـروری تولیـد، بـازهم تولیـد محدود خواهد شد (Platt et al., 1992). به همین علت، اندازه‌گیری ازت و فسفر در محیط‌های دریـایی در حقیقـت گـام مهم و سرنوشت‌ساز برای درک سازوکارهای جاری در زیست‌بوم‌های دریایی است.

با توجه به اهمیت شایان این دو عنصر در پویایی زیست‌بوم‌های دریایی که به‌اختصار به آن‌هـا پرداختـه شـد، کسـب اطلاعات صحیح و دقیق درباره مقادیر و توزیع این عناصر در آب‌های ساحلی جایگاه ویژه‌ای دارد. باید یادآوری کـرد کـه غلظت ترکیبات ازت و فسفر شدیدا پویا است زیرا این مواد ممکن است توسط موجودات زنده بارها مصرف، ذخیره و یا از بدن آن‌ها دفع شود. ازاین‌رو اندازه‌گیری آن‌ها نیاز به‌دقت در نمونه‌برداری، نگهداری و سنجش نمونه‌ها دارد. در این زمینه باید به‌دقت از آلودگی محیطی و دخالت مواد زائد در تمام فرآیندهای سنجش جلوگیری شود (پیوست ۲).

1- Macro Elements
2- Photic Zone
3- Aphotic Zone
4- Cyanobacteria
5- Nitrogen Fixation
6- Biota

omoorepeyman.ir

۲-۲- سنجش مواد مغذی

۲-۲-۱- سنجش نیترات[1]

تعیین میزان نیترات بر پایه روش (Morris and Riley 1963) است که در سال ۱۹۶۸ توسط Strickland and Parson تعدیل شده است. در این روش، نیترات با استفاده از یک ستون که توسط کادمیم و مس فلزی (که بر روی براده‌های کادمیم قرارگرفته) پرشده است، به نیتریت احیا می‌شود. نیتریت تولیدشده با سولفانیلامید (Sulfanilamide) در محیط اسیدی وارد واکنش شده و ترکیب حاصل[2] با N-(1-Naphthyl)-ethylenediamines dihydrochloride کمپلکس رنگی نیتروژن‌داری را تشکیل می‌دهد. میزان جذب نور این کمپلکس نیتروژنی به روش اسپکتروفتومتری در طول موج ۵۴۳ نانومتر اندازه‌گیری و نتایج به میزان نیترات موجود در نمونه تعمیم داده می‌شود.

۲-۲-۱-۱- ابزار مورد نیاز

- اسپکتروفتومتر
- ظروف ارلن ۱۲۵ میلی‌لیتری
- استوانه‌های مدرج ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌لیتری
- فیلتر Gelman
- ستون‌های شیشه‌ای
- نمونه‌بردار نیسکین

۲-۲-۱-۲- معرف‌ها

تجهیزات آزمایشگاهی باید به‌خوبی توسط اسیدکلریدریک نرمال شسته و از ظروف شیشه‌ای و آب دیونیزه و نیز مواد باکیفیت استاندارد آزمایشگاهی[3] استفاده شود. در ادامه، محلول‌ها و مراحل مختلف لازم برای به دست آوردن داده‌های موثق به‌دقت آورده شده است.

1- Determination of Reactive Nitrate
2- Diazunium compound
3- High Purity Reagents

omoorepeyman.ir

الف- محلول آمونیوم کلرید غلیظ (NH_4Cl)

۱۲۵ گرم آمونیوم کلرید با درجه خلوص بالا[1] در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه[2] حل و در شیشه‌ها و یا ظروف پلاستیکی تمیز در دمای پایین نگهداری شود.

ب- محلول رقیق آمونیوم کلرید (NH_4Cl)

۵۰ میلی‌لیتر از محلول غلیظ آمونیوم کلرید توسط آب دیونیزه Milli-Q water به حجم ۲ لیتر رسانده شود، محلول حاصل باید در شیشه‌ها و یا ظروف پلاستیکی تمیز و در دمای پایین نگهداری شود.

ج- محلول سولفانیلامید[3]

در ابتدا ۵ گرم از سولفانیلامید در مخلوطی حاوی ۵۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ و ۳۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شود سپس حجم محلول حاصل با استفاده از آب دیونیزه به ۵۰۰ میلی‌لیتر رسانده می‌شود. این معرف از ماندگاری بالایی برخوردار است و در شیشه‌ها و ظروف پلاستیکی تمیز، در دمای پایین قابل نگهداری است.

د- محلول N-(1-Naphthyl)-ethylenediamines dihydrochloride

برای تهیه این محلول باید ۰/۵ گرم دی‌هیدروکلرید در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل و در ظروف تیره نگهداری شود، این محلول باید به‌طور ماهیانه و یا حتی در بازه کوتاه‌تر (در صورت قهوه‌ای شدن) متناوبا تهیه شود.

ه- محلول مس سولفات[4]

۲۰ گرم مس سولفات پنج هیدراته ($CuSO_4,5H_2O$) در یک لیتر آب دیونیزه حل شود تا محلول دو درصد وزنی/حجمی آن تهیه شود، محلول به‌دست‌آمده در دمای اتاق نیز پایدار است.

۲-۲-۱-۳- روش کار

۱- براده‌های کادمیم با خلوص بالاتر از ۹۹/۹ درصد از الک با چشمه ۲ میلی‌متر و ۰/۵ میلی‌متر عبور داده می‌شود.
۲- براده‌ها به دو بخش تقسیم می‌شود، براده‌های عبور کرده از الک ۰/۵ میلی‌متری و براده‌های باقی‌مانده بر روی الک که از براده‌های باقی‌مانده برای پر کردن ستون استفاده می‌شود (ذرات با اندازه ۰/۵ الی ۲ میلی‌متر).
۳- صد گرم از براده‌های کادمیم که از پیش با اسید شسته شده‌اند با ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول ۲ درصد وزنی/حجمی

1- Reagent Grade
2- Milli-Q water
3- Sulfanilamide
4- $CuSO_4$ Solution

omoorepeyman.ir

مس سولفات پنج هیدراته به‌خوبی هم زده‌می‌شود تا جایی که رنگ آبی ناپدید و ذرات مس که تقریبا کلوئیدی هستند، در بالای محلول جمع شود.

۴- ستون‌های شیشه‌ای به طول حداقل ۳۰ سانتی‌متر به‌خوبی شسته شود مطابق با روش (مطابق با روش گفته‌شده در پیوست ۲)

۵- ذرات مس از ظرف واکنش جمع‌آوری، به حالت گلوله درآمده و در انتهای ستون جایگذاری شود تا ته ستون مسدود و پایدار بماند.

۶- پنجاه گرم براده کادمیم وزن و درون هر ستون منتقل شود.

۷- پس از پر کردن، ستون توسط محلول رقیق آمونیوم کلرید بارگیری و شسته می‌شود تا برای ادامه فعالیت‌ها آماده باشد.

۲-۲-۱-۴- نکات قابل‌توجه

- میزان جریان بهینه برای ستون مزبور بین ۸ تا ۱۲ میلی‌لیتر بر دقیقه توصیه می‌شود.
- درصورتی‌که امکان استفاده از مس فراهم نباشد، ناگزیر از پشم شیشه استفاده خواهد شد.
- مواد به‌دست‌آمده از مرحله آماده‌سازی کادمیم- مس برای پر کردن دو عدد ستون احیا کافی است.
- درصورتی‌که جریان ستون بیش از ۱۲ میلی‌لیتر بر دقیقه باشد، با افزایش کادمیوم در ستون و یا استفاده از پشم شیشه بیش‌تر، سرعت عبور جریان کاهش داده شود. درصورتی‌که سرعت جریان از ۸ میلی‌لیتر بر دقیقه کم‌تر باشد، شل کردن پشم شیشه و یا گلوله‌های مسی توصیه می‌شود.

۲-۲-۱-۵- آنالیز نمونه‌ها

۱- پیش از شروع آنالیزها، نمونه‌هایی که منجمد شده است در دمای اتاق و در تاریکی قرار داده شود تا دما با دمای محیط منطبق شود.

۲- دمای بهینه نمونه‌ها برای آنالیز بین ۱۵ تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد است.

۳- پس از ذوب شدن نمونه‌ها، آنالیز آن‌ها باید به‌سرعت و ظرف ۱۲ ساعت انجام شود.

۴- ۲±۱۰۰ میلی‌لیتر آب دریا از بطری‌های حاوی نمونه‌ها توسط استوانه مدرج ۱۰۰ میلی‌لیتری برداشته و به ظرف ارلن منتقل شود.

۵- یک میلی‌لیتر محلول غلیظ آمونیوم کلرید به ۲±۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه که درون ظرف ارلن ۱۲۵ میلی‌لیتری ریخته شده است، اضافه و محتویات ارلن هم زده شود.

۶- پنج میلی‌لیتر از محتویات ارلن بر روی ستون کادمیم بارگیری و زمانی به منظور عبور کامل آن از ستون در نظر گرفته شود.

omoorepeyman.ir

۷- پس از عبور کامل این ۵ میلی‌لیتر از ستون، باقیِ نمونه بر روی ستون بارگیری و تقریبا از ۴۰ میلی‌لیتر محلول خروجی برای تمیز نمودن یک ارلن و یک استوانه مدرج ۵۰ میلی‌لیتری استفاده می‌شود.

۸- مقداری از نمونه اصلی که باقی‌مانده است (که کمی بیش از ۵۰ میلی‌لیتر است) در ستون بارگیری و توسط استوانه مدرج ۵۰ میلی‌لیتری که در زیرستون تعبیه‌شده است، جمع‌آوری و به ظرف ارلن منتقل می‌شود.

۹- یادداشت حجم نمونه جمع‌آوری‌شده در این مرحله الزامی است.

۱۰-در این مرحله باید بلافاصله ۱ میلی‌لیتر محلول سولفانیلامید به نمونه داخل ارلن اضافه و نمونه به مدت یک دقیقه هم زده شود.

۱۱-نمونه به بازه زمانی ۲ الی ۸ دقیقه نیازمند است تا واکنش‌های شیمیایی آن کامل گردد.

۱۲-یک میلی‌لیتر محلول N-(1-Naphthyl)-ethylenediamines dihydrochloride به نمونه اضافه و هم زده شود.

۱۳-در حدفاصل ۱۰ دقیقه تا ۲ ساعت بعد از اضافه کردن محلول N-(1-Naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride، نمونه به درون سلول[1]های ۱ سانتی‌متری دستگاه اسپکتروفتومتر منتقل و میزان جذب نور در طول موج ۵۴۳ نانومتر قرائت می‌شود.

۲-۲-۱-۶- نکات قابل‌توجه آنالیز نمونه

- اگر میزان جذب فراتر از ۱/۲۵ قرائت شود (غلظت نیترات بالا باشد)، بهتر است قرائت نمونه در سلول ۰/۵ سانتی‌متری انجام پذیرد. علاوه بر این می‌توان ۲۵ میلی‌لیتر از نمونه عبوری از ستون را با پیپت به ارلن دیگری ریخته و ۲۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه به آن اضافه کرد و مجددا نمونه حاصل را با سلول ۱ سانتی‌متری قرائت نمود. در این صورت، پس از پایان محاسبات لازم است غلظت به‌دست‌آمده دو برابر شود.
- اگر میزان جذب قرائت‌شده کم‌تر از ۰/۱ باشد (غلظت نیترات پایین باشد)، لازم است نمونه توسط سلول‌های ۱۰ سانتی‌متری (شکل ۲-۲) در دستگاه اسپکترومتر قرائت شود.

1- Cell

omoorepeyman.ir

شکل ۲-۲- سلول‌های ۱۰ سانتی‌متری اسپکتروفتومتر

۲-۲-۱-۷- تعیین معرف‌های شاهد[1]

توصیه می‌شود که برای تمام نمونه‌ها از نمونه‌های فاقد آنالیت استفاده شود. اهمیت این مساله مخصوصا در شرایطی که از سلول‌های ۱۰ سانتی‌متری استفاده می‌شود، بسیار بیش‌تر خواهد بود. میزان جذب شاهد با استفاده از آب دیونیزه به عنوان نمونه و مطابق با روشی که پیش‌تر در بخش ۲-۲-۱-۵ برای نمونه‌های حقیقی ذکر شد، قرائت می‌شود. به همین منظور ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه با ۱ میلی‌لیتر محلول غلیظ آمونیوم کلرید مخلوط و مراحل مانند آنچه قبلا با جزییات کامل در بخش ۲-۲-۱-۵ بیان شد، انجام می‌گیرد. شایان‌ذکر است که جذب قرائت‌شده نباید از ۰/۱ در سلول ۱۰ سانتی‌متری تجاوز نماید.

۲-۲-۱-۸- استانداردها

الف- تهیه آب دریای ساختگی

برای تهیه آب دریای ساختگی ۳۱۰ گرم سدیم کلراید، ۱۰۰ گرم منیزیم سولفات ۷ آبه ($MgSO_4, 7H_2O$) و ۰/۵ گرم بی‌کربنات سدیم ($NaHCO_3, H_2O$) در ۱۰ لیتر آب دیونیزه حل شود. تمام نمک‌ها باید دارای درجه خلوص آزمایشگاهی باشد.

1- Reagent Blank Determination

omoorepeyman.ir

ب- تهیه استاندارد پایه‌ی نیترات[1]

۱/۰۱ گرم پتاسیم نیترات با درجه خلوص آزمایشگاهی در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل و محلول تهیه می‌شود.

ج- محلول‌های استاندارد کاری نیترات[2]

۴ میلی‌لیتر از استاندارد پایه‌ی نیترات به ۲ لیتر آب دریای ساخته‌شده (بند الف)، اضافه شود (می‌توان از آب دریایی که میزان مواد مغذی پایینی داشته باشد، استفاده کرد).

محلول‌های استاندارد باید به صورت روزانه و در بطری‌های تاریک ساخته شود. به ازای هر ستون، سه عدد ارلن مایر انتخاب و ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول استاندارد در آن‌ها ریخته و مراحل ستون زنی و قرائت مطابق با توضیحات بخش ۲-۲-۱-۵ انجام شود (Es). به ازای هر ستون سه نمونه ۱۰۰ میلی‌لیتری از آب دریای ساختگی نیز آنالیز و قرائت شود (E_b).

۲-۲-۱-۹- محاسبات و بیان نتایج

شاخص استانداردسازی (F) با رابطه ۲-۱ قابل‌محاسبه است:

$$F = 20\mu mole\ kg^{-1} / E_s - E_b \qquad (۱-۲)$$

$20\ \mu mole\ Kg^{-1}$: غلظت استاندارد

E_s: میانگین جذب استانداردها برای هر ستون

E_b: میانگین جذب شاهدها برای هر ستون

غلظت نیترات با استفاده از رابطه ۲-۲ قابل‌محاسبه است.

$$\mu mole\ No_3 = (C_r \times F) - 0.95c \qquad (۲-۲)$$

C: غلظت نیتریت در نمونه

C_r: تفاضل جذب نمونه و شاهدهای مربوطه

۲-۲-۱-۱۰- نکات ضروری

- با تقسیم $\mu mole\ NO_3$ بر چگالی آب دریا در لحظه اندازه‌گیری می‌توان غلظت را برحسب $\mu mole\ NO_3Kg^{-1}$ ارائه داد.

1- Primary Nitrate Standard
2- Nitrate Woking Standard Solutions

omoorepeyman.ir

- برای اندازه‌گیری چگالی آب دریا کافی است که حجم مشخصی از آن را به‌دقت در استوانه مدرجی ریخته و وزن معادل آن به‌دقت یادداشت کنید. با تقسیم ساده جرم آب بر حجم معادل آن چگالی را محاسبه و در نتایج اعمال نمایید.
- ستون کادمیوم با تداوم استفاده تدریجا غیرفعال خواهد شد. معمولا هر ستون اگر با دقت تهیه‌شده باشد تا ۱۰۰ نمونه را پاسخگو خواهد بود.
- کادمیم موجود در ستون می‌تواند پس از خروج از ستون مجددا فعال و مورداستفاده قرار گیرد. به این منظور کافی است براده‌های حاصل از هر ۴ ستون توسط محلول ۵ درصد هیدروکلریک اسید (۲ بار، هر بار ۳۰۰ میلی‌لیتر) شسته و با حداقل ۳۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه آبکشی شود.
- مرحله آبکشی تا زمانی که pH آب حاصل از آبکشی به بیش از ۵ برسد ادامه خواهد داشت تا ستون بیش‌ازحد اسیدی نشود.
- کادمیم حاصل پس از خشک شدن می‌تواند مجددا و مطابق آنچه در بخش روش کار ۲-۲-۱-۳ آورده شده است آماده و در ستون پر شود.
- در شرایطی که وقفه‌ی زمانی میان آماده‌سازی ستون‌ها و معرفی نمونه به آن‌ها وجود داشته باشد، همه‌ی ستون‌ها باید به‌طور کامل درون محلول آمونیوم کلرید رقیق نگهداری شوند (به منظور حفظ کیفیت ستون‌ها).
- نیازی به شستشوی ستون برای هر نمونه نیست. با این حال، اگر تا بیش از یک ساعت از ستون استفاده نشود، شستشوی ستون با ۵۰ میلی‌لیتر محلول رقیق آمونیوم کلرید قبل از استفاده، توصیه می‌شود.
- سلول‌های اسپکتروفتومتر باید ازنظر تمیز بودن کنترل و در فواصل زمانی مشخص شستشو شود.
- حد تشخیص این روش در برآورد میزان نیتروژن نیتراتی تقریبا ۰/۰۵ میکروگرم بر لیتر در سلول‌های ۱۰ سانتی‌متری است.

۲-۲-۲- سنجش نیتریت (NO_2)

نیتریت همانند نیترات، منبع نیتروژن برای گیاهان آبزی و فیتوپلانکتون‌ها است، اما در مقایسه با نیترات، از سمیت بیش تری برای ماهیان، حیوانات و انسان‌ها برخوردار است. سطوح نیتریت در آب‌های طبیعی معمولا پایین است. در حقیقت فعالیت‌های باکتریایی این ترکیب حد واسط را در شرایط اکسیدی به نیترات و در شرایط احیا به دیگرگونه‌های آن تبدیل می‌کند. از آنجا که نیتریت معمولا در آب‌های سطحی به نیترات تبدیل می‌شود، مقادیر نیترات به‌دست‌آمده در این موارد به مجموع غلظت‌های نیتریت و نیترات اشاره دارد.

omoorepeyman.ir

۲-۲-۲-۱- کلیات شیمیایی روش سنجش نیتریت[1]

نیتریت موجود در آب دریا با سولفانیلامید (Sulfanilamide) در یک محیط اسیدی واکنش داده و تولید کمپلکس دی‌آزو[2] می‌کند. کمپلکس مزبور (Diazunium compound) با N-(1-Naphthyl)-ethylenediamines dihydrochloride کمپلکس رنگی قوی نیتروژن‌داری را تشکیل می‌دهد که میزان جذب نور آن به روش اسپکتروفتومتری در طول موج ۵۴۳ نانومتر و در سلول ۱۰ سانتی‌متری قابل اندازه‌گیری است.

۲-۲-۲-۲- ابزار مورد نیاز

- اسپکتروفتومتر
- ظروف ارلن مایر ۱۲۵ میلی‌لیتری
- استوانه‌های مدرج ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌لیتری
- فیلتر Gelman
- پیپت

۲-۲-۲-۳- معرف‌های ویژه[3]

الف- محلول سولفانیلامید[4]

۵ گرم از سولفانیلامید در مخلوطی حاوی ۵۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ و ۳۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شود. سپس حجم محلول حاصل با استفاده از آب دیونیزه به ۵۰۰ میلی‌لیتر رسانده و محلول حاصل در شیشه‌ها و یا ظروف پلاستیکی تمیز در دمای پایین نگهداری شود. معرف حاصل از ماندگاری بالایی برخوردار است.

ب- محلول N-(1-Naphthyl)-ethylenediamines dihydrochloride

برای تهیه این محلول ۰/۵ گرم دی‌هیدروکلرید در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل می‌شود. محلول حاصل باید در ظروف تیره نگهداری و به‌طور ماهیانه و یا حتی زودتر از آن استفاده شود. شایان‌ذکر است در صورت قهوه‌ای شدن مجددا محلول باید تهیه شود.

1- Determination of Reactive Nitrite
2- Diazo
3- Special Reagents
4- Sulfanilamide

omoorepeyman.ir

۲-۲-۲-۴- روش کار

۱- استوانه‌های ۵۰ میلی‌لیتری و ارلن‌هایی (پیش از آزمایش به‌خوبی شسته شده‌اند) که در اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی به کار می‌رود، باید حداقل دو بار توسط مقداری از خود نمونه آبکشی و خشک شود.

۲- پنجاه میلی‌لیتر از نمونه‌ای که از فیلتر سرسرنگی (پیوست ۱) عبور داده شده است، داخل ارلن انتقال داده شود.

۳- نمونه‌ها در روشنایی معمولی و نیز در دمای اتاق پایداری خود را حفظ می‌کنند. با این وجود، آنالیزهای آزمایشگاهی نباید بیش از ۵ الی ۱۰ ساعت طول بکشد. درصورتی‌که تاخیر بیش‌تر اجتناب‌ناپذیر باشد، لازم است نمونه‌ها منجمد شود (نگهداری درازمدت توصیه نمی‌شود).

۴- یک میلی‌لیتر محلول رقیق سولفانیلامید به ۵۰ میلی‌لیتر نمونه، داخل ارلن ۱۲۵ میلی‌لیتری اضافه و نمونه هم زده شود، یک بازه ۲ تا ۸ دقیقه در نظر گرفته شود تا واکنش شیمیایی آن کامل شود.

۵- یک میلی‌لیتر محلول N-(1-Naphthyl)-ethylenediamines dihydrochloride به نمونه اضافه و هم زده شود.

۶- در حدفاصل ۱۰ دقیقه تا ۲ ساعت بعد از اضافه کردن محلول N-(1-Naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride نمونه به درون سلول‌های ۱ سانتی‌متری دستگاه اسپکتروفتومتر منتقل و میزان جذب نور در طول موج ۵۴۳ نانومتر قرائت و ثبت شود. نمونه‌هایی با میزان جذب کم‌تر از ۰/۱ باید به سلول‌های ۱۰ سانتی‌متری منتقل و قرائت شود.

۲-۲-۲-۵- معرف شاهد

توصیه می‌شود برای هر گروه از نمونه‌ها از معرف شاهد استفاده شود. اهمیت این مساله مخصوصا در شرایطی که از سلول‌های ۱۰ سانتی‌متری استفاده می‌شود، بسیار بیش‌تر است. میزان جذب این شاهدها با استفاده از آب دیونیزه به عنوان نمونه و مطابق با روشی که پیش‌تر در بخش ۲-۲-۱-۴ برای نمونه‌های حقیقی ذکرشده است، قرائت خواهد شد. به همین منظور ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه با ۱ میلی‌لیتر محلول غلیظ آمونیوم کلرید مخلوط و مراحل مانند آنچه قبلا با جزییات بیان شد (بخش ۲-۲-۱-۴)، انجام خواهد گرفت (با تکرار). شایان‌ذکر است که جذب به‌دست‌آمده برای نمونه‌های شاهد نباید از ۰/۰۳ تجاوز نماید.

۲-۲-۲-۶- استانداردها

الف- تهیه استاندارد پایه نیتریت

۰/۳۴۵ گرم سدیم نیتریت خشک (با درجه آنالیزی) در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شود. به محلول حاصل یک میلی‌لیتر کلروفرم اضافه و در بطری تیره‌رنگی در دمای پایین نگهداری شود. در این شرایط ماندگاری این محلول استاندارد بین ۱ الی ۲ ماه است.

omoorepeyman.ir

ب- تهیه استاندارد کاری نیتریت

۱۰ میلی‌لیتر از استاندارد پایه نیترات به ۱ لیتر آب دریای ساخته‌شده، اضافه شود (می‌توان از آب دریایی که میزان مواد مغذی پایینی داشته باشد، استفاده کرد). این استانداردها باید به صورت روزانه ساخته و در بطری‌های تاریک نگهداری شود.

ج- تهیه محلول‌های استاندارد نیتریت

۱- دو میلی‌لیتر از محلول استاندارد کاری نیتریت توسط پیپت برداشته شود.

۲- حجم مزبور به استوانه مدرج ۵۰ میلی‌لیتری اضافه و توسط آب دریای ساختگی به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده می‌شود.

۳- به صورت جداگانه باید تعداد ۴ محلول استاندارد به همین روش تهیه نمود.

۴- پنجاه میلی‌لیتر آب دریای ساختگی نیز در دو ظرف دیگر به عنوان شاهد نیاز است.

۵- تمامی استانداردها و شاهدها به روشی که در نکات قابل‌توجه آنالیز نمونه‌ها شرح داده شد، قرائت شود.

۲-۲-۲-۷- محاسبات و بیان نتایج

شاخص استانداردسازی (F) با رابطه ۲-۳ قابل‌محاسبه است:

$$F = 2.00 / E_s - E_b \qquad (۳-۲)$$

E_s: میانگین جذب استانداردها

E_b: میانگین جذب شاهدها

غلظت نیترات با استفاده از رابطه ۲-۴ زیر قابل‌محاسبه است:

$$\mu mole\ No_2^- = (C_r \times F) \qquad (۴-۲)$$

C_r: تفاضل جذب نمونه و شاهدهای مربوطه

۲-۲-۲-۸- نکات ضروری

- درجه حرارت مطلوب برای آنالیزها ۱۵ الی ۲۵ درجه سانتی‌گراد است.
- حجم نمونه‌ها باید بین ۴۵ الی ۵۵ میلی‌لیتر باشد.
- ۱۰ دقیقه برای کامل شدن واکنش و ظهور کمپلکس رنگی لازم است. رنگ ایجادشده حداقل برای ۲ ساعت پایدار است ولی پس‌ازآن به‌تدریج رنگ محو می‌شود، به همین علت اندازه‌گیری باید سریع انجام شود.
- حد تشخیص این روش در برآورد میزان نیتروژن نیتریتی تقریبا ۰/۰۱ میکرو مول بر لیتر و حد بیشینه آن ۲/۵ میکرو مول بر لیتر برای سلول‌های ۱۰ سانتی‌متری است.

omoorepeyman.ir

- با تقسیم $\mu mole\ NO_2^-$ بر چگالی آب دریا در لحظه اندازه‌گیری غلظت برحسب $\mu mole\ NO_2\ Kg^{-1}$ ارائه می‌شود.

۲-۲-۳- تعیین میزان آمونیاک

۲-۲-۳-۱- شمای کلی روش

نمونه آب دریا در یک محیط بازی حاوی سیترات[1] با سدیم هیپوکلریت و فنل در حضور سدیم نیتروپروساید (کاتالیزور) وارد واکنش می‌شود. میزان جذب ایندوفنل آبی‌رنگ که توسط آمونیاک حاصل‌شده است، با سلول ۱۰ سانتی‌متری اندازه‌گیری می‌شود. حد تشخیص این روش تقریبا معادل $0.1\,\mu g - at / L$ است.

۲-۲-۳-۲- ابزار مورد نیاز

- ظرف ارلن ۱۲۵ میلی‌لیتری که به‌خوبی شسته شده است.
- پیپت
- استوانه مدرج
- پوش‌برگ[2]
- سلول‌های ۱۰ سانتی‌متری و اسپکتروفتومتر

۲-۲-۳-۳- نکات ضروری

- نگهداری موقت نمونه‌های آب دریا در ظروف شیشه‌ای و یا پلی‌اتیلنی مانعی ندارد. مدت‌زمان انجام آنالیزها درهرصورت نباید از ۱ الی ۲ ساعت تجاوز نماید.
- اگر زمان انجام آنالیزها به تاخیر بیافتد، نمونه‌ها باید منجمد شود. باید در نظر داشت که در این شرایط از دست رفتن میزان آمونیاک پس از چند روز معنادار خواهد بود. از این‌رو آزمایش‌های مرتبط باید به‌سرعت انجام شود.

1- Citrate
2- Aluminium Foil

omoorepeyman.ir

۲-۲-۳-۴- معرف‌های ویژه[1]

۲-۲-۳-٤-۱- آب دیونیزه

الف- محلول فنل

به منظور تهیه این محلول ۲۰ گرم پودر فنل با درجه آزمایشگاهی[2] با ۲۰۰ میلی‌لیتر اتیلیک الکل ۹۵ درصد حجمی/حجمی در داخل ظرف ارلن مخلوط شود.

ب- محلول سدیم هیپوکلریت

محلولی از سدیم هیپوکلریت تجاری که حدودا ۱/۵ نرمال باشد.

ج- محلول سدیم نیتروپروساید[3]

۱ گرم سدیم نیتروپروساید $Na_2Fe(CN)_5NO,2H_2O$ در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شود. محلول حاصله به مدت یک ماه در بطری کهربایی قابل نگهداری است.

د- معرف بازی[4]

محلول بازی از انحلال ۱۰۰ گرم سدیم سیترات و ۵ گرم سدیم هیدروکسید (با درجه خلوص بالا) در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حاصل می‌شود.

ه- محلول اکسنده[5]

محلول اکسنده متشکل از ۱۰۰ میلی‌لیتر معرف بازی و ۲۵ میلی‌لیتر محلول سدیم هیپوکلریت مخلوط شده باهم است. این محلول باید برای استفاده به صورت روزانه آماده شود.

۲-۲-۳-۵- آنالیز آزمایشگاهی

۱- پنجاه میلی‌لیتر نمونه توسط استوانه مدرج ۵۰ میلی‌لیتری به ظرف ارلن ۱۲۵ میلی‌لیتری منتقل شود.

1- Special Reagents
2- Reagent Grade
3- Sodium Nitroprusside Solution
4- Alkaline Reagent
5- Oxidizing Solution

omoorepeyman.ir

۲- با استفاده از پیپت، ۲ میلی‌لیتر محلول فنل به ظرف ارلن اضافه و ظرف تکان داده شود.

۳- دو میلی‌لیتر از محلول سدیم نیتروپروساید و ۵ میلی‌لیتر محلول اکسنده با پیپت به ظرف نمونه اضافه و هر بار ظرف به‌خوبی تکان داده شود.

۴- ظرف نمونه به مدت ۱ ساعت در دمای ۲۰ الی ۲۷ درجه سانتی‌گراد به حال خود رها شود. در این مرحله درب ظرف باید توسط پوش‌برگ به‌خوبی پوشیده شود تا نمونه توسط آمونیاک موجود در هوا آلوده نگردد.

۵- پس از سپری شدن زمان مشخص‌شده، میزان جذب نمونه در طول موج ۶۴۰ نانومتر توسط اسپکتروفتومتر در سلول ۱۰ سانتی‌متری قرائت شود.

۶- مقدار جذب قرائت‌شده نمونه توسط میزان جذب نمونه شاهد تصحیح و مقدار نیتروژن آمونیاکی از رابطه ۲-۴ محاسبه شود:

$$\mu gatN / liter = F \times E \qquad (۴-۲)$$

E: میزان جذب تصحیح‌شده

F: شاخص اصلاحی

۲-۲-۳-۶- نکات ضروری

- در هنگام اضافه کردن سدیم هیپوکلریت باید دقت شود که pH نمونه در بازه ۹/۸ و pH مربوط به آب دیونیزه ۱۰/۴ باشد.
- واکنش موردنظر به یک ساعت زمان نیاز داشته و رنگ آبی به‌دست‌آمده تا ۲۴ ساعت پایدار است.

۲-۲-۳-۷- تعیین شاهد

مراحل انجام آنالیز برای نمونه‌هایی از آب دیونیزه به همان روشی که نمونه‌های واقعی آنالیز می‌شود انجام می‌پذیرد (بخش ۲-۲-۳-۵). شایان‌ذکر است، در این حالت میزان جذب در سلول ۱۰ سانتی‌متری نباید بیش از ۰/۰۷۵ قرائت شود.

۲-۲-۳-۸- کالیبراسیون[1]

الف- محلول استاندارد آمونیاک

۰/۱ گرم سولفات آمونیوم در یک لیتر آب دیونیزه حل و ۱ میلی‌لیتر کلروفرم به آن اضافه و به صورت دربسته و دور از نور نگهداری می‌شود. در این حالت رابطه ۲-۵ برقرار است.

1- Calibration

omoorepeyman.ir

$1ml \sim 1.5\mu g\text{-}atN$ (۵-۲)

۱ میلی‌لیتر از محلول فوق را به ظرف ارلن ۵۰۰ میلی‌لیتری منتقل و تا خط نشانه با آب دریا پر شود. محلول حاضر معادل $3.0\ \mu g - at\ N$ است.

ب- روش کار

- پنجاه میلی‌لیتر محلول رقیق آمونیاک به هرکدام از ۴ ظرف ارلن ۱۲۵ میلی‌لیتری منتقل شود.
- دو نمونه شاهد بدون آمونیاک آماده شود.
- اندازه‌گیری محلول‌های استاندارد و شاهد (به روشی که پیش‌تر گفته شد) انجام و شاخص F مطابق رابطه ۲-۶ محاسبه شود.

$F = 3 / E_s - E_b$ (۶-۲)

E_s: میانگین میزان جذب استانداردها

E_b: میانگین میزان جذب شاهدها

۲-۲-۴- سنجش فسفر

۲-۲-۴-۱- مقدمه‌ای بر اشکال مختلف فسفر در آب دریا

پیش از پرداختن به مباحث مرتبط با سنجش فسفر در آب دریا، لازم است نگاهی اجمالی به شکل‌های مختلف آن و نیز اهمیت آن در زیست‌بوم‌های دریایی شود. در حالت کلی ۸ شکل از فسفر ممکن است در آب‌های دریایی وجود داشته باشد. در هنگام سنجش‌ها، آنچه باعث تمایز این اشکال ۸ گانه از یکدیگر می‌شود، واکنش‌پذیری آن‌ها با مولیبدات، تفاوت در میزان آبکافتی[1] و اندازه ذرات است. پرکلریک اسید قادر است تمام اشکال فسفر را به فسفر معدنی تبدیل و به ارتوفسفات[2] که گونه اصلی فعال زیستی آن است، تبدیل نماید. اشعه‌ی ماوراءبنفش نیز با القای اکسیداسیون نوری می‌تواند تمام پیوندهای فسفر آلی را بشکند و این در حالی است که اشکال پلی فسفات دست‌نخورده باقی خواهد ماند.

در میان این اشکال، ۲ نوعِ ارتو فسفات (فسفر معدنی و محلول) و فسفر آلی محلول از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است و مجموع غلظت آن‌ها به عنوان میزان فسفر محلول و فعال در آب دریا شناخته می‌شود. بر همین اساس داشتن اطلاعات کمی درباره میزان فسفر فعال در درک شرایط و نیازهای زیست‌بوم دریا بسیار مفید است.

1- Hydrolysis
2- Orthophosphate

omoorepeyman.ir

۲-۲-۴-۲- تعیین فسفر فعال[1]

الف- کلیات شیمیایی روش

تمام روش‌های به کار گرفته‌شده برای سنجش فسفر بر پایه واکنش شیمیایی آن با مولیبدات، تشکیل کمپلکس فسفومولیبدات و در مرحله بعدی احیای کمپلکس مزبور به ترکیبی به رنگ آبی غلیظ است. روش هایی که از کلرید قلع به عنوان عامل احیاکننده استفاده می‌کنند، به علت حساسیت بالا و کاهش مزاحمت‌ها (ازجمله مزاحمت آرسنیک) از اولویت بیش‌تری برخوردار هستند. به همین منظور نمونه‌های آب دریا با مجموعه‌ای از معرف‌ها (مولیبدیک اسید، اسکوربیک اسید و قلع (Sn^{3+}) وارد واکنش شده و اسید حاصل به ماده آبی‌رنگی احیا خواهد شد. در نهایت، جذب این محلول آبی‌رنگ برای طول موج ۸۸۵ نانومتر قرائت می‌شود.

۲-۲-۴-۳- ابزار مورد نیاز

- بطری‌های ۱۳۰ میلی‌لیتری پلی‌اتیلنی که حجم ۲±۱۰۰ میلی‌لیتر در آن نشانه‌گذاری شده است.
- ظروف ارلن مایر
- استوانه مدرج ۱۵۰ میلی‌لیتری
- بطری نمونه‌بردار آب نیسکین یا ون‌درن

۲-۲-۴-۴- روش نمونه‌برداری

۱- بطری‌های شیشه‌ای و یا پلی‌اتیلنی مورداستفاده باید به‌خوبی (مطابق با راهنمایی که پیش‌تر به آن اشاره شد) شسته شود.

۲- در هنگام شستشو به‌هیچ‌عنوان از شوینده‌های فسفری استفاده نشود.

۳- پیش از نمونه‌برداری، بطری‌ها دو بار در همان محل با آب دریا پر و خالی شود.

۴- کل حجم بطری‌ها از آب دریا پر و درب آن‌ها محکم بسته شود.

۵- بطری‌ها بلافاصله به یخدان و یا انبار کشتی انتقال داده و در دمای پایین و به‌دوراز نور قرار داده شود.

۲-۲-۴-۵- نکات ضروری

- بهترین زمان انجام آنالیزهای آزمایشگاهی ۱ الی ۲ ساعت پس از نمونه‌برداری است.

1- Determination of Reactive Phosphorus

omoorepeyman.ir

- در مواردی که شروع آزمایش‌ها بیش از یک ساعت طول بکشد، لازم است نمونه‌ها در دمای صفر درجه و یا کم‌تر نگهداری شود.
- تا زمان شروع آنالیزها نباید دمای نمونه‌ها به دمای اتاق برسد.
- به منظور نگهداری نمونه‌ها برای مدت‌زمان چند ماه، لازم است تا دمای نمونه‌ها ظرف ۳۰ دقیقه توسط حمام گلیکول ۴۰ درصد به ۲۰- درجه سانتی‌گراد برسد. در این صورت باید کمی از فضای بطری خالی باشد.
- کم‌ترین مقدار فسفات که در این روش با قطعیت قابل اندازه‌گیری است، در محدوده ۰/۰۳ میکروگرم اتم فسفر بر لیتر است.

۲-۲-۴-۶- معرف‌های ویژه[1]

الف- محلول آمونیوم مولیبدات[2]

۱۵ گرم پودر آمونیوم پارامولیبدات باکیفیت آزمایشگاهی $((NH_4)6Mo_7O_{24},4H_2O)$ در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل و در بطری‌های پلاستیکی به‌دوراز نور نگهداری شود. معرف حاصل از ماندگاری بالایی برخوردار است.

ب- محلول سولفوریک اسید[3]

به منظور تهیه محلول سولفوریک اسید ۱۴۰ میلی‌لیتر از سولفوریک اسید غلیظ با درجه خلوص آزمایشگاهی بر روی ۹۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه ریخته سپس محلول حاصل پس از خنک شدن، به ظروف شیشه‌ای منتقل می‌شود.

ج- محلول اسکوربیک اسید[4]

برای تهیه این محلول باید ۲۷ گرم اسکوربیک اسید باکیفیت آنالیزی در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شود.

در ارتباط با محلول اسکوربیک اسید موارد ذیل باید رعایت شود.

- محلول حاصله به صورت یخزده در بطری‌های پلاستیکی و در یخزن[5] نگهداری شود.
- در هنگام استفاده، محلول در دمای اتاق و به‌دوراز نور گذاشته تا ذوب شود.
- پس از استفاده لازم است محلول مجددا منجمد و به یخزن منتقل شود.
- محلول اسکوربیک اسید نباید بیش از یک هفته در دمای اتاق رها شود.

1- Special Reagents
2- Ammonium Molybdate Solution
3- Sulphoric Acid Solution
4- Ascorbic Acid Solution
5- Freezer

omoorepeyman.ir

د- محلول Potassium Antimonyl-Tartrate

۰/۳۴ گرم از Potassium Antimonyl-Tartrate با درجه خلوص آزمایشگاهی در ۲۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شود. برای انحلال لازم است مخلوط کردن همراه با حرارت باشد، همچنین بهتر است محلول حاصل به ظروف شیشه‌ای منتقل و در دمای پایین و در تاریکی نگهداری شود.

۲-۲-۴-۷- معرف‌های مخلوط

به منظور تهیه معرف‌های مخلوط باید ۱۰۰ میلی‌لیتر آمونیوم مولیبدات، ۲۵۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید، ۱۰۰ میلی‌لیتر اسکوربیک اسید و ۵۰ میلی‌لیتر Potassium Antimonyl-Tartrate Solution را در فلاسک ارلن ۱ لیتری مخلوط کرد. این معرف صرفا برای استفاده در همان لحظه تهیه و پس از ۶ ساعت باید دور ریخته شود. حجم مورداشاره تقریبا برای اندازه‌گیری ۵۰ نمونه کافی است.

۲-۲-۴-۸- روش آزمایشگاهی

نمونه‌ها تا دمای ۱۵ الی ۳۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شوند و میزان جذب آن‌ها توسط دستگاه به منظور تصحیح کدورت قرائت می‌شود.

۱- صد میلی‌لیتر از نمونه داخل فلاسک ارلن ریخته شود.

۲- ۱۰±۰/۵ میلی‌لیتر معرف مخلوط به‌یک‌باره توسط استوانه مدرج به ارلن افزوده و هم زده شود.

۳- بعد از ۵ دقیقه و ترجیحا در ۲ تا ۳ ساعت اول جذب، نمونه‌های آماده‌شده و نیز آب دیونیزه در طول موج ۸۸۵ نانومتر توسط سلول ۱۰ سانتی‌متری قرائت شود.

۴- بعد از قرائت هر نمونه و شاهد لازم است سلول‌ها آبکشی شود.

۵- میزان جذب خوانده‌شده توسط نمونه‌ها با استفاده از مقادیر جذبی کدورت و شاهد تصحیح شود.

۶- مقدار فسفر بر مبنای میکروگرم اتم فسفر بر لیتر مطابق رابطه ۲-۷ ارائه می‌شود:

$$\mu g\text{-}atP / L = \text{corrected extinction} \times F \qquad (۷-۲)$$

$$F(1cm) = 100 / E_s_E_b \qquad (۸-۲)$$

F در رابطه ۲-۷ به‌وسیله رابطه ۲-۸ قابل‌محاسبه است.

الف- نکات ضروری

قرائت میزان کدورت برای هر نمونه الزامی نیست. درصورتی‌که نمونه کدورت جذبی بیش از ۰/۰۵ را نشان دهد، لازم است تا نمونه‌های آب از فیلتر کاغذ Gelman عبور داده شود.

omoorepeyman.ir

۲-۲-۴-۹- تعیین معرف شاهد[1]

به همان روشی که پیش‌تر اشاره شد (بخش ۲-۲-۴-۸)، از آب دیونیزه به عنوان نمونه حقیقی آب دریا استفاده و جذب متناظر آن قرائت شود. جذب به‌دست‌آمده نباید از ۰/۰۲ فراتر رود، در غیر این صورت از نمونه آب با خلوص بیش‌تر استفاده شود. همچنین معرف شاهد برای هر گروه از نمونه‌ها و یا به صورت هفتگی محاسبه شود.

۲-۲-۴-۱۰- کالیبراسیون

الف- محلول استاندارد فسفات

۱- ۰/۸۱۶ گرم Anhydrous Potassium Dihydrogen Phosphate, KH_2PO_4 به درون ظرف شیشه‌ای یک لیتری ریخته شود.

۲- محلول قبلی توسط آب دیونیزه به حجم ۱ لیتر برسد.

۳- یک میلی‌لیتر کلروفرم به استاندارد حاصل افزوده شود.

۴- تمام استاندارد به بطری شیشه‌ای تیره منتقل و در یخچال نگهداری شود، در این حالت $1\ ml \sim 6.0\ \mu g - at\ P$ است.

۵- در این مرحله ۱۰ میلی‌لیتر از محلول استاندارد فوق با آب دیونیزه به حجم ۱ لیتر رسانده و در یک ظرف تیره و با افزودن یک قطره کلروفرم نگهداری شود. این محلول هر ۱۰ روز یک‌بار مجددا باید تهیه شود.

۶- برای کالیبراسیون لازم است تعداد ۴ استاندارد که هرکدام حاوی ۵ میلی‌لیتر از محلول قبلی است، داخل فلاسک ارلن ریخته (معادل با ۳ میکروگرم اتم فسفر بر لیتر) و به‌وسیله استوانه مدرج حجم هر یک از محلول‌های ۵ میلی‌لیتری توسط آب دیونیزه به ۱۰۰ میلی‌لیتر برسد.

۷- بطری دیگری نیز توسط آب دیونیزه دقیقا به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر به عنوان محلول شاهد پر شود.

میزان جذب طول موج ۸۸۵ نانومتر در این استانداردها دقیقا مطابق با روش اندازه‌گیری که پیش‌تر اشاره شد، قرائت و برای محاسبه ضریب F از رابطه ۲-۹ استفاده شود.

$$F = 3 / E_s - E_b \qquad (۹-۲)$$

E_s: میانگین جذب برای ۴ استاندارد

E_b: میانگین جذب ۲ نمونه شاهد

مقدار F در حالت بهینه باید در حدود ۵ باشد.

1- Reagent Blank

omoorepeyman.ir

۲-۲-۵- سنجش سیلیکات فعال

در کنار نیتروژن و فسفر که غالبا از آن‌ها به عنوان عناصر محدودکننده اصلی یاد می‌شود، امکان محدودیت تولید اولیه توسط عناصر دیگر نیز با توجه به اصل بهینه Blackmann محتمل است. رشد و تولیدمثل دیاتومه‌ها در آب‌هایی که مقادیر سیلیسم آن‌ها پایین باشد، مختل می‌شود چراکه سیلیسیم بخش اصلی سازنده پوسته سیلیسی آن‌ها است. ورود سیلیسیم به محیط‌های دریایی از طریق فرسایش و هوازدگی سنگ‌ها و صخره‌های حاوی کوارتز انجام می‌پذیرد و رابطه تنگاتنگی با گردش کربن (چرخه کربن‌سیلیکات) در زیست‌بوم دارد. سیلیسیم در آب به شکل سیلیسیک اسید محلول درآمده و مورداستفاده تولیدکنندگان اولیه زیست‌بوم (دیاتومه‌ها) قرار می‌گیرد.

۲-۲-۵-۱- کلیات شیمیایی روش

اندازه‌گیری سیلیکات در آب دریا بر پایه تولید کمپلکس زردرنگ سیلیکومولیبدات[1] است. روش‌هایی که بر پایه اندازه‌گیری جذب این ماده زردرنگ استوار شده است در مقایسه با روشی که در ابتدا به احیای این کمپلکس و سپس اندازه‌گیری جذب ماده غلیظ آبی‌رنگ حاصل می‌پردازد، از حساسیت کم‌تری برخوردار است. لذا در ادامه، روش اخیر توضیح داده می‌شود. قبل از هر چیز باید توجه داشت که تمام اشکال سیلیکات محلول در واکنش تولید سیلیکومولیبدات شرکت نمی‌کنند. سیلیسیک اسید ورودی به دریا به‌راحتی در pH آب پلیمره شده و تنها پلیمرهای راست زنجیری که طول کوتاهی داشته باشد، با سرعت قابل‌قبول وارد واکنش با مولیبدات و تولید کمپلکس می‌شود. احتمالا حتی پلیمرهایی که شامل سه یا چهار واحد سیلیسیک اسید باشد نیز در روشی که در ادامه به آن اشاره می‌شود، وارد واکنش نمی‌شود. بااین‌حال، مقادیر به‌دست‌آمده از این روش که به سیلیکات فعال مشهور است، برای بررسی مقادیر در دسترس زیستی سیلیس کفایت دارد. پس از واکنش آب دریا با مولیبدات، علاوه بر کمپلکس سیلیکومولیبدات، کمپلکس‌های فسفومولیبدات و آرسنومولیبدات نیز تولید می‌شود، در مرحله بعدی، محلول احیایی شامل متول[2] و اگزالیک اسید[3] و یا اسکوربیک اسید به نمونه‌ها افزوده خواهد شد. در این مرحله سیلیکومولیبدات موجود در محیط، احیا و همچنین رنگ آبی تیره ایجاد می‌کند، کمپلکس‌های فسفومولیبدات و آرسنومولیبدات مزاحم نیز تجزیه و مزاحمت یون‌های فسفات و آرسنات محدود می‌شود. جذب محلول حاصل توسط سلول‌های ۱ و یا ۱۰ سانتی‌متری و در طول موج ۸۱۰ نانومتر قرائت می‌شود.

۲-۲-۵-۲- لوازم و دستگاه‌های آزمایشگاهی

۱- استوانه مدرج استاپردار پلی‌اتیلنی ۱۰۰ میلی‌لیتری

1- Silicomolybdate
2- Metol
3- Oxalic Acid

omoorepeyman.ir

۲- پیپت‌های خودکار سرنگی ۲ میلی‌لیتری
۳- ظروف ارلن ۱۵۰ میلی‌لیتر
۴- اسپکتروفتومتر
۵- سلول‌های ۱ و ۵ و ۱۰ سانتی‌متری

۲-۲-۵-۳- نکات ضروری

- استفاده از ظروف شیشه‌ای به دلیل احتمال نشت سیلیسیم از آن‌ها، توصیه نمی‌شود.
- هریک از این استوانه‌ها باید در ابتدا با مخلوط شوینده فسفریک-کرومیک اسید پر شود.
- بهتراست مجموعه‌ای از استوانه‌های مدرج پلاستیکی صرفا برای این منظور استفاده شود و به‌خوبی قبل و بعد از اندازه‌گیری‌ها با آب دیونیزه آبکشی شوند.
- کم‌ترین مقدار سیلیکات که توسط این روش با اطمینان کافی قابل‌بررسی است، ۰/۱ میکروگرم بر لیتر توسط سلول ۱۰ سانتی‌متری است.

۲-۲-۵-۴- نمونه‌برداری و نگهداری نمونه‌ها

۱- کلیات عملیات نمونه‌برداری مشابه فرآیندی است که در پیوست ۲ شرح داده شده است.
۲- نمونه‌های آب دریا برای سنجش سیلیکات باید در شیشه‌های پلی‌اتیلنی نگهداری شود.
۳- برای جلوگیری از تکثیر دیاتومه‌ها نمونه‌ها باید در محیط تاریک و در دمای پایین نگهداری شوند.
۴- آنالیزهای آزمایشگاهی بهتر است ظرف ۲۴ ساعت انجام پذیرد.
۵- نگهداری نمونه‌هایی با میزان پلانکتون پایین در شرایطی که در دمای پایین قرار داده شود تا مدت ۱ هفته نیز امکان‌پذیر است. بااین‌وجود حل شدن مقداری از ذرات معلق سیلیکاتی در طول این مدت مطمئنا در مقادیر گزارش منعکس خواهد شد.
۶- در صورت نگهداری نمونه‌ها به حالت یخ‌زده (۲۰- درجه سانتی‌گراد) آنالیزها می‌تواند تا چند ماه بعد نیز انجام شود. با این وجود مقادیر به‌دست‌آمده به‌ویژه در مواردی که میزان سیلیسیم فعال از ۱۰۰ میکروگرم سیلیسیم بر لیتر بالاتر باشد، ممکن است بین ۵ تا ۱۰ درصد پایین‌تر از مقادیر حقیقی خود برآورد شود.

omoorepeyman.ir

۲-۲-۵-۵- معرف‌ها[1]

الف- معرف مولیبدات

۱- به منظور تهیه این محلول ابتدا ۴ گرم آمونیوم پارامولیبدات[2] پودری با درجه خلوص آنالیزی در ۳۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شود.

۲- در این مرحله ۱۲ میلی‌لیتر کلریک اسید غلیظ ۱۲ نرمال را به محلول مزبور اضافه و ترکیب حاصل توسط آب دیونیزه به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر رسانده شود.

در ارتباط با معرف مولیبدات نکات ذیل بهتر است در نظر گرفته شود:

۱- معرف حاصل باید در ظروف پلی‌اتیلنی نگهداری شود.

۲- درصورتی‌که ظروف نگهداری از تابش مستقیم آفتاب به دور باشد معرف تهیه شده برای ماه‌ها قابل‌استفاده است.

۳- در صورت مشاهده مقادیر زیادی رسوب سفید در دیواره ظرف‌ها، لازم است معرف دوباره ساخته شود.

ب- محلول Metol-Sulphite

۱- شش گرم سدیم سولفیت انهیدراز[3] با درجه خلوص آنالیزی در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شود.

۲- ۱۰ گرم متول[4] به آن افزوده شود.

۳- پس از حل شدن متول، محلول از فیلتر کاغذی واتمن (شماره ۱) عبور و در شیشه‌های پاکیزه‌ای که درب آن‌ها به‌خوبی بسته‌شده باشد، نگهداری شوند.

۴- ازآنجا که محلول تهیه‌شده به‌راحتی تخریب می‌شود، توصیه می‌شود محلول تازه برای انجام آنالیزها حداقل به صورت ماهیانه تهیه شود.

ج- محلول اگزالیک اسید[5]

محلول اشباع اگزالیک اسید با اضافه کردن و هم زدن ۵۰ گرم اگزالیک اسید دی هیدرات ($(COOH)_2,2H_2O$) با خلوص آنالیزی در نیم لیتر آب دیونیزه تهیه می‌شود. محلول به‌دست‌آمده پس از انتقال به بطری‌های شیشه‌ای تا زمان طولانی کیفیت خود را حفظ می‌کند.

1- Reagents
2- $(NH_4)\ 6MO_7O_{24},\ 4H_2O$
3- Na_2SO_3
4- P-methylaminophenol Sulphate
5- Oxalic Acid Solution

omoorepeyman.ir

د- سولفوریک اسید ۵۰ درصد حجمی/حجمی

۲۵۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید غلیظ (sp gr 1.82) با ۲۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه مخلوط و پس از رسیدن به دمای اتاق به ظروف شیشه‌ای منتقل شود. اگر حجم حاصل از ۵۰۰ میلی‌لیتر کم‌تر شد، مقداری آب دیونیزه به آن افزوده شده تا به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر برسد.

هـ- معرف احیا

- معرف احیا با اضافه کردن ۶۰ میلی‌لیتر محلول اگزالیک اسید به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول متول سولفید (Metol-Sulphite) تهیه می‌شود.
- شصت میلی‌لیتر از سولفوریک اسید ۵۰ درصد حجمی/حجمی به‌آرامی به معرف احیا اضافه و هم‌زمان هم زده شود.
- در نهایت محلول حاصل با استفاده از آب دیونیزه به ۳۰۰ میلی‌لیتر رسانده شود. این معرف باید در لحظه تهیه و مصرف شود.

۲-۲-۵-۶- سنجش آزمایشگاهی

۱- نمونه‌ها برای سنجش سیلیسیم باید دمای ۱۸ تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد داشته باشند.

۲- ۱۰ میلی‌لیتر محلول مولیبدات درون استوانه مدرجی که خیس نباشد، ریخته شود.

۳- بیست‌وپنج میلی‌لیتر از نمونه آب دریا با پیپت به آن اضافه شود.

۴- محلول حاصل هم زده و به مدت ۱۰ دقیقه به حال خود رها شود.

۵- معرف احیا به‌سرعت به استوانه مدرج افزوده شده تا حجم حاصل روی‌هم‌رفته دقیقا به ۵۰ میلی‌لیتر برسد.

۶- محلول حاصل فورا هم زده شود.

۷- نهایتا محلول حاصله به مدت ۲ الی ۳ ساعت به حال خود رهاشده تا فرآیند احیای سیلیکومولیبدات[1] تکمیل شود.

۲-۲-۵-۷- نکات ضروری

- چنانچه مقادیر دقیق (برای مواردی که سیلیسیم از ۱۲ میکروگرم بر لیتر کم‌تر است) مورد نیاز باشد، استفاده از سلول‌های ۱۰ سانتی‌متری اجتناب‌ناپذیر است. در غیر این صورت استفاده از سلول‌های ۱ سانتی‌متری نیز نتایج قابل قبولی ارائه می‌نماید.
- قرائت جذب توسط اسپکترومتر و در طول موج ۸۱۰ نانومتر انجام شود.

1- Silicomolybdate

omoorepeyman.ir

- سلول‌ها قبل از بارگیری بهتر است یک‌بار توسط هر نمونه آبکشی و سپس نمونه در آن بارگیری شود.
- واکنش نمونه‌ها در تمام مراحل به‌ویژه مرحله احیا باید در دماهای بالاتر از ۱۸ درجه سانتی‌گراد انجام شود. دماهای بالاتر از ۲۵ درجه سانتی‌گراد باعث افزایش واکنش‌های تخریب کمپلکس سیلیکومولیبدات شده و باید از آن اجتناب نمود.
- سیلیکات و مولیبدات باید قبل از اضافه شدن معرف احیا باهم ترکیب شوند. زمان مورد نیاز برای کامل شدن این واکنش ده دقیقه است.
- مدت‌زمان میان تکمیل شدن واکنش تا اضافه کردن عامل احیا نباید از ۳۰ دقیقه بیش‌تر شود.
- باید توجه شود که بایستی نمونه به معرف مولیبدات اضافه شود و نه برعکس. این موضوع از ایجاد اشکال ایزومری نامطلوب کمپلکس سیلیکو مولیبدات پیشگیری می‌نماید.
- زمان لازم برای تشکیل کامل رنگ آبی با توجه به مقدار سیلیسیم موجود در نمونه اندکی متغیر است. برای مقادیر کم‌تر از ۵۰ میکروگرم اتم بر لیتر ۱ ساعت کفایت می‌کند اما در مواردی که این میزان از ۷۵ الی ۱۰۰ میکروگرم اتم بر لیتر بیش‌تر باشد، حداقل سه ساعت زمان لازم است.

۲-۲-۵-۸- تعیین شاهد

۱- نمونه‌هایی از آب دیونیزه که در بطری‌های پلی‌اتیلنی نگهداری شده است در دستگاه به عنوان معرف قرائت و از نمونه‌های واقعی کم خواهد شد، جذب قرائت‌شده نباید از ۰/۰۱ برای سلول‌های یک سانتی‌متری و یا ۰/۱ در سلول‌های ۱۰ سانتی‌متری تجاوز نماید. به ازای هر گروه از نمونه‌های حقیقی، قرائت یک نمونه‌ی شاهد در سلول‌های ۱۰ سانتی‌متری، توصیه می‌شود.

۲- بهتر است به ازای هر ۱۲ عدد از نمونه‌ها تعداد شاهدها نیز دو عدد باشد.

۳- مقادیر قرائت‌شده از مقادیر جذبی معرف شاهد (اندازه‌گیری شده با سلول‌های ۱ یا ۱۰ سانتی‌متری) تفریق و تصحیح شود.

۴- مقادیر نهایی غلظت سیلیکات فعال به صورت میکروگرم اتم سیلیسیم $\mu g\text{-at Si/L}$ از رابطه ۲-۱۰ محاسبه می‌شود.

$$\mu g\text{-atP} / L = \text{corrected extinction} \times F \qquad (۲-۱۰)$$

۲-۲-۵-۹- کالیبراسیون

الف- محلول استاندارد سیلیکات

۱- ۰/۹۶ گرم از پودر سدیم سیلیکوفلورید خشک (Na_2SiF_6) در بطری پلی‌اتیلنی ریخته شود.

۲- ۵۰ الی ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه به بطری اضافه و با اسپاتول نیکلی هم زده شود.

omoorepeyman.ir

۳- محلول حاصل به بالن ۱۰۰۰ میلی‌لیتری منتقل شود.

۴- بطری اولیه چندین بار با آب دیونیزه شسته و محلول حاصل به محتویات بالن اضافه شود تا محلول به خط نشانه بالن برسد.

۵- استاندارد تهیه‌شده به بطری‌های پلی‌اتیلنی منتقل و نگهداری شود.

ب- نکات ضروری

- انتقال باید ظرف مدت چند دقیقه انجام شود چراکه نشت سیلیکات توسط بالن به درون محلول استاندارد محتمل است.
- محلول به‌دست‌آمده از پایداری قابل‌توجهی برخوردار است و هر میلی‌لیتر از آن حاوی تقریبا ۵ میکروگرم اتم سیلیسیم بر لیتر است.

ج- روش کالیبراسیون

۱- ۱۰ میلی‌لیتر از محلول استاندارد فوق با استفاده از آب دریای مصنوعی به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر رسانده (در این حالت هر میلی‌لیتر از محلول اخیر حاوی ۰/۱ میکروگرم اتم سیلیسیم است) و بلافاصله برای کالیبراسیون استفاده شود. تاخیر زمانی در این مرحله باعث ایجاد خطاهای فاحش در اندازه‌گیری‌ها خواهد شد.

۲- قرائت مقدار سیلیسیم موجود در ۲۵ میلی‌لیتر از محلول استاندارد نهایی انجام می‌شود (این قرائت تقریبا معادل ۴ میکروگرم اتم سیلیسیم بر لیتر است که به همان روشی که برای نمونه‌های حقیقی سیلیکات توصیف شد، انجام می‌پذیرد). به همین منظور ۴ نمونه استاندارد و دو نمونه شاهد آب دریا قرائت می‌شود.

۳- اندازه‌گیری میزان جذب در سلول ۱ سانتی، با ۳ ساعت وقفه زمانی به منظور تکوین کامل رنگ آبی انجام شود. در این حالت شاخص F معادله اندازه‌گیری سیلیسیم بر اساس رابطه ۲-۱۱ محاسبه می‌شود:

$$F(1cm) = 100 / E_s - E_b \qquad (۱۱-۲)$$

E_s: میانگین جذب قرائت‌شده برای ۴ استاندارد

E_b: میانگین جذب قرائت‌شده برای دو نمونه شاهد آب دریا

د- نکات ضروری

- مقدار به‌دست‌آمده برای شاخص F به عدد ۱۰۰ بسیار نزدیک است.
- درصورتی‌که از سلول‌های ۱۰ سانتی‌متری استفاده شود، میزان شاخص F برابر با ۰/۱ مقدار محاسبه‌ای برای سلول ۱ سانتی‌متری است.
- در مواردی که شوری نمونه‌های آب از ۳۵ درصد بالاتر باشد، مقدار محاسبه‌شده با توجه به رابطه ۲-۱۲ اصلاح شود.

omoorepeyman.ir

$$F_S = F \times (1 + 0.003S) / 1.08 \qquad (۱۲-۲)$$

S: مقدار درصد شوری

۲-۲-۶- سنجش آهن فعال[1]

کمبود آهن در برخی زیست‌بوم‌های اقیانوسی ممکن است به عنوان عاملی برای محدود شدن تولید اولیه محیط‌های آبی باشد. ترکیبات آهن که از فیلتر Millipore HA عبور کند، بخش محلول ترکیبات آهن در آب را تشکیل می‌دهد. این ترکیبات شامل کمپلکس‌های محلولی از Fe^{3+} (فریک)، کلوئید هیدروکسید فریک و ذرات فسفاته آن است. Fe^{3+} (به حالت آزاد و بدون تشکیل کمپلکس) در مقادیر قابل اندازه‌گیری در pH آب دریا وجود ندارد. از طرف دیگر، Fe^{2+} (فروس) نیز مگر در شرایط خاص زیستی که محیط به صورت بی‌هوازی درآمده باشد، قابل اندازه‌گیری نیست. از آنجا که مقادیر کلوئید فریک و ترکیبات کمپلکس آن رابطه تنگاتنگی با میزان ماده آلی محلول دارد، بخش محلول آهن کل موجود در زیست‌بوم‌های دریایی، تابعی از میزان ماده آلی محلول در آب دریا خواهد بود. ترکیباتی از آهن که از فیلتر عبور نکند می‌تواند به صورت آهن معدنی موجود در شن، رس و خاکسترهای آتش‌فشانی، به صورت ترکیبات آلی موجود در داخل یا چسبیده به بدن پلانکتون‌ها، ذرات دتریتوس و یا ترکیبات به هم چسبیده[2] هیدروکسید فریک و ذرات فسفاته آن باشند. شواهد از آن حکایت دارد که بخش اصلی آهن که ازنظر زیستی فعال است، ترکیبات هیدروکسید فریک و ذرات فسفات فریک است. آنچه که در ادامه آورده شده است شامل اندازه‌گیری بخش‌های ازنظر زیستی فعال ذرات آهن و میزان آهن محلول است. در این روش، ابتدا نمونه‌های آب در معرض اسید هیدروکلریک قرار می‌گیرد. این تیمار، آهن فریک را از کمپلکس‌های قابل‌دسترس زیستی آن آزاد می‌نماید.

۲-۲-۶-۱- نمونه‌برداری و نگهداری

در رابطه با آنالیزهای مرتبط با آهن، داشتن طرح برای نمونه‌برداری بسیار حائز اهمیت است. توزیع فریک در آب‌های اقیانوس بسیار نامتجانس بوده و بدون داشتن طرح نمونه‌برداری مناسب و فنون آماری، آنالیزهای شیمی نمی‌تواند تصویر خوبی از واقعیت ارائه دهد. تهیه نمونه به صورت ترکیبی با پمپ کردن حجم‌های زیادی از آب (توسط پمپ‌های کاملا پلاستیکی) نسبت به نمونه‌برداری لحظه‌ای در ظروف پلاستیکی از اعتبار بسیار بیش‌تری برخوردار است. معمولا نمونه‌برداری در ظروف غیرفلزی و در حجم ۱ لیتر (۵۰۰ الی ۲۰۰۰ میلی‌لیتر) انجام می‌شود. در مواردی که میزان آهن پایین باشد و آنالیزها نیاز به‌دقت و وسواس خاصی داشته باشد، حجم نمونه‌برداری ۲ لیتر توصیه شده است. نمونه‌برداری

1- Determination of Reactive Iron
2- Flock

omoorepeyman.ir

بهتر است از اعماق ۵ متری انجام شود. در هنگام انتقال نمونه‌ها از بطری‌های نمونه‌برداری به ظروف نگهداری، مساله مهم توجه به پاکیزگی دست‌ها است چراکه دست‌ها دائما در تماس با ریسمان‌ها و دیگر ابزار آهنی هستند. لازم است ظروف مورداستفاده برای نگهداری نمونه‌ها، حتما با شوینده‌های قوی و با روش‌هایی که پیش‌تر به آن‌ها اشاره شد، به‌خوبی پاکیزه شوند. نمونه‌ها در ظروف پلاستیکی یا شیشه‌ای ریخته می‌شود، اما به مرور زمان آهن موجود در آن‌ها شروع به رسوب‌گذاری در جداره ظرف می‌کند. نمونه‌های آهن باید ظرف چندین ساعت پس از نمونه‌برداری فیلتر و درون ظروف شیشه‌ای یا پلی‌اتیلنی ریخته شود. پیش از جابه‌جایی نمونه‌ها از ظرفی به ظرف دیگر و یا فیلتر کردن نمونه‌ها، محتویات بطری‌ها باید به‌خوبی تکان داده شود. اندازه‌گیری شیمیایی نمونه فیلتر شده به منظور برآورد آهن محلول باید بدون تاخیر انجام پذیرد.

۲-۲-۶-۲- تعیین ذرات آهن[1]

توزیع ذرات آهن در آب دریا به‌اندازه‌ای نامتجانس است که تخمین خطای نمونه‌برداری در این مورد از نظر آماری معنای خاصی ندارد. اگرچه بیش‌تر خطاها مربوط به روش نمونه‌برداری و نیز توزیع خود ذرات در محل نمونه‌برداری است، اما مراحل آنالیز شیمیایی از دقت خوبی برخوردار است.

۲-۲-۶-۳- روش کار

نمونه‌ها توسط فیلتر HA که ذرات کوچک‌تر از ۰/۵ میکرون را عبور می‌دهد صاف می‌شوند. نمونه‌هایی که بر روی فیلتر نشسته‌اند به مدت چند دقیقه توسط هیدروکلریک اسید داغ و رقیق تیمار می‌شود. آهنی که به‌این‌ترتیب در اسید حل می‌شود، در یک بافر استاتی با α-α'-dipyridyl و در حضور Hydroxylamine واکنش می‌دهد، این واکنش منجر به تولید کمپلکس نارنجی‌رنگ فروس شده و جذب آن توسط سلول ۱۰ سانتی‌متری سنجیده می‌شود.

۲-۲-۶-۴- ابزار مورد نیاز

- اسپکتروفتومتر
- سلول‌های ۱۰ سانتی‌متری
- فلاسک ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری
- استوانه مدرج ۵۰ میلی‌لیتری
- فیلتر کاغذی ۰/۵ میکرون

1- Determination of Particulate Iron

omoorepeyman.ir

- انبر پلاستیکی
- ظروف شیشه‌ای یا پلی‌اتیلنی ۱۰۰ میلی‌لیتری
- پیپت
- قیف جداسازی تمیز

۲-۲-۶-۵- معرف‌های ویژه[1]

الف- محلول Bathophenanthroline

- ۰/۰۷ گرم 4,7-dipheny1-1,10-phenanthroline (bathophenanthroline) در ۱۰۰ میلی‌لیتر الکل اتیلیک حل شود.
- صد میلی‌لیتر آب دیونیزه به آن افزوده شود. محلول به‌دست‌آمده در ظرف پلی‌اتیلنی با درب آن محکم بسته شود.

ب- Iso-Amyl Alcohol

از الکل با خلوص آزمایشگاهی استفاده شود.

ج- Hydrochloride Hydroxylamine

۱- نمک با درجه خلوص آزمایشگاهی، $NH_2OH \bullet HCl$، باید دو بار با گرم کردن محلول و سرد کردن آن در آب یخ متبلور شود.

۲- ابتدا ۰/۴ برابر وزن نمک از اسید هیدروکلریک ۱۰ درصد حجمی/حجمی و در مرحله دوم از ۰/۴ برابر وزن نمک باقی‌مانده از آب دیونیزه استفاده شود.

۳- محصول نهایی با مقدار کمی آب دیونیزه سرد شسته و با حرارت دادن در تاوَن ۱۱۰ درجه به مدت ۱ تا ۲ ساعت، خشک شود.

ماده حاصله ممکن است هنوز مقدار جزئی آهن در خود داشته باشد. ازاین‌رو فرآیند استخراجی زیر پیشنهاد می‌شود:

۱- ۱۰ گرم نمک به‌دست‌آمده در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل و داخل قیف جداکننده تمیز منتقل شود.

۲- پنج میلی‌لیتر Batho-solution به محتویات قیف اضافه و استخراج توسط ۱۰ میلی‌لیتر Iso-Amyl Alcohol انجام شود.

۳- لایه آبی پایین قیف به درون ظرف جداکننده‌ی جدیدی منتقل شود.

1- Special Reagents

omoorepeyman.ir

۴- مقدار دیگری Batho-solution به قیف اول اضافه و دوباره با ۱۰ میلی‌لیتر Iso-Amyl Alcohol عمل استخراج تکرار شود تا عصاره فاقد رنگ شود.

۵- پیش از اضافه کردن محلول Hydroxylamine به عصاره نهایی، ۵ الی ۱۰ دقیقه فرصت داده شود تا جدایی فازها کامل شود.

د- بافر سدیم استات (Sodium Acetate Buffer)

۱- هفتاد و پنج گرم سدیم استات تری هیدرات با خلوص آزمایشگاهی ($NaC_2H_3O_2,3H_2O$) در فلاسک ارلن ریخته شود.

۲- صد میلی‌لیتر آب دیونیزه توسط استوانه مدرج به آن افزوده شود.

۳- دو میلی‌لیتر Hydroxylamine و ۵ میلی‌لیتر Batho-Solution توسط پیپت به ارلن اضافه و ۱۵ دقیقه به حال خود رها شود.

۴- محلول به‌دست‌آمده توسط حجم‌های ۱۰ میلی‌لیتر Iso-Amyl Alcohol به‌دفعات استخراج شود تا زمانی که هیچ رنگ زردی (که ناشی از حضور آهن و مس است) در الکل دیده نشود.

۵- چند قطره دیگر Batho-Solution به محلول افزوده و مجددا عمل استخراج را تکرار کرده تا تمام مس و آهن بیرون کشیده شود.

هـ- محلول α-α'-dipyridyl

۱- ۰/۴ گرم α-α'-dipyridyl در ۲ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ (sp gr 1.19) حل شود.

۲- ماده حاصل توسط آب دیونیزه به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر برسد.

و- معرف استخراج آهن[1]

به منظور تهیه معرف استخراج آهن باید ۲۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ (sp gr 1.19) با آب دیونیزه به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر برسد، این محلول باید در ظروف پلی‌اتیلنی نگهداری شود.

1- Iron Extraction Reagent

omoorepeyman.ir

۲-۲-۶-۶- شستشو و آماده‌سازی ظروف

تمامی محلول‌ها، ظروف و فیلترها باید در هنگامی‌که از آن‌ها استفاده نمی‌شود در محل سربسته و درون پوشش[1] نگهداری شوند. ابزار به‌کار رفته باید قبل از هر بار استفاده به‌خوبی با آب دیونیزه شسته شود. لازم است پیش از هر بار عملیات نمونه‌برداری، کلیه ظروف شیشه‌ای و پلی‌اتیلنی مطابق راهنمای پیوست ۲ شسته شوند.

تمامی ظروف نگهداری معرف‌ها و نمونه‌ها، فیلترها، استوانه‌های مدرج، پیپت و دیگر ظروف باید توسط هیدروکلریک اسید داغ ۷۰ درصد حجمی/حجمی برای چند دقیقه خیسانده و سپس با آب دیونیزه آبکشی شوند.

۲-۲-۶-۷- روش کار

۱- یک عدد فیلتر تمیز توسط انبرک پلاستیکی در جای خود در دستگاه قرار داده شود.

۲- بطری نمونه به‌خوبی تکان داده شود.

۳- یک لیتر از نمونه فیلتر شود.

۴- فیلتر توسط انبرک پلاستیکی از جای خود خارج و توسط انبرک پلاستیکی داخل استوانه مدرج ۵۰ میلی‌لیتری قرار داده شود.

۵- ۰/۰۵ ± ۱۰ میلی‌لیتر از معرف استخراج آهن در استوانه مدرج ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شود.

۶- فیلتر بااحتیاط به درون استوانه مدرج منتقل شود.

۷- فیلتر باید سریعا درون معرف به‌طور کامل غرق شود.

۸- استوانه مدرج حاوی فیلتر به مدت ۱۰ الی ۱۵ دقیقه درون حمام آب جوش گذاشته شود.

۹- استوانه‌های مدرج باید سرد شوند و پس از رسیدن به دمای اتاق فورا ادامه فرآیند دنبال شود.

۱۰-یک میلی‌لیتر Hydroxylamine و به دنبال آن ۲ میلی‌لیتر بافر استات توسط پیپت به استوانه افزوده و به‌خوبی تکان داده شود.

۱۱-یک میلی‌لیتر معرف α-α'-dipyridyl به استوانه مدرج اضافه و حجم آن با آب دیونیزه به ۵۰ میلی‌لیتر برسد.

۱۲-محلول به‌دست‌آمده ۲۰ دقیقه به حال خود رهاشده تا رنگ زرد به‌طور کامل ظاهر شود.

۱۳-میزان جذب توسط سلول ۱۰ سانتی‌متری و در طول موج ۵۲۲ نانومتر در مقابل آب دیونیزه (نمونه شاهد) خوانده شود.

۱۴-جذب قرائت‌شده با توجه به میزان جذب نمونه شاهد تصحیح می‌شود.

مقدار آهن ذره‌ای برحسب میکروگرم اتم آهن‌بر لیتر از رابطه ۲-۱۳ برآورد می‌شود:

1- Cover

omoorepeyman.ir

$$\mu g\text{-}atFe / L = \text{corrected extinction} \times F / V \qquad (۱۳-۲)$$

F: ضریب جذب

V: حجم نمونه فیلتر شده به میلی‌لیتر

اگر جذب خوانده‌شده بیش از ۱/۵ باشد، بهتر است نمونه توسط سلول ۵ سانتی‌متری قرائت و نتیجه دو برابر شود.

۲-۲-۶-۸- نکات ضروری

- فیلترهای مورداستفاده نباید به‌هیچ‌وجه با دست و یا وسایل فلزی تماس داشته باشد.
- عمل فیلتر کردن باید سریع و بدون تاخیر انجام شود چراکه تعلل ممکن است باعث آلودگی فیلترها شده و نتایج به‌دست‌آمده را تحت‌الشعاع قرار دهد.

۲-۲-۶-۹- تعیین معرف شاهد

اگر کیفیت آب دیونیزه مناسب باشد، جذب قرائت‌شده برای معرف‌ها نباید از ۰/۰۲ تجاوز نماید. با این وجود استفاده از دو نمونه شاهد به ازای هر گروه از نمونه‌ها توصیه می‌شود. برای تعیین شاهدها لازم است روشی که برای نمونه‌های حقیقی شرح داده شد، توسط آب دیونیزه و فیلتری که تازه از بسته‌بندی خود توسط انبرک پلاستیکی خارج‌شده است، همانندسازی و نتیجه جذب در سلول ۱۰ سانتی‌متری قرائت شود. میانگین تکرارها (که اختلاف بین آن‌ها نباید از ۰/۰۱۵ تجاوز کند) برای اعمال تصحیح لحاظ خواهد شد.

۲-۲-۶-۱۰- کالیبراسیون

الف- محلول استاندارد آهن[1]

۱- ۰/۳۹۲ گرم آمونیوم سولفات آهن با درجه کیفیت آنالیزی $FeSO_4(NH_4)2SO_4, 6H_2O$ در یک لیتر آب دیونیزه حل شود.

۲- دو میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ به محلول بالا افزوده و تا ۱۰۰ میلی‌لیتر توسط آب دیونیزه در فلاسک ارلن رقیق شود. در این حالت 1 mL~10 g-at Fe است.

۳- به منظور استفاده در آنالیزها، ۵ میلی‌لیتر از محلول فوق با استفاده از آب دیونیزه به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر برسد. در این حالت 1mL~0.1 g-at Fe است.

1- Standard Iron Solution

omoorepeyman.ir

ب- روش کالیبراسیون

۱- شش عدد استوانه مدرج ۵۰ میلی‌لیتری تمیز از پوشَن خارج و با آب دیونیزه آبکشی شود.

۲- استوانه‌ها کاملا خشک شود.

۳- به هر یک از استوانه‌ها ۱۰ میلی‌لیتر معرف استخراج آهن ریخته شود.

۴- دو عدد از استوانه‌ها به عنوان شاهد انتخاب شود.

۵- به چهار عدد از استوانه‌ها ۵ میلی‌لیتر محلول استاندارد رقیق آهن اضافه شود.

۶- مراحل آنالیزی و قرائت همانند نمونه‌های حقیقی تکرار و شاخص F از رابطه ۲-۱۴ برآورد شود.

$$F = 500 / E_s - E_b \qquad (۱۴-۲)$$

E_s: میانگین جذب برای ۴ استاندارد

E_b: میانگین جذب ۲ نمونه شاهد

مقدار F در حالت بهینه باید در حدود ۵۸۰ باشد.

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

فصل ۳

سنجش کربن و نیتروژن آلی کل و تولید اولیه در آب دریا

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

۳-۱- مقدمه

راهنمای پیش رو مراحل جمع‌آوری نمونه‌های آب، فیلتر کردن نمونه‌های به‌دست‌آمده توسط فیلترهای شیشه‌ای و دیگر الزامات موردتوجه برای اندازه‌گیری کلروفیل-a و دیگر رنگدانه‌ها را پوشش می‌دهد. معمولا کلروفیل-a بین ۱ تا ۲ درصد از وزن خشک فیتوپلانکتون‌ها را به خود اختصاص داده و متعاقبا می‌تواند به عنوان یک شاخص مهم در تخمین میزان زی‌توده آن‌ها به کار رود.

سه روش عمده در سنجش کلروفیل-a موجود در عصاره فیتوپلانکتون‌ها وجود دارد که شامل روش‌های اسپکتروفتومتری، فلورومتری و روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا[1] است. در تمامی این روش‌ها، فیتوپلانکتون‌ها ابتدا در سطح یک فیلتر جمع‌آوری‌شده و سپس محتوای کلروفیلی آن توسط حلال آلی که معمولا استون ۹۰ درصد و یا متانول است، استخراج می‌شود. تفاوت سه روش عمده، در روش به‌کاررفته برای سنجش دستگاهی میزان کلروفیل-a است. استفاده از HPLC باوجود وقت‌گیر بودن روش و هزینه‌های بالایی که دارد، کامل‌ترین اطلاعات ممکن درباره رنگدانه‌های موجود در نمونه‌ها و ازجمله انواع کلروفیل را ارائه خواهد داد.

۳-۲- اندازه‌گیری کلروفیل-a و دیگر رنگدانه‌های زیستی فیتوپلانکتون‌ها

۳-۲-۱- ابزار و تجهیزات لازم

- ظروف کهربایی ۱ لیتری پلی‌اتیلنی که دهانه گشادی داشته و مستقیما نمونه آب توسط آن‌ها برداشت شود.
- ظرف یونولیتی بزرگی که بتوان بطری‌های نمونه‌برداری را به صورت ایستاده در آن جای داد.
- مقداری یخ
- برچسب، مداد و چسب نواری
- پمپ خلا با قابلیت ایجاد ۲۰ کیلوپاسکال و شلنگ یک متری خلا
- ظرف ۱ لیتری با دهانه تنگ برای جمع‌آوری آب حاصل از فیلتر
- قیف فیلتر شیشه‌ای
- گیره نگهداری قیف فیلتر شیشه‌ای
- نگه‌دارنده پلاستیکی سوراخ‌دار برای انسداد درب شیشه جمع کننده آب
- فیلتر شیشه‌ای ۴۷ میلی‌متری با اندازه روزنه‌های ۰/۷ میکرومتر (فیلترهای Whatman (GF/F)

1- High Performance Liquid Chromatography

omoorepeyman.ir

- پتری دیش
- پوش‌برگ
- استوانه‌های مدرج ۲۵۰ و ۵۰۰ میلی‌لیتری
- انبرک
- یخ خشک و یا یخزن[1] با دمای پایین‌تر از ۲۰- درجه سانتی‌گراد
- فیلتر سرسرنگی ۰/۳ میکرومتری
- ظروف تفلون
- اسپاتول فلزی (شکل ۳-۱)
- دستگاه سونیکیشن[2] (شکل ۳-۲)
- دستگاه HPLC (شکل ۳-۳) و سرنگ تزریق
- فاز ثابت C_8, 150 x 4.6 mm, 3.5 µm particle size, 100 A° pore size
- فاز متحرک شامل محلول شوینده A (محلول حجمی حجمی ۵۰:۲۵:۲۵ از متانول، استونیتریل و محلول آبی پایریدین) و B (محلول حجمی حجمی استونیتریل: استون، ۸۰:۲۰).
- دستگاه تبخیر نیتروژن[3]
- استانداردهای کلروفیل و دیگر رنگدانه‌ها

شکل ۳-۱- اسپاتول فلزی

1- Freezer
2- Sonicator Set
3- Nitrogen Evaporator

omoorepeyman.ir

شکل ۳-۲- دستگاه سونیکیشن

شکل ۳-۳- دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا HPLC

۱- یک عدد فیلتر درون قیف فیلتر گذاشته شود. نصب فیلترها باید به نحوی باشد که روی صاف آن‌ها به سمت بالا و طرف بافته‌شده و ناهموار آن‌ها، به سمت ظرف جمع‌آوری باشد «شکل (۳-۴) نحوه‌ی مونتاژ ابزارآلات لازم برای فیلتراسیون را نمایش داده است».

۲- پس از جاگذاری فیلتر، مقداری آب دیونیزه شده را از فیلتر عبور داده تا فیلتر خیس شده به‌خوبی به دیواره قیف بچسبد.

omoorepeyman.ir

۳- پیش از ریختن مقداری از نمونه به داخل قیف، ظرف محتوی نمونه چندین بار به آرامی و در جهات مختلف تکان داده می‌شود.

۴- مقداری از نمونه را داخل استوانه مدرج منتقل و حجم این زیر نمونه به‌دقت ثبت می‌شود.

۵- زیر نمونه را به داخل قیف فیلتر منتقل، سپس پمپ خلا (باقدرتی کم‌تر از ۲۰ کیلوپاسکال) روشن شود.

۶- مدت فیلتراسیون برای هر نمونه نباید از ۱۰ دقیقه تجاوز نماید.

۷- پمپ خلا باید کمی پیش‌تر از تمام شدن زیر نمونه خاموش شود. توجه شود، در حالتی که نمونه آب از فیلتر عبور کرده و فیلتر خشک‌شده است، مکشی وجود نداشته باشد.

۸- فیلتر از داخل قیف با استفاده از انبرک برداشته شود.

۹- فیلتر تاخورده و به درون پتری‌دیش منتقل می‌شود.

۱۰-بر روی جداره بیرونی پتری‌دیش مشخصات نمونه ازجمله، نام نمونه، شماره تکرار آن، حجم آب فیلتر شده از قیف ثبت شود.

۱۱-پتری‌دیش‌ها توسط پوش‌برگ پوشیده و مشخصات نمونه، عینا به شکلی که بر روی پتری‌دیش ثبت‌شده است، بر روی پوش‌برگ نیز قید می‌شود.

۱۲-نمونه‌ها فورا به درون یخ خشک و یا یخزن با دمای بسیار پایین (۲۰- تا ۷۰- درجه سانتی‌گراد) منتقل شود.

۱۳-مراحل فوق برای تمام نمونه‌ها تکرار شود.

۱۴-آب جمع شده در ظرف آب کنترل شود و قبل از پر شدن ظرف، خالی گردد.

۱۵-در تمام نمونه‌ها و تکرارها لازم است فشار پمپ خلا کنترل شده و برای تمام نمونه‌ها یکسان باشد.

شکل ۳-۴- پمپ و ظروف برای فیلتراسیون

omoorepeyman.ir

۳-۲-۲- استخراج شیمیایی

هدف از این مرحله بیرون کشیدن محتوای مواد آلی موجود در ساختار فیتوپلانکتون‌ها ازجمله رنگدانه‌های آن‌ها است. به همین منظور فیلترها در معرض حلال‌های آلی گذاشته شده و رنگدانه‌های موجود در زیستمندانی که در فیلتر گیر افتاده‌اند، استخراج می‌شود.

مراحل استخراج به شرح ذیل است:

۱- فیلتر یخزده را از یخزن خارج و توسط انبرک داخل ظروف تفلونی دربدار انتقال داده می‌شود.

۲- ۵ الی ۱۰ میلی‌لیتر متانول با درجه خلوص بالای آزمایشگاهی داخل ظرف تفلون ریخته شود.

۳- از یک اسپاتول فلزی تمیز برای ضربه زدن به فیلتر و ریز کردن آن استفاده شود.

۴- درب ظرف بسته شده و ظرف تفلونی به یک ظرف بزرگ‌تر منتقل می‌شود.

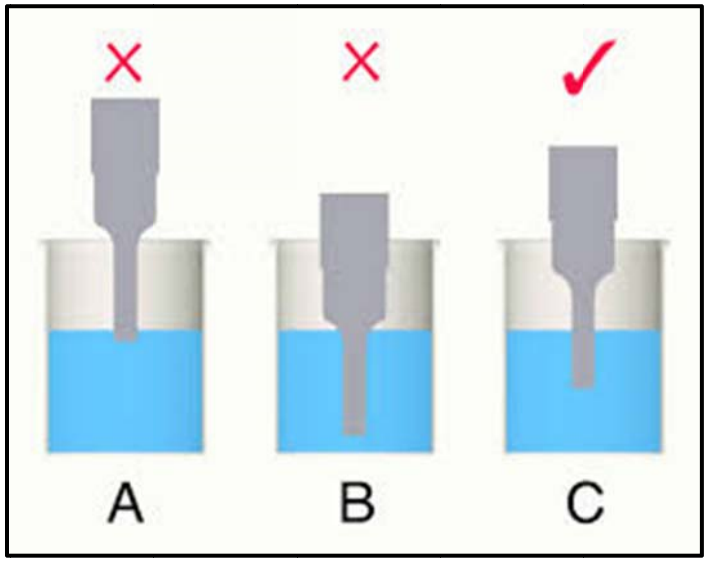
۵- داخل ظرف بزرگ‌تر با آب و یخ پر می‌شود.

۶- کل مجموعه به داخل دستگاه سونیکیشن منتقل و دستگاه به مدت ۵ دقیقه روشن شود تا فرآیند استخراج رنگدانه‌ها تسریع شود. چگونگی قرارگیری دستگاه و نمونه حائز اهمیت است «شکل (۳-۵) ترسیمه ای از نحوه قرارگیری سونیکیشن و نمونه را نشان می‌دهد».

۷- پس از استخراج، دستگاه خاموش شده و نمونه از فیلتر سر سرنگی با قطر ۰/۲ میکرومتر (MFS HP020) عبور داده و درون ظرف تمیزی ریخته می‌شود (پیوست ۱).

۸- حجم عصاره به‌دست‌آمده توسط جریان ملایم گاز نیتروژن به یک میلی‌لیتر کاهش داده شود.

۹- به ظرف محتوی نمونه ۰/۴ میلی‌لیتر آب دیونیزه شده اضافه شود.



شکل ۳- ۵- ترسیمه‌ای از چگونگی قرارگیری سونیکیشن و نمونه

omoorepeyman.ir

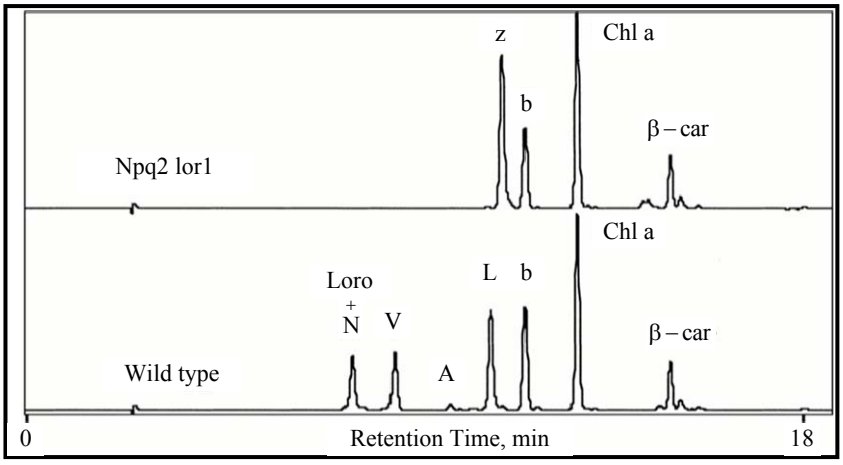
۳-۲-۳- مراحل اندازه‌گیری دستگاهی

۱- برای اندازه‌گیری دستگاهی، ۲۰۰ میکرو لیتر از نمونه به دستگاه HPLC تزریق شود.

۲- سرعت عبور فاز متحرک ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه باشد.

۳- چند نمونه از استانداردهای رنگدانه‌های موردبررسی به دستگاه تزریق شود.

۴- تشخیص نوع رنگ‌دانه از روی مقایسه زمان ظاهر شدن پیک مرتبط با رنگ‌دانه موردبررسی در استاندارد یا زمان بازیابی آن[1] با پیک احتمالی موجود در همان زمان بازیابی در نمونه واقعی انجام و تعیین غلظت آن با استفاده از منحنی کالیبراسیون حاصل از تزریق غلظت‌های مختلف از استانداردها انجام می‌پذیرد «شکل (۳-۶) نمودار مقایسه پیک مربوط به رنگدانه‌ها در استاندارد و نمونه واقعی را نشان می‌دهد».



شکل ۳-۶- مقایسه پیک مربوط به رنگدانه‌ها در استاندارد و نمونه واقعی و تشخیص نوع نمونه

۳-۳- اندازه‌گیری میزان کل کربن آلی محلول و کل نیتروژن محلول در آب دریا

کربن آلی محلول به محتوای کربنی اطلاق می‌شود که پس از فیلتر کردن ذرات معلق موجود در آب و نیز حذف ذرات معدنی کربن‌دار (توسط اسیدی کردن نمونه) به دست می‌آید. میزان کل نیتروژن محلول نیز به بخشی از محتوای نیتروژن‌دار نمونه آب اشاره دارد که به دنبال فیلتر نمودن ذرات معلق اندازه‌گیری می‌شود. روشی که در ادامه برای سنجش میزان کربن آلی محلول و کل نیتروژن محلول در آب دریا توضیح داده می‌شود، می‌تواند در ارزیابی مقادیر سنجش میزان کل کربن آلی محلول در اقیانوس‌ها (که معمولا کم‌تر از ۴۰۰ میکرو مول بر لیتر است) و نیز کل نیتروژن محلول آن‌ها (که معمولا کم‌تر از ۵۰ میکرو مول بر لیتر است) استفاده شود.

1- Retention Time

omoorepeyman.ir

۳-۳-۱- کلیات شیمیایی روش

نمونه آبی که پیشاپیش فیلتر قرار دارد و اسیدی شده است، در معرض تزریق گاز اکسیژن قرار گیرد تا کربن معدنی آن حذف و به دنبال آن، نمونه به درون محفظه احتراقی دستگاه (۶۸۰ درجه سانتی‌گراد) منتقل شود. در این حالت محتوای کربن آلی باقی‌مانده کاملا سوخته و گاز کربن دی‌اکسید تولیدی توسط سنجنده مادون‌قرمز اندازه‌گیری می‌شود. نیتروژن موجود در نمونه آب نیز در دماهای بالا به NO تبدیل و مقادیر آن نیز با استفاده از سنجنده Photomultiplier برآورد می‌شود.

۳-۳-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات لازم

- دستگاهTOC-VCSH (شکل ۳-۷)
- TNM-1 Total Nitrogen detector
- کپسول اکسیژن با خلوص بالا (۹۹/۹۹۵۵ درصد) به عنوان گاز حامل دستگاه Analyzer TOC
- ظروف پلی‌اتیلنی (HDPE) ۶۰ میلی‌لیتری
- نمونه‌بردار نیسکین
- بشر کوچک ۱۰۰ میلی‌لیتری
- پیپت‌های مدرج ۱ میلی‌لیتری
- یونولیت و یخ
- برچسب و خودکار و پارافیلم
- فیلتر GF/F
- پتاسیم هیدروژن فتالئات و پتاسیم نیترات با خلوص آزمایشگاهی
- آب دیونیزه

شکل ۳-۷- دستگاه خودکار سنجش کربن، نیتروژن و گوگرد (Carbon, Nitrogen, Sulfur Analyzer)

omoorepeyman.ir

۳-۳-۳- آماده‌سازی ابزار نمونه‌برداری

استفاده از روش‌های مناسب نمونه‌برداری و نگهداری برای کاهش خطا در مقادیر به‌دقت آمده بسیار ضروری است. به همین منظور لازم است از تمیز بودن ظروف نمونه‌برداری آب و همچنین ظروف نگهداری آن‌ها اطمینان حاصل شود. با توجه به اینکه برخی مواد موجود در نمونه‌برداری و نیز اسباب موجود در عرشه حاوی انواع مواد هیدروکربن دار از قبیل گریس و سوخت است، اکیدا توصیه می‌شود که علاوه بر مطمئن شدن از تمیزی ظروف، از تماس آن‌ها با مواد مزبور جلوگیری شود. همچنین از تماس دست با نمونه‌ها که در سراسر زمان نمونه‌برداری باید پرهیز کرد و از دستکش‌های تمیز آزمایشگاهی در صورت لزوم استفاده نمود.

پیش از نمونه‌برداری، بطری‌های پلی‌اتیلنی باید در ابتدا با آب دیونیزه به‌خوبی شسته و در ادامه به مدت ۴ ساعت در محلول ۱۰ درصد هیدروکلریک اسید خیسانده شوند. پس‌ازآن بطری‌ها با مقادیر زیادی آب دیونیزه آبکشی شده و به صورت معکوس بر روی سطوح تمیز قرار داده شود تا در هوای معمولی خشک و آماده استفاده گردند. فیلترهای مورداستفاده نیز باید به همین روش شسته شود. تمامی فیلترهای GF/F باید در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت حداقل ۴ ساعت گذاشته و پس‌ازآن به‌خوبی درون فویل‌های آلومینیومی تا زمان آنالیزها بسته‌بندی شوند.

۳-۳-۴- نمونه‌برداری و فیلتراسیون

پیش از پرداختن به این بخش لازم به ذکر است که در آب‌هایی که حاصلخیزی آن‌ها پایین باشد[1] و نیز در نمونه‌های آبی که از اعماق بیش از ۲۵۰ متر گرفته می‌شود، به علت میزان بسیار ناچیز ذرات معلق (کم‌تر از ۱ میکرو مول بر لیتر) و همگن بودن توزیع آن‌ها، بهتر است از فیلتر کردن نمونه‌های آب خودداری شود، چراکه در این حالت امکان آلودگی نمونه‌های آب در حین فیلتراسیون (در مقایسه با فیلتر کردن نمونه) می‌تواند مقادیر خطای بیش‌تری را ایجاد کند. درواقع در این وضعیت و پس از اسیدی کردن نمونه‌ها، اندازه‌گیری با دستگاه منجر به داشتن اطلاعاتی از میزان کربن آلی کل (TOC) نمونه آب خواهد شد. به منظور نمونه‌برداری و فیلتراسیون مراحل زیر لحاظ شود:

۱- بطری نیسکین در عمق موردنظر جایگذاری شود.

۲- با فرستادن وزنه رهاشونده به آب، نمونه‌برداری انجام شود.

۳- بطری به سطح آب آورده شده و فیلتر GF/F را که پیش‌تر به‌خوبی حرارت دیده است، درون قیف گذاشته شود.

۴- با قرارگیری انتهای قیف درون ظرف پلی‌اتیلنی HDPE، فیلتراسیون آغاز می‌شود.

۵- بطری‌های پلی‌اتیلنی پس از پر شدن، آبکشی و خشک شود.

1- Oligotroph

omoorepeyman.ir

۶- بار دیگر نمونه‌برداری به طریقی که اشاره شد انجام و پس‌ازآنکه بطری‌های HDPE حاوی نمونه تا ۷۵ الی ۹۰ درصد از حجم خود (۴۵ الی ۵۵ میلی‌لیتر) پر شدند، درب آن‌ها محکم بسته و به درون یونولیت‌های حاوی یخ منتقل و در تاریکی (به صورت قائم) نگهداری شوند. در اولین فرصت و پیش از شروع آنالیزها، نمونه‌ها باید منجمد شود.

۳-۳-۵- روش کار آزمایشگاهی

پیش از شروع آنالیزها، نمونه‌های آب بایستی در دمای اتاق قرار داده‌شده و ذوب شود. لازم است با اضافه کردن چند میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ به نمونه‌ها، کربن معدنی موجود در آن‌ها (کربن دی‌اکسید غیر یونیزه، کربنات و بی‌کربنات) زدوده شود. فرآیند اسیدی کردن نمونه تا رسیدن به pH معادل ۲ ادامه خواهد یافت. شرایط دستگاهی برای آنالیز نمونه‌ها به‌قرار زیر است:

- دمای احتراق: ۶۸۰ درجه سانتی‌گراد
- گاز حامل: اکسیژن با خلوص حداقل ۹۹/۹۹۵۵
- جریان گاز حامل: ۱۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه
- جریان گاز ازن: ۵۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه
- زمان توزیع نمونه: ۲ دقیقه
- مقدار تزریق: ۱۰۰ میکرو لیتر
- انحراف معیار قابل‌قبول: ۱۰/۰ ppm

برای کنترل شرایط دستگاهی، قبل و بعد از آنالیزهای دستگاهی، تزریق روزانه نمونه‌های شاهد و استاندارد مرجع آب حاوی مقادیر پایین کربن محلول[1] که نمونه ۱۰ میلی‌لیتری اسیدی شده از آب‌های عمیق دریای سارگاسو است، اکیدا توصیه می‌شود.

۳-۳-۶- محاسبات و بیان نتایج

به منظور کالیبراسیون دستگاه TOC Analyzer از غلظت‌های متفاوت پتاسیم هیدروژن فتالئات که در آب دیونیزه ساخته می‌شود، استفاده می‌شود. پس از رسم منحنی کالیبراسیون در واحد ppm، غلظت کربن از روی رابطه ۳-۱ محاسبه خواهد شد:

$$\left[\left(\text{Sample}(\text{ppm})-\text{LCW}(\text{ppm})\right)\times 83.33\right]+\text{LCW value}(\mu\text{M}) \qquad (۱-۳)$$

1- Low Carbon Water, LCW

omoorepeyman.ir

LCW: غلظت کربن قرائت‌شده برای نمونه‌ی CRM

برای کالیبراسیون دستگاه $TOC-V_{cs}$ به منظور اندازه‌گیری نیتروژن از غلظت‌های متفاوت پتاسیم نیترات که در آب دیونیزه شده ساخته شده است، استفاده می‌شود. پس از رسم منحنی کالیبراسیون در واحد ppm، غلظت نیتروژن کل محلول (آلی و معدنی) از رابطه ۳-۲ محاسبه خواهد شد:

$$\text{Sample}(\text{ppm}) \times 71.43 \qquad (۲-۳)$$

باکم کردن مقادیر نیتروژن کل محلول از مقادیر کل نیتروژن معدنی محلول (نیترات و نیتریت)، مقدار کل نیتروژن آلی محلول قابل استناد است.

omoorepeyman.ir

فصل ۴

سنجش ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آب دریا

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

۴-۱- مقدمه

چهارچوب هر بوم‌سازه‌ای[1] از عوامل فیزیکی و شیمیایی تشکیل و حیات بر روی بستری از این عوامل ایجاد و تداوم می‌یابد. اقیانوس‌ها و دریاها به عنوان گسترده‌ترین زیستگاه‌های موجود بر روی زمین ازنظر این عوامل به صورت محلی، منطقه‌ای و جهانی از ناهمگونی خاصی برخوردار و هرگونه در محدوده‌ی خاصی از این عوامل قادر به زیستن و تولید مثل است. در حقیقت به دست آوردن اطلاعات کمی قابل‌اعتماد و صحیح از این عوامل و پایش روند تغییرات آن‌ها، نقطه آغازین و گام اصلی در تفسیر شرایط حاکم و تغییرات پیش رو در محیط‌های آبی است. شوری، محتوای اکسیژن و کربن دی‌اکسید و نیز قلیائیت آب از مهم‌ترین عوامل قابل‌ذکر است. دما و pH آب نیز ازجمله دیگر مواردی است که در تحلیل شرایط زیست‌بوم حائز اهمیت است. اندازه‌گیری pH در محل نمونه‌گیری و با استفاده از حس‌گرهای ویژه آن قابل اندازه‌گیری است. در خصوص دما چنانچه نیمرخ دمایی (و یا پروفایل‌های عمقی دیگری مانند شوری و اکسیژن محلول) موردنظر باشد، استفاده از دستگاه CTD توصیه می‌شود. در هنگام انجام آزمایش‌ها بهتر است دمای محیط بین ۲۰ تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد بوده و تحت هیچ شرایطی از ۲۵ درجه سانتی‌گراد تجاوز ننماید.

۴-۲- تعیین شوری به روش تیتراسیون و نقره‌سنجی[2]

۴-۲-۱- کلیات شیمیایی روش

در این روش میزان کلر موجود در نمونه با استفاده از نیترات نقره و در حضور کرومات پتاسیم به عنوان معرف، سنجیده می‌شود. پیش از تشکیل کرومات نقره که قرمزرنگ است «شکل (۴-۱) تغییر رنگ نمونه آب دریا را با اضافه نمودن کرومات پتاسیم نمایش می‌دهد»، کلرید نقره رسوب‌کرده و از روی مقادیر مصرف‌شده نمک نقره در تیتراسیون، میزان کلر برحسب میلی‌گرم بر گرم محاسبه و به میزان شوری تعمیم داده می‌شود. مراحل انجام آنالیز بهتر است در زیر نور چراغ‌های معمولی زردرنگ انجام پذیرد، زمینه ظرف تیتراسیون نیز بهتر است سفید باشد تا تشخیص ظهور رنگ پایانی تیتراسیون آسان‌تر شود.

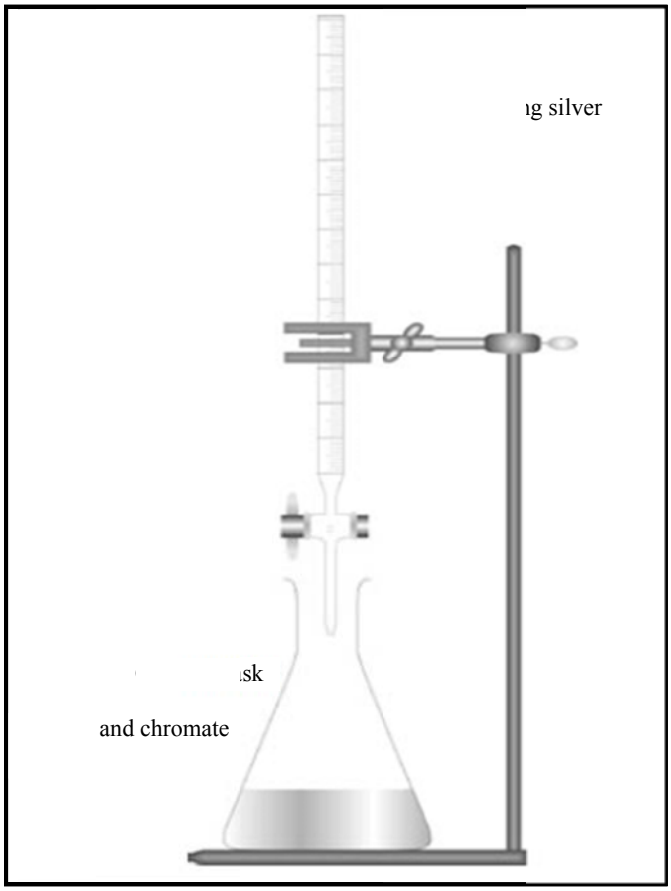
شکل ۴-۱- تغییر رنگ نمونه‌ی آب دریا پس از اضافه شدن کرومات پتاسیم (سمت چپ) و پس از اضافه شدن تدریجی نیترات نقره تا رسیدن به نقطه‌ی پایانی بارنگ آجری (سمت راست)

1- Ecosystem
2- Argentometric Method

omoorepeyman.ir

۴-۲-۲- تجهیزات و ابزار مورد نیاز

- پیپت خودکار ۱۰ میلی‌لیتری
- بورت ۲۵ میلی‌لیتری
- ظرف بشر ۲۰۰ میلی‌لیتری
- مگنت‌های همزن[1] و دستگاه همزن[2]
- نمونه‌بردار نیسکین
- بطری‌های نگهداری نمونه
- چوب‌پنبه
- گیره فلزی و پایه



شکل ۴-۲- ترسیمی از مجموعه ابزار مورداستفاده برای تیتراسیون

1- Magnetic Stir Bars
2- Magnetic Stirrer

omoorepeyman.ir

۴-۲-۳- روش نمونه‌برداری و نگهداری

بخشی از نمونه‌های آب که توسط نمونه‌بردار آب‌گرفته شده است، داخل بطری‌های کهربایی که به‌خوبی شسته و با آب دیونیزه آبکشی شده‌اند، ریخته می‌شود. پیش از ریختن نمونه‌ها نیز با مقداری از نمونه، بطری‌ها آبکشی می‌شود. بطری‌ها کاملا پر شود. از آنجا که هرگونه تبخیر در آب نمونه باعث تغییرات در شوری خواهد شد، درب بطری‌ها باید به‌خوبی مهروموم شود. به همین منظور باید از چوب‌پنبه‌هایی که قبلا به‌خوبی شسته شده است، استفاده نمود. پس از جا دادن چوب‌پنبه‌ها در درب بطری‌ها، اطراف آن‌ها نیز باید به‌خوبی با پارافیلم پیچیده و نهایتا نمونه‌ها به منظور جلوگیری از احتمال تبخیر در یخچال نگهداری شود. پس از باز شدن بطری‌ها، اندازه‌گیری شوری بایستی ظرف چند دقیقه انجام پذیرد. شایان‌ذکر است که نمونه‌ها نباید منجمد شوند. در صورت لزوم، تکرار مربوط به هر نمونه نیز بایستی در کوتاه‌ترین زمان بعد از آنالیز نمونه اصلی (حداکثر ۱ ساعت) انجام شود.

۴-۲-۴- معرف‌های ویژه مورد نیاز

۴-۲-۴-۱- محلول نیترات نقره (تقریبا ۰/۲۱ نرمال)

۳۷ گرم نیترات نقره با کیفیت آزمایشگاهی به ازای هر لیتر آب دیونیزه حل شده و محلول به‌دست‌آمده در بطری تاریک نگهداری شود. بهتر است این محلول در حجم‌های ۱۰ الی ۲۰ لیتری آماده و محلول تهیه‌شده باید قبل از استفاده به‌خوبی تکان داده شود.

۴-۲-۴-۲- معرف کرومات پتاسیم

برای تهیه معرف کرومات پتاسیم، ۳/۵ گرم کرومات پتاسیم باکیفیت آنالیزی آزمایشگاهی در هر لیتر آب حل می‌شود.

۴-۲-۵- روش آزمایشگاهی

۱- به‌وسیله پیپت، ۱۵ میلی‌لیتر نمونه آب دریا به بشر ۲۰۰ میلی‌لیتری بسیار تمیز اضافه شود.
۲- بشر بر روی همزن قرار داده شود.
۳- پانزده میلی‌لیتر از معرف به ظرف اضافه گردد.
۴- مرحله تیتراسیون به‌وسیله بورت خودکار حباب‌دار ۲۵ میلی‌لیتری آغاز شود.
۵- مگنت آهنربا درون نمونه آب قرار داده و همزن توسط کاربر روشن شود تا نمونه به‌خوبی و با سرعت بالا کاملا هم بخورد «در شکل (۴-۳) نمونه‌ای از مگنت همزن و دستگاه همزن مغناطیسی را نشان می‌دهد».

omoorepeyman.ir

شکل ۴-۳- مگنت همزن و دستگاه همزن مغناطیسی

۱- محلول نیترات نقره به‌وسیله یک پیپت خودکار به ظرف نمونه اضافه شود. با نزدیک شدن به نقطه انتهایی رنگ قرمزی که در ابتدا به صورت محلی در نمونه ایجاد شده است، در سرتاسر محلول شروع به پخش شدن می‌کند و در نقطه پایانی رنگ قرمز کمرنگی در سرتاسر نمونه قابل‌مشاهده است «شکل (۴-۴) مراحل انجام آزمایش را به صورت مرحله‌ای نشان داده است».

۲- در مراحل پایانی، جداره بشر با مقدار کمی آب مقطر شسته شود. به‌نحوی‌که اگر مقداری از نمونه به دیواره پاشیده شده باشد، به درون بشر برگشت داده شود.

۳- متصدّی برای اطمینان از آنکه به نقطه پایانی تیتراسیون رسیده است تا ۵ ثانیه بعد از ظهور رنگ (بدون اضافه کردن هرگونه ماده دیگری به بشر) باید صبر کند. درصورتی‌که رنگ به‌دست‌آمده ثابت نماند، قطره کوچکی از نیترات نقره (۰/۰۴ میلی‌لیتر یا کم‌تر) مجددا توسط متصدّی به بشر اضافه شود.

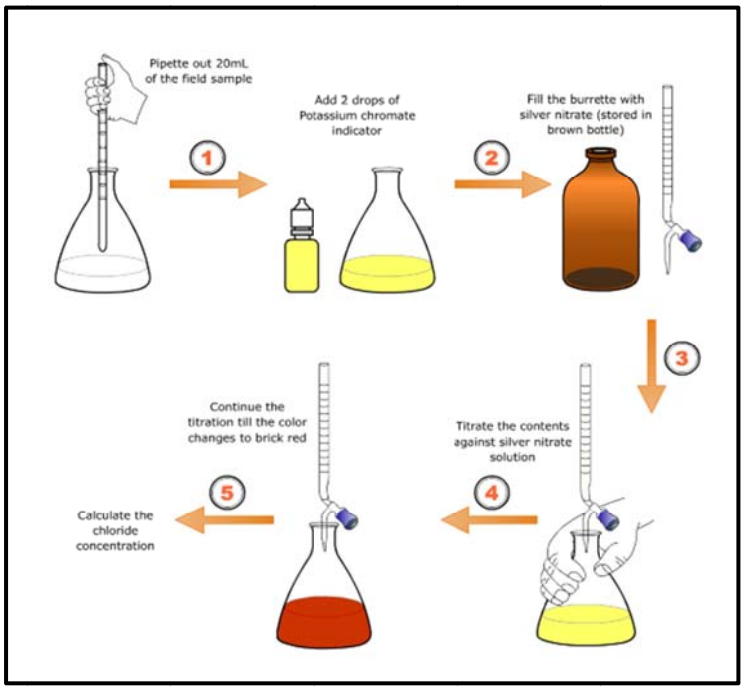
۴- مقدار مصرف‌شده‌ی محلول نقره باید با دقت (تا حد ۰/۰۱ میلی‌لیتر) به ثبت برسد.

۵- متوسط دمای نمونه نیز در مدت انجام تیتراسیون برای هر نمونه با دقت ۰/۱ درجه سانتی‌گراد توسط متصدّی یادداشت شود.

۶- به همین منظور می‌توان از دماسنج‌هایی که درون بطری‌های حاوی نمونه که در اتاق قرارگرفته است و با دمای اتاق به تعادل رسیده‌اند، استفاده کرد.

۷- دمای محلول نیترات نقره نیز در طی آزمایش باید مورد توجه قرارگیرد. بهتر است دمای محلول نقره از دمای معرف بالاتر بوده و این اختلاف درهرصورتی بیش از ۵ درجه سانتی‌گراد نباشد.

omoorepeyman.ir



شکل ۴-۴- مراحل آزمایشگاهی تعیین میزان کلر در آب دریا

۴-۲-۶- محاسبات

برای محاسبه‌ی شوری برحسب میزان کلر از رابطه ۴-۱ استفاده می‌شود.

$$Cl_{mg/L} = (A - B) \times N \times 35.45 \times 1000 / \text{Volume of Sample}(mL) \qquad (۱-۴)$$

وزن مولی کلر: ۳۵/۴۵g/ mol

(A-B): میزان محلول نیترات نقره مصرف‌شده (mL) در تیتراسیون

N: نرمالیته‌ی محلول نیترات نقره

به منظور ایجاد ارتباط بین میزان کلر به معادل شوری آن می‌توان از رابطه ۴-۲ و یا جداول مربوط به تبدیل میزان کلر به معادل شوری استفاده نمود.

$$S\%0 = 0/001806 \times Cl_{mg/L} \qquad (۲-۴)$$

۴-۳- سنجش میزان اکسیژن محلول

۴-۳-۱- کلیات شیمیایی روش

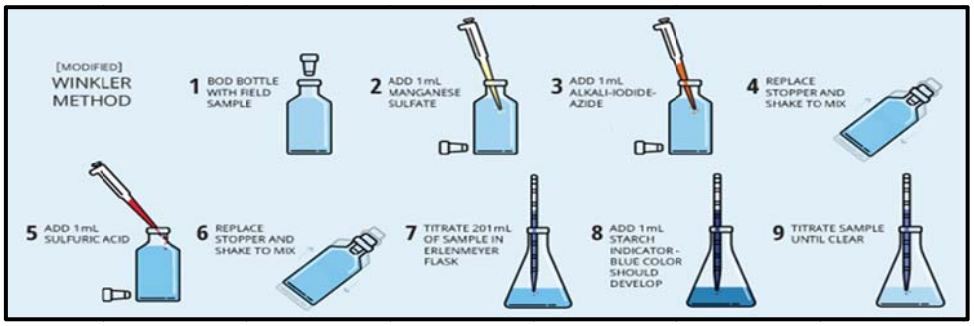
روشی که در ادامه توضیح داده می‌شود، همان روش وینکلر با مقداری تغییرات است که همچنان به عنوان روش معیار در اندازه‌گیری میزان اکسیژن محلول در آب دریا شناخته می‌شود «مراحل انجام آزمایش وینکلر در شکل (۴-۵) آورده شده است». محدوده اندازه‌گیری میزان اکسیژن در روشی که در ادامه به آن پرداخته می‌شود، معادل ۰/۰۰۵ الی

omoorepeyman.ir

8 mg-at/L است. در این روش مقداری از محلول Mn^{2+} همراه با یک باز قوی به نمونه افزوده می‌شود. تمام اکسیژن نمونه به‌سرعت، مقادیر متناظری از Mn^{2+} را به اشکال هیدروکسیدی آن اکسید می‌کند. زمانی که محلول به‌دست‌آمده در حضور یدید (I^{1-}) اسیدی شود، منگنز اکسیدشده بار دیگر به شکل Mn^{2+} تبدیل و مقادیری یدین (I_2) که متناظر با میزان اکسیژن محلول موجود در نمونه است، آزاد می‌شود. این یدین در نهایت توسط محلول استاندارد تیوسولفات، تیتر و نتایج با در نظر گرفتن نسبت‌های استوکیومتری ارائه می‌شود.

۴-۳-۲- ابزار و تجهیزات لازم

- بطری‌های ۳۰۰ میلی‌لیتری سنجش BOD
- پیپت ۵۰ میلی‌لیتری
- میکروپیپت
- بورت مدرج ۱۰ میلی‌لیتری
- میکرو بورت ۱ میلی‌لیتری
- ظرف‌های ۱۲۵ میلی‌لیتری مخروطی
- مگنت‌های همزن و همزن مغناطیسی
- منبع نور
- کاغذ لیتموس یا هرگونه pH سنج
- ترازوی الکتریکی
- پوآر



شکل ۴-۵- مراحل انجام روش Winkler برای اندازه‌گیری اکسیژن محلول

۴-۳-۳- نمونه‌برداری و نگهداری

- ظروف BOD که نمونه‌ای از آن در شکل (۴-۶) قابل‌مشاهده است باید دو بار توسط نمونه آب موردنظر، آبکشی شود.

omoorepeyman.ir

- نمونه باید به‌اندازه حجم ظروف و به نحوی درون بطری‌ها ریخته شود که هیچ فضای خالی در بالای ظرف باقی نمانده باشد.
- زمانی که نمونه‌ها مستقیما توسط بطری‌ها از آب سطحی برداشته می‌شود، لازم است بطری‌ها به صورتی در آب فرو روند که حباب و یا آشفتگی در هنگام نمونه‌برداری در بطری ایجاد نشود. بهتر است در این حالت پس از آبکشی چندباره بطری‌ها توسط آب سطحی، بطری به‌آرامی و تا دهانه خود درون آب فرو برده شود. سپس به‌آرامی دهانه بطری کج گشته تا نمونه آب وارد آن شود. البته برای به‌دست آوردن بهترین نتیجه آب‌شویه کردن آب دریا به درون بطری‌ها توصیه عملکرد مناسب‌تری است.

شکل ۴-۶- بطری BOD

- اگر نمونه‌ها توسط فرد نمونه‌بردار گرفته‌شده باشد، زیر نمونه‌های[1] مرتبط با سنجش اکسیژن باید سریعا و به عنوان نخستین زیر نمونه‌ها، به بطری‌های BOD منتقل شود تا حدی که هیچ فضای خالی در بطری‌ها باقی نمانده باشد. این مساله به‌ویژه در مورد آب‌های مناطق عمیق که میزان اکسیژن پایینی دارند، از اهمیت مضاعفی برخوردار است.
- حداکثر زمانی که برای برداشتن زیر نمونه مربوط به سنجش اکسیژن محلول توصیه می‌شود، ۱۵ دقیقه است. در این حالت اندازه‌گیری میزان اکسیژن محلول باید ظرف مدت حداکثر ۱ ساعت انجام شود، چراکه میزان اکسیژن در اثر فعالیت‌های باکتریایی و نیز نوسانات دمایی تغییر خواهد کرد.
- بطری‌ها در این فاصله باید در دمای پایین و به دور از نور قرار داده شوند.
- اگر امکان آنالیز سریع وجود ندارد، حتما مقداری محلول منگنز سولفات و یدید به بطری‌ها اضافه شود. ظروف نگهداری زیر نمونه‌های اکسیژن محلول نباید از برنج و دیگر فلزات باشد، چراکه مقادیر زیادی از اکسیژن آب با آن ترکیب و اکسیدهای فلزی ایجاد خواهد کرد (استفاده از ظروف شیشه‌ای اکیدا توصیه می‌شود).

1- Subsamples

omoorepeyman.ir

۴-۳-۴- معرف‌های ویژه

۴-۳-۴-۱- معرف منگنز سولفات[1]

به منظور تهیه معرف منگنز سولفات ۴۸۰ گرم منگنز سولفات ۴ هیدراته ($MnSO_4,4H_2O$) با درجه خلوص آزمایشگاهی در آب دیونیزه حل و به حجم ۱ لیتر رسانده شود.

۴-۳-۴-۲- محلول بازی یدید[2]

۵۰۰ گرم سدیم هیدروکسید با درجه خلوص آزمایشگاهی در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شود، سپس در ظرف دیگری ۳۰۰ گرم یدید پتاسیم در ۴۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل و دو محلول به‌دست‌آمده باهم ترکیب شوند. در این پروسه مقدار زیادی گرما آزاد می‌شود، بنابراین باید کاربران حتما از تجهیزات آزمایشگاهی محافظ استفاده و نکات ایمنی را رعایت کنند.

۴-۳-۴-۳- محلول نشانگر نشاسته[3]

برای تهیه این محلول ۲ گرم نشاسته در ۳۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه ریخته سپس تقریبا ۲۰ درصد محلول سدیم هیدروکسید به آن اضافه و به‌شدت هم زده شود تا محلول شفافی تشکیل حاصل گردد. پس از ۲ ساعت، مقداری کلریک اسید غلیظ به آن اضافه‌شده تا کاغذ لیتموس حالت اسیدی را نشان دهد. به دنبال آن ۲ میلی‌لیتر استیک اسید سرد به محلول حاصل اضافه گشته و حجم نهایی به ۱ لیتر رسانیده شود. شایان‌ذکر است این محلول تا زمانی که رنگ آبی غلیظ را داشته باشد، این نشانگر قابل‌استفاده است.

۴-۳-۵- روش آزمایشگاهی

۱- درب بطری BOD برداشته و ۱ میلی‌لیتر معرف سولفات منگنز توسط میکروپیپت به آن اضافه شود.
۲- سپس ۱ میلی‌لیتر معرف بازی یدید توسط میکروپیپت به بطری اضافه شود.
۳- در این مرحله باید درب ظرف بسته و به‌شدت تکان داده شود تا هیدروکسیدهای منگنز تشکیل‌شده به‌طور یکنواخت در سراسر ظرف پخش شود.
۴- پس از ته‌نشینی هیدروکسیدها (۲ تا ۳ دقیقه)، بطری‌ها بار دیگر تکان داده شود.
۵- یک میلی‌لیتر سولفوریک اسید غلیظ به ظرف اضافه و درب آن دوباره محکم شود.

1- Manganous Sulphate Reagent
2- Alkaline Iodide Solution
3- Starch Indicator Solution

omoorepeyman.ir

۶- ظرف مجددا تکان داده‌شده تا تمام محتویات آن به شکل محلول درآید.

۷- در طول ۱ ساعت پس از اسیدی شدن، ۵۰ میلی‌لیتر از نمونه توسط پیپت به داخل ظرف مخروطی رنگی منتقل شود.

۸- در یک‌لحظه، نمونه با اضافه کردن استاندارد ۰/۰۱ نرمال تیوسولفات تا جایی که یک رنگ کمرنگ کاهی حاصل شود، تیتر می‌شود.

۹- پنج میلی‌لیتر نشانگر نشاسته اضافه و تیتراسیون کامل شود.

۱۰-در این مرحله باید کاربر ۲۰ میلی‌لیتر از نمونه را به داخل استوانه مدرج ۲۵ میلی‌لیتری منتقل نماید.

۱۱-یک مگنت به ته ظرف انداخته و همزن مغناطیسی روشن و نمونه هم زده شود.

۱۲-نشانگر نشاسته برای رسیدن به مرحله نهایی تیتراسیون به استوانه مدرج اضافه و مقدار آن به‌دقت ثبت شود.

۴-۳-۶- محاسبات

مقدار اکسیژن محلول توسط رابطه ۴-۳ (زمانی که از ۵۰ میلی‌لیتر نمونه موجود در ظرف BOD ۳۰۰ میلی‌لیتری استفاده شود) به دست می‌آید:

$$mg\text{-}at\,O_2 / Liter = 0.1006 \times f \times V \qquad (۳-۴)$$

اگر X میلی‌لیتر از بطری BOD با حجم Y میلی‌لیتر برداشت شود، رابطه ۴-۴ به صورت زیر خواهد بود:

$$mg\text{-}at\,O_2 / Liter = \left[Y / (Y-2) \right] \times 5 / X \times f \times V \qquad (۴-۴)$$

V: میزان تیوسولفات مورداستفاده در تیتراسیون

f: محاسبه‌ی مقدار این ضریب در بخش ۴-۳-۸-۴ ارائه شده است.

۴-۳-۷- نکات

- در هنگام اضافه کردن معرف‌ها توسط پیپت، دهانه پیپت بایستی در زیر سطح نمونه‌های آب بطری‌ها قرار داده و معرف‌ها به آن‌ها افزوده شود. در این حالت معرف‌ها سریعا وارد نمونه شده و آنچه از بطری سرریز می‌شود، نمونه آب (نه معرف) خواهد بود.
- هیچ‌گونه تاخیری در عملکرد تیتراسیون نباید ایجاد شود و تیوسولفات را باید به‌سرعت به نمونه در حال تیتر شدن اضافه نمود.

omoorepeyman.ir

۴-۳-۸- کالیبراسیون

۴-۳-۸-۱- محلول نیم نرمال تیوسولفات

محلول نیم نرمال تیوسولفات متشکل از ۱۴۵ گرم سدیم تیوسولفات آنالیزی $(Na_2S_2O_3,5H_2O)$ و ۰/۱ گرم سدیم کربنات محلول در یک لیتر آب دیونیزه و همچنین ۱ قطره کربن بی‌سولفید (CS_2) به ازای هر لیتر باید به آن اضافه شود. این محلول در مقادیر زیاد باید تهیه و در ظروفی با درب محکم در دماهایی کم‌تر از ۲۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شود.

$$0.1mL\ of 0.5\ thiosulphate = 0.25\,mg\text{-}at\,O_2 \qquad (۵-۴)$$

رابطه ۴-۵ بیانگر آن است که هر میلی‌لیتر از محلول به‌دست‌آمده حاوی ۰/۲۵ $mg-at\,O_2$ است.

برای ساختن محلول ۰/۰۱ نرمال تیوسولفات کافی است ۲/۹ گرم تیوسولفات در ۱ لیتر آب دیونیزه (به روشی که برای نیم نرمال تیوسولفات ذکر شد) حل شود.

۴-۳-۸-۲- محلول ۰/۱ نرمال یدات

مقداری پتاسیم یدات (KIO_3) باکیفیت آزمایشگاهی را به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده تا خشک شود. پس از خنک شدن، دقیقا ۳/۵۶۷ گرم از آن را وزن و نمک مزبور را به ۲۰۰ تا ۳۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه شده اضافه نموده و به‌آرامی حرارت داده تا انحلال کامل شود. پس از سرد شدن، محلول ساخته‌شده، به ظرف ۱ لیتری منتقل و به حجم رسانده شود.

محلول ۰/۰۱ نرمال یدات به روش بالا و با استفاده از ۰/۳۵۶۷ گرم از نمک پتاسیم یدات به دست خواهد آمد.

۴-۳-۸-۳- تعیین شاهد

روشی که برای اندازه‌گیری نمونه‌های حقیقی توضیح داده شد، برای تعیین شاهد نیز به کار می‌رود با این تفاوت که هیچ یداتی به آن اضافه نمی‌شود. اگر کیفیت مواد شیمیایی از نوع آزمایشگاهی باشد، در صورت اضافه نمودن محلول نشاسته هیچ رنگ آبی نباید ایجاد شود. اگر مقداری رنگ آبی ایجاد شود، تصحیح مقدار شاهد باید انجام شود.

۴-۳-۸-۴- تعیین شاخص f

۱- سیصد میلی‌لیتر بطری BOD از آب دریا پر می‌شود.
۲- یک میلی‌لیتر سولفوریک اسید غلیظ و به دنبال آن ۱ میلی‌لیتر از محلول بازی یدید به نمونه افزوده می‌شود.
۳- درب ظرف بسته‌شده و نمونه کاملا تکان داده شود.
۴- درب بطری پس از مدتی باز و ۱ میلی‌لیتر منگنز سولفات به آن افزوده گردد.
۵- درب ظرف بسته و تکان داده شود.
۶- پنجاه میلی‌لیتر از محلول فوق به درون ظروف تیتراسیون منتقل شود.

omoorepeyman.ir

۷- دو ظرف به عنوان شاهد انتخاب گردد.

۸- به چهار ظرف دیگر ۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱ یا ۰/۰۱ نرمال یدات توسط پیپت اضافه شود.

۹- بین ۲ تا ۵ دقیقه به ماده حاصله فرصت داده شود. دما در این مرحله باید کم‌تر از ۲۵ درجه سانتی‌گراد باشد و ظروف در معرض تابش مستقیم نور نباشند.

۱۰-تیتراسیون یدین با مقداری تیوسولفات انجام و شاخص f با رابطه ۴-۶ محاسبه می‌شود:

$$f = L / v(0.5N\ \text{thiosulphate})$$

$$f = 5 / v(0.01N\ \text{thiosulphate}) \qquad (۶-۴)$$

v: میزان تیوسولفات به‌کاررفته در تیتراسیون به میلی‌لیتر است.

میانگین مقادیر به‌دست‌آمده برای شاخص f که پیش‌تر توسط رابطه ۴-۶ ارائه شد، برای کمّی کردن میزان اکسیژن محلول به کار می‌رود.

۴-۴- اکسیژن خواهی زیستی (BOD)

این معیار مهم‌ترین ابزار سنجش مواد آلی قابل‌تجزیه زیست‌شناختی است و درواقع به میزان اکسیژن مصرف‌شده توسط میکروارگانیسم‌های تجزیه‌کننده هوازی برای تجزیه مواد آلی موجود در نمونه آب و فاضلاب اشاره می‌نماید. از آنجا که تجزیه مواد آلی توسط میکروارگانیسم‌های هوازی فرآیندی پیوسته است، بنابراین میزان اکسیژن مصرف‌شده توسط آن‌ها در یک بازه زمانی مشخص (معمولا ۵ روز و در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد) اندازه‌گیری و بیان می‌شود (BOD_5).

۴-۴-۱- کلیات روش

در این روش، بطری‌های مخصوص تیره ۳۰۰ میلی‌لیتری که کاملا از آب پرشده و به‌خوبی درب آن‌ها بسته‌شده است، در داخل انکوباتور به مدت ۵ روز و در دمای ۱±۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شود. میزان اکسیژن محلول قبل و بعد از انکوباسیون اندازه‌گیری می‌شود. اختلاف غلظت‌های به‌دست‌آمده بیانگر میزان BOD_5 است. محدوده غلظتی که با این روش قابل اندازه‌گیری است ۱ الی ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر است.

۴-۴-۲- ابزار و تجهیزات مورداستفاده

- اکسیژن سنج
- pH سنج
- همزن مغناطیسی
- آهنربای کوچک تفلونی
- بطری‌های اندازه‌گیری ۳۰۰ میلی‌لیتری BOD

omoorepeyman.ir

- ظرف ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری
- پیپت
- بورت
- پمپ
- پارافیلم، برچسب

۴-۴-۳- نمونه‌برداری و نگهداری نمونه‌ها

۱- نمونه‌های آب از عمق موردنظر توسط بطری نیسکین برداشته شود.

۲- پس از بیرون آوردن بطری نیسکین، اولین زیر نمونه‌هایی که معمولا از آن برداشته می‌شود، نمونه‌های مربوط به اکسیژن محلول و یا BOD است.

۳- درب بطری‌های BOD را باز و شلنگ نمونه‌بردار در کف آن قرار داده شود.

۴- درب نمونه‌بردار باید به‌آرامی باز و اجازه داد تا آب کاملا از بطری لبریز شود.

۵- شلنگ باید به‌آرامی از بطری خارج و سپس درب بطری BOD محکم بسته شود.

۶- مشخصات هر نمونه بر روی برچسب بطری یادداشت شود.

۷- اطراف دهانه بطری با پارافیلم محکم و بلافاصله بطری‌ها به یخچال و یا یونولیت محتوی یخ منتقل شود.

۸- اندازه‌گیری‌های مرتبط با BOD باید در اولین فرصت ممکن و حداکثر ظرف ۲۴ ساعت آغاز و از منجمد کردن نمونه‌ها اجتناب شود.

۴-۴-۴- روش کار

۱- پیش از شروع آنالیزها، تمام نمونه‌ها باید در دمای آزمایشگاه قرار داده شود.

۲- پس‌ازآنکه نمونه‌ها به دمای محیط نزدیک شدند، درب بطری‌های BOD را باز نموده و میزان اکسیژن محلول هر یک با اکسیژن سنج اندازه‌گیری و یادداشت شود، تمام این فعالیت‌ها باید توسط متصدّی‌ای که به مراحل آزمایش آشنا هست در سریع‌ترین زمان ممکن صورت پذیرد.

۳- درصورتی‌که مقداری از آب بطری‌ها کم شده باشد، حجم کاهش‌یافته با آب دیونیزه جایگزین شود.

۴- الکترودهای اندازه‌گیری اکسیژن باید هر بار پس از استفاده به‌خوبی توسط آب و شوینده شسته و با آب دیونیزه آبکشی شود تا آلودگی بین نمونه‌ها منتقل نشود.

۵- درب بطری‌ها محکم بسته و به نحو مقتضی، از مهروموم شدن آن‌ها اطمینان حاصل شود.

۶- در این مرحله بطری‌ها به درون انکوباسیون منتقل و انکوباسیون به مدت ۵ روز در دمای ۱±۲۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم می‌شود.

omoorepeyman.ir

۷- پس از ۵ روز مجددا مقادیر اکسیژن محلول قرائت شود. اختلاف مقادیر به‌دست‌آمده نشان‌دهنده میزان اکسیژن مصرفی در خلال انکوباسیون است. با تقسیم اختلاف به‌دست‌آمده بر حجم بطری‌ها (در اینجا ۰/۳ لیتر) میزان BOD_5 برحسب میلی‌گرم بر لیتر به دست خواهد آمد.

۴-۵- اندازه‌گیری کربن دی‌اکسید کل در آب دریا

این روش در حقیقت برگرفته از روش موسوم به Van Slyke gas analysis است که برای ۵ میلی‌لیتر نمونه بهینه‌شده و برای اندازه‌گیری و مطالعه تغییرات جزئی غلظت‌های کربن دی‌اکسید که در فرآیندهای زیستی موجود در آب دریا اتفاق می‌افتد، از دقت کافی برخوردار است.

۴-۵-۱- کلیات روش

در این روش ۵ میلی‌لیتر از آب دریا در دستگاه Van Slyke gas analysis ریخته شده و به آن هیدروکلریک اسید اضافه می‌شود. گاز کربن دی‌اکسید حاصل تا حجم ۰/۵ میلی‌لیتر فشرده می‌شود و فشار لازم برای اعمال این فشردگی با استفاده از یک فشارسنج جیوه‌ای ثبت می‌شود. در مرحله بعدی، کربن دی‌اکسید موجود در نمونه گاز با استفاده از یک جاذب بازی موجود در دستگاه از نمونه حذف و بار دیگر و پس از کاهش مجدد حجم تا ۰/۵ میلی‌لیتر، میزان فشار حاصل اندازه‌گیری شود. میزان کربن دی‌اکسید کل از اختلاف فشارها و پس از اعمال تصحیحات مرتبط با شوری و درجه حرارت، ثبت شود.

۴-۵-۲- ابزار و تجهیزات لازم

- پیپت ۵ میلی‌لیتری مخصوص Van Slyke
- دستگاه Van Slyke gas analysis مجهز به فشارسنج با درجه‌بندی ۱ میلی‌متر (نوع مناسب این دستگاه از Frederick G. Keyes Inc., Cambridge, Massachusetts, USA قابل تهیه است)
- جیوه
- ظروف شیشه‌ای کهربایی
- نمونه‌بردار نیسکین
- بشر کوچک ۱۰۰ میلی‌لیتری
- پیپت‌های مدرج ۱ میلی‌لیتری
- یونولیت و یخ
- برچسب و خودکار و پارافیلم
- سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید با درجه آزمایشگاهی و آب دیونیزه

omoorepeyman.ir

۴-۵-۳- نمونه‌برداری

۱- بطری نیسکین و یا نمونه‌بردار روزت[1] (شکل ۴-۷) در عمق موردنظر جایگذاری شود.

۲- وزنه رهاشونده (در مورد بطری نیسکین) به آب فرستاده شود تا نمونه‌برداری در عمق موردنظر انجام پذیرد.

۳- بطری به سطح آب آورده شده و بطری‌های نگهداری کهربایی که از قبل به‌خوبی شسته شده‌اند، با استفاده از آب موجود در نمونه‌بردار آبکشی و سپس خشک شود.

۴- بار دیگر نمونه‌برداری به طریقی که اشاره شد انجام شود.

۵- در این مرحله شیلنگ نمونه‌بردار در ته ظرف قرار می‌گیرد و سپس درب نمونه‌بردار به‌آرامی باز می‌شود.

۶- پس‌ازآنکه بطری‌های حاوی نمونه کاملا پر شد، شیلنگ باید به‌آرامی از ظرف خارج شود.

۷- درب ظروف باید محکم بسته و دور آن با پارافیلم مهروموم شود تا از هرگونه تبادل فیزیکی و شیمیایی جلوگیری شود.

۸- بطری‌ها به درون یونولیت‌های حاوی یخ منتقل و در تاریکی نگهداری شود.

۹- درصورتی‌که از آب سطحی نمونه‌برداری می‌شود، می‌توان مستقیما بطری‌های کهربایی را از نمونه پر نمود. به همین منظور لازم است بطری‌ها به صورت وارونه داخل آب‌شده و سپس با کج کردن آن‌ها نمونه‌برداری به‌آرامی انجام و در همان‌جا درب ظرف بسته شود.

۱۰-در هیچ شرایطی نباید فاصله میان نمونه‌برداری و آنالیزهای آزمایشگاهی از ۲ ساعت بیش‌تر شود.

شکل ۴-۷- نمونه‌برداری از آب دریا

1- Rosette Sampler

omoorepeyman.ir

۴-۵-۴- معرف‌های ویژه

الف- معرف سولفوریک اسید

به منظور تهیه معرف سولفوریک اسید ۱۰ میلی‌لیتر اسید در ۱ لیتر آب دیونیزه حل شود.

ب- معرف سدیم هیدروکسید

صد میلی‌لیتر آب دیونیزه به مدت ۲ تا ۳ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه قرار داده تا گازهای موجود در آن خارج شود. سریعا این محلول باید سرد و ۲۰ گرم سدیم هیدروکسید در آن حل شود. پس از سرد شدن، محلول حاصل به ظروف مناسب که به‌خوبی مهروموم شده است، منتقل می‌شود.

۴-۵-۵- روش آزمایشگاهی

۱- یک میلی‌لیتر سولفوریک اسید با پیپت جدا کرده و به محفظه دستگاه اضافه می‌شود.

۲- پنج میلی‌لیتر از نمونه که با پیپت خودکار برداشته و توسط متصدّی به دستگاه معرفی شود.

۳- دستگاه باید سریعا بسته شود.

۴- زمانی باید در نظر گرفت تا واکنش‌ها کامل شود.

۵- فشار به‌دست‌آمده ثبت گردد.

۶- پس از مدتی با هدایت گاز حاصله به روی جاذب دستگاه و جذب کربن دی‌اکسید، فشار، بار دیگر خوانده شود.

۴-۵-۶- محاسبات

پس از محاسبه، اختلاف فشارها از جدول (۴-۱) و از رابطه ۴-۷ الی رابطه ۴-۹ برای گزارش میزان کربن دی‌اکسید کل استفاده می‌شود.

جدول ۴-۱- محاسبه میزان کربن دی‌اکسید کل با روش گاز سنجی

میزان کلر Cl%0	میزان شوری S%0	۱۸ درجه سانتی‌گراد	۱۹ درجه سانتی‌گراد	۲۰ درجه سانتی‌گراد	۲۱ درجه سانتی‌گراد	۲۲ درجه سانتی‌گراد	۲۳ درجه سانتی‌گراد	۲۴ درجه سانتی‌گراد	۲۵ درجه سانتی‌گراد
۱۳	۲۳/۵	۷۶/۹۸	۷۶/۴۸	۷۵/۹۹	۷۵/۴۹	۷۴/۹۸	۷۴/۵۵	۷۴/۰۹	۷۳/۶۹
۱۵	۲۷/۰	۷۶/۸۵	۷۶/۳۴	۷۵/۸۷	۷۵/۳۸	۷۴/۹۰	۷۴/۴۶	۷۴/۰۱	۷۳/۶
۱۷	۳۰/۵	۷۶/۷۱	۷۶/۲۳	۷۵/۷۶	۷۵/۳	۷۴/۸۲	۷۴/۳۸	۷۳/۹۲	۷۳/۵
۱۹	۳۴/۵	۷۶/۵۸	۷۶/۱۲	۷۵/۶۲	۷۵/۱۷	۷۴/۶۸	۷۴/۲۷	۷۳/۸۰	۷۳/۴

جدول (۴-۱) مقادیر ضریب اصلاحی F را در رابطه ۴-۷ ارائه می‌دهد:

$$mg\ CO_2 / m^3 = (P_1 - P_2) \times F \qquad (۴-۷)$$

omoorepeyman.ir

مقدار بالابر حسب لیتر معادل است با رابطه ۴-۸

$$mg\ CO_2 / L = mg\ CO_2 / m^3 \times 0.003666 \quad (۸-۴)$$

برای تبدیل به میلی‌مول بر ایتر از رابطه ۴-۹ استفاده می‌شود.

$$Milimole\ CO_2 / L = mg\ CO_2 / m^3 \times 0.0000833 \quad (۹-۴)$$

۴-۶- قلیائیت

قلیائیت آب به ظرفیت آن در خنثی کردن اسیدها اشاره دارد و در حقیقت مجموع بازهای قابل تیتر شدن موجود در آب است. به بیان علمی‌تر، قلیائیت کل تعداد میلی اکی والان‌هایی از یون هیدروژن است که توسط ۱ کیلوگرم از آب دریا خنثی می‌شود. این مقدار تقریبا با اسید مورد نیاز برای تیتر کردن یک نمونه تا pH معادل ۴/۵ برابری می‌کند. از آنجا که قلیائیت در بیش‌تر آب‌های سطحی در اثر حضور کربنات، بی‌کربنات و محتوای هیدروکسیدهای موجود در آب است، میزان آن در آب‌ها معمولا بر اساس مقدار ترکیبات مزبور بیان می‌شود. قلیائیت کل اغلب بر واحد لیتر (در ۲۰ درجه سانتی‌گراد) بیان می‌شود.

۴-۶-۱- قلیائیت کربناته

میزان قلیائیت کربناته تعداد میلی اکی والان‌های یون هیدروژن است که توسط یک کیلوگرم از آب دریا و یا یک لیتر از آن در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد خنثی می‌شود. در آب‌های دریایی با شوری‌هایی بیش‌تر از ۱۰ درصد، قلیائیت کل مجموعه‌ای از یون‌های کربنات، بی‌کربنات، بورات و هیدروکسیل است و تاثیر آنیون‌های دیگر قابل‌چشم‌پوشی است.

اگر محدوده pH ۳/۵ الی ۳/۸ باشد می‌توان غلظت‌های $[H]^{+}$ و $[OH]^{1-}$ را در محاسبات حذف کرد. برای pH پایین‌تر از ۷/۳ نیز از میزان $[H_2BO_3]^{1-}$ چشم‌پوشی می‌شود. البته موارد فوق‌الذکر بسیار به‌ندرت اتفاق می‌افتد. شایان‌ذکر است که میزان قلیائیت معمولا به صورت میلی‌گرم بر لیتر کلسیم کربنات بیان می‌شود.

۴-۶-۱-۱- کلیات شیمیایی روش

در این روش قلیائیت با استفاده از سولفوریک اسید و تیتراتور دیجیتال اندازه‌گیری می‌شود. مقداری اسیدسولفوریک به نمونه آب افزوده شده تا ترکیبات قلیایی موجود (کربنات، بی‌کربنات و هیدروکسیدها) به کربنیک اسید تبدیل شود. توجه شود که افزودن اسید تا به حدی که pH به ۴/۲ برسد ادامه خواهد داشت.

۴-۶-۱-۲- ابزار و تجهیزات لازم

- دستگاه تیتراتور دیجیتال (شکل ۴-۸)
- استوانه مدرج ۱۰۰ میلی‌لیتری

omoorepeyman.ir

- بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری
- pH سنج
- دماسنج
- آب دیونیزه
- استانداردهای ۰/۵ نرمال قلیائیت
- کارتریج ۰/۱۶ نرمال سولفوریک اسید
- همزن مغناطیسی و مگنت‌های مغناطیسی

شکل ۴-۸- نمونه‌ای از تیتراتور دیجیتال

۴-۶-۱-۳- نمونه‌برداری و نگهداری

۱- نمونه‌های آب سطحی با فروبردن آهسته ظروف به داخل آب و نمونه‌های آب عمیق با استفاده از نمونه‌بردار نیسکین تهیه شود.

۲- بطری‌های نمونه‌بردار کاملا پر و درب آن‌ها محکم بسته شود.

۳- بطری‌ها در جای خنک و دور از نور گذاشته شده و آنالیزها تا ۲۴ ساعت انجام شود.

۴- پیش از آنالیزها به نمونه‌ها فرصت کافی داده شود تا به دمای اتاق برسند.

۴-۶-۱-۴- روش کار

۱- قبل از شروع آنالیزها، نمونه‌ها با دمای اتاق هم‌دما شوند.

۲- دستگاه تیتراتور دیجیتال به کارتریج متصل شود.

۳- چند قطره از سولفوریک اسید را از تیتراتور عبور داده تا تیتراتور هواگیری شود.

۴- رقم شمار دستگاه بر روی صفر تنظیم شود.

۵- پیچ تیتراتور بسته شود.

۶- متصدّی باید اندازه pH نمونه را اندازه‌گیری نماید.

omoorepeyman.ir

۷- مگنت به درون ظرف نمونه انداخته شده و نمونه بر روی همزن مغناطیسی جایگذاری شود.

۸- همزن روشن شده تا نمونه به‌خوبی هم زده شود.

۹- تیتراتور بر روی ظرف حاوی نمونه قرار داده شود.

۱۰-پیچ تیتراتور باز و محلول سولفوریک اسید به آن معرفی شود.

۱۱-به‌محض رسیدن pH به ۴/۵ رقم تیتراتور توسط متصدّی ثبت شود.

۱۲-تیتراسیون تا رسیدنpH به ۲/۴ ادامه و رقم تیتراتور در این pH نیز یادداشت گردد «شکل (۴-۹) نمونه‌ای از تجهیزات اندازه‌گیری قلیایت به روش تیتراسیون را نشان می‌دهد».

شکل ۴-۹- اندازه‌گیری قلیائیت به روش تیتراسیون

۴-۶-۱-۵- محاسبات

از رابطه ۴-۱۰ برای محاسبات استفاده می‌شود.

$$\text{Alkalinity}\left(\text{asmg / L } CaCo_3\right) = \left(2a - b\right) \times 0.1 \qquad (۴-۱۰)$$

a: رقم‌های تیتراتور در pH معادل ۴/۵

b: رقم‌های شمارش‌گر در pH معادل ۴/۲

۴-۶-۲- اندازه‌گیری قلیائیت کل با استفاده از روابط pH و شوری

۴-۶-۲-۱- کلیات شیمیایی روش

۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه آب دریا با ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۱۰۰ نرمال هیدروکلریک اسید مخلوط و pH آن به‌دقت اندازه‌گیری می‌شود. مقدار اسید اضافی که برای تیتراسیون لازم است، با استفاده از مقدار pH و شاخص تجربی به دست می‌آید.

۴-۶-۲-۲- ابزار و تجهیزات لازم

- pH سنج خودکار با دقت حداقل ۰/۰۲۵± (illegible)
- بطری‌های پلی‌اتیلنی دهان‌گشاد ۲۰۰ میلی‌لیتری

omoorepeyman.ir

- پیپت
- بشر یک لیتری مدرج
- ترازوی الکتریکی با دقت بالا

۴-۶-۲-۳- نمونه‌برداری و نگهداری نمونه‌ها

۱- بهتر است نمونه‌های آب دریا در ظروف پلی‌اتیلنی و یا شیشه‌ای ریخته شود.

۲- ظروف مزبور باید به مدت چندین روز در داخل محلول ۱ درصد هیدروکلریک اسید خیسانده و سپس توسط آب دیونیزه شده به‌دقت و چندین بار آبکشی شوند.

۳- درب ظروف حاوی نمونه برای جلوگیری از تبخیر باید محکم بسته شود و آنالیزهای مرتبط در همان روز انجام پذیرد. در صورت تاخیر باید ظروف نمونه در دماهای پایین و به‌دوراز نور نگهداری شود.

۴-۶-۲-۴- معرف‌های مورد نیاز

الف- محلول استاندارد ۰/۰۱۰۰۰ نرمال هیدروکلریک اسید

مقداری از هیدروکلریک اسید با آب دیونیزه شده رقیق می‌شود تا نرمالیته آن به ۰/۱۰۰۰ برسد. محلول به‌دست‌آمده با استفاده از پیپت دقیقا ۱۰ مرتبه رقیق‌شده تا به نرمالیته مورداشاره برسد.

ب- بافر استاندارد ۰/۰۵ مولار پتاسیم هیدروژن فتالئات (pH معادل ۴/۰۰ در دمای ۲۵-۲۰ درجه سانتی‌گراد)

۱۰/۲۱ گرم پتاسیم هیدروژن فتالئات ($KHC_8H_4O_4$) با درجه خلوص آزمایشگاهی توزین و درون بشر یک لیتری ریخته می‌شود. ترکیب مزبور در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه شده حل و مقدار آن به یک لیتر رسانده شود. محلول حاصل به درون بطری‌های شیشه‌ای منتقل و درب آن برای جلوگیری از تبخیر شدن محکم بسته شود. بافر ساخته‌شده برای مدت‌زمان طولانی قابل‌استفاده است. بهتر است وزن بطری حاوی بافر به‌دقت و توسط ترازوی الکتریکی اندازه‌گیری و یادداشت شود و پیش از هر بار استفاده مجددا توزین شده و مقادیر تبخیر شده احتمالی جبران شود.

۴-۶-۲-۵- روش کار

۱- دقیقا ۲۵ میلی‌لیتر استاندارد ۰/۰۱۰۰ نرمال هیدروکلریک اسید توسط پیپت برداشته شود.

۲- این استاندارد به درون ظرف تمیز ۲۰۰ میلی‌لیتری پلی‌اتیلنی دهان‌گشاد پیچ‌دار ریخته شود.

۳- صد میلی‌لیتر نمونه آب دریا توسط پیپت به بطری اضافه شود.

۴- دهانه بطری بسته و محتویات آن به‌خوبی تکان داده شود.

۵- بطری برای مدتی در دمای اتاق باقی و سپس pH آن قرائت شود (برای استاندارد کردن pH سنج باید از بافر پتاسیم هیدروژن فتالئات استفاده نمود (pH سنج مقادیر pH بافر را در دمای ۲۰ تا ۲۵ درجه باید ۴/۰۰ قرائت کند).

omoorepeyman.ir

۴-۶-۲-۶- محاسبات

مقادیر aH متناسب با pH اندازه‌گیری شده از

- استخراج شود.
- مقادیر f از متناظر با pH و شوری از جدول (۴-۳) استخراج شود.
- مقدار قلیائیت کل از رابطه ۴-۱۱ محاسبه می‌شود.

$$\text{Total alkalinity} = 2.500 - \left(1250 a_H / f\right) \qquad (۱۱-۴)$$

۴-۶-۲-۷- نکات ضروری

- برای مقادیر کلر معادل ۱۲ الی ۱۸ قسمت در هزار (شوری ۲۲psu تا ۳۳psu) و مقادیر pH ۳ الی ۳/۹، قلیائیت کل را می‌توان مستقیما از جدول (۴-۴) به‌دست آورد.
- اگر pH نهایی بیش از ۴/۰ به‌دست‌آمده است (این مساله معمولا در آب‌های دریا با شوری‌های بالاتر از ۳۳ psu پیش می‌آید)، الکترودها از محلول خارج و بدون شسته شدن آن‌ها، ۵/۰۰ میلی‌لیتر از استاندارد اسید ۰/۰۱۰۰۰ نرمال به درون بطری با پیپت ریخته شود. درب بطری بسته و محتویات بطری به خوبی مخلوط و pH مجددا خوانده شود.
- مقادیر a_H و f متناظر از جداول مرتبط قرائت و محاسبات توسط رابطه ۴-۱۲ انجام گردد:

$$\text{Total alkalinity} = 3.000 - \left(1300 a_H / f\right) \qquad (۱۲-۴)$$

جدول ۴-۲- تبدیل pH به فعالیت یون هیدروژن a_H

N	v	N	v	N	v
۰/۲۱۴	۰/۶۷	۰/۴۵۷	۰/۳۴	۱/۰۰۰	۰/۰۰
۰/۲۰۹	۰/۶۸	۰/۴۴۷	۰/۴۵	۰/۹۷۷	۰/۰۱
۰/۲۰۴	۰/۶۹	۰/۴۳۷	۰/۳۶	۰/۹۵۵	۰/۰۲
۰/۲۰۰	۰/۷۰	۰/۴۲۷	۰/۳۷	۰/۹۳۳	۰/۰۳
۰/۱۹۵	۰/۷۱	۰/۴۱۷	۰/۳۸	/۹۱۲	۰/۰۴
۰/۱۹۱	۰/۷۲	۰/۴۰۷	۰/۳۹	۰/۸۹۱	۰/۰۵
۰/۱۸۶	۰/۷۳	۰/۳۹۸	۰/۴۰	۰/۸۷۱	۰/۰۶
۰/۱۸۲	۰/۷۴	۰/۳۸۹	۰/۴۱	۰/۸۵۱	۰/۰۷
۰/۱۷۸	۰/۷۵	۰/۳۸۰	۰/۴۲	۰/۸۳۲	۰/۰۸
۰/۱۷۴	۰/۷۶	۰/۳۷۲	۰/۴۳	۰/۸۱۳	۰/۰۹
۰/۱۷۰	۰/۷۷	۰/۳۶۳	۰/۴۴	۰/۷۹۴	۰/۱۰
۰/۱۶۶	۰/۷۸	۰/۳۵۵	۰/۴۵	۰/۷۷۶	۰/۱۱
۰/۱۶۲	۰/۷۹	۰/۳۴۷	۰/۴۶	۰/۷۵۹	۰/۱۲
۰/۱۵۸	۰/۸۰	۰/۳۳۹	۰/۴۷	۰/۷۴۱	۰/۱۳
۰/۱۵۵	۰/۸۱	۰/۳۳۱	۰/۴۸	۰/۷۲۵	۰/۱۴

omoorepeyman.ir

ادامه جدول ۴-۲- تبدیل pH به فعالیت یون هیدروژن a_H

v	N	v	N	v	N
۰/۱۵	۰/۷۰۹	۰/۴۹	۰/۳۲۴	۰/۸۲	۰/۱۵۱
۰/۱۶	۰/۶۹۲	۰/۵۰	۰/۳۱۶	۰/۸۳	۰/۱۴۸
۰/۱۷	۰/۶۷۶	۰/۵۱	۰/۳۰۹	۰/۸۴	۰/۱۴۴
۰/۱۸	۰/۶۶۱	۰/۵۲	۰/۳۰۲	۰/۸۵	۰/۱۴۱
۰/۱۹	۰/۶۴۶	۰/۵۳	۰/۲۹۵	۰/۸۶	۰/۱۳۸
۰/۲۰	۰/۶۳۱	۰/۵۴	۰/۲۸۸	۰/۸۷	۰/۱۳۵
۰/۲۱	۰/۶۱۷	۰/۵۵	۰/۲۸۲	۰/۸۸	۰/۱۳۲
۰/۲۲	۰/۶۰۳	۰/۵۶	۰/۲۷۵	۰/۸۹	۰/۱۲۹
۰/۲۳	۰/۵۸۹	۰/۵۷	۰/۲۶۹	۰/۹۰	۰/۱۲۶
۰/۲۴	۰/۵۷۵	۰/۵۸	۰/۲۶۳	۰/۹۱	۰/۱۲۳
۰/۲۵	۰/۵۶۲	۰/۵۹	۰/۲۵۷	۰/۹۲	۰/۱۲۰
۰/۲۶	۰/۵۴۹	۰/۶۰	۰/۲۵۱	۰/۹۳	۰/۱۱۷
۰/۲۷	۰/۵۳۷	۰/۶۱	۰/۲۴۵	۰/۹۴	۰/۱۱۵
۰/۲۸	۰/۵۲۵	۰/۶۲	۰/۲۴۰	۰/۹۵	۰/۱۱۲
۰/۲۹	۰/۵۱۳	۰/۶۳	۰/۲۳۴	۰/۹۶	۰/۱۱۰
۰/۳۰	۰/۵۰۱	۰/۶۴	۰/۲۲۹	۰/۹۷	۰/۱۰۷
۰/۳۱	۰/۴۹۰	۰/۶۵	۰/۲۲۴	۰/۹۸	۰/۱۰۵
۰/۳۲	۰/۴۷۹	۰/۶۶	۰/۲۱۹	۰/۹۹	۰/۱۰۲
۰/۳۳	۰/۴۶۸				

$pH = Q + v, aH = 10 - pH$ که در آن Q عدد صحیح و v عدد اعشاری آن است. در این حالت از روی جدول (۴-۲) N محاسبه و توسط $T aH = N_x 10 - Q$ فعالیت یون هیدروژن به دست می‌آید.

جدول ۴-۳- محاسبه شاخص f از روی شوری و درصد کلر در اندازه‌گیری آلکالینیتی کل

محدوده pH	Cl%	۲	۴	۶	۸	۱۰	۱۲-۱۸	۲۰
	S%	۳/۵	۷	۱۱	۱۴/۵	۱۸	۲۱-۳۳	۳۶
		f	f	f	f	f	f	f
۲/۸-۲/۹		۰/۸۶۵	۰/۸۰۰	۰/۷۸۵	۰/۷۷۵	۰/۷۷۰	۰/۷۶۸	۰/۷۷۳
۳/۰-۳/۹		۰/۸۴۵	۰/۷۸۲	۰/۷۷۰	۰/۷۶۰	۰/۷۵۵	۰/۷۵۳	۰/۷۵۸
۴/۰		۰/۸۹۰	۰/۸۲۲	۰/۸۱۰	۰/۸۰۰	۰/۷۹۵	۰/۷۹۳	۰/۷۹۸

جدول ۴-۴- آلکالینیتی کل برای نمونه‌هایی با میزان کلر ۱۸-۱۲ درصد (شوری psu ۳۳-۲۲)

قلیائیت کل	pH	قلیائیت کل	pH	قلیائیت کل	pH
۲/۰۸	۳/۶۰	۱/۶۷	۳/۳۰	۰/۸۴	۳/۰۰
۲/۱۰	۳/۶۲	۱/۷۱	۳/۳۲	۰/۹۲	۳/۰۲
۲/۱۲	۳/۶۴	۱/۷۴	۳/۳۴	۰/۹۹	۳/۰۴
۲/۱۴	۳/۶۶	۱/۷۷	۳/۳۶	۱/۰۶	۳/۰۶
۲/۱۵	۳/۶۸	۱/۸۱	۳/۳۸	۱/۱۲	۳/۰۸
۲/۱۷	۳/۷۰	۱/۸۴	۳/۴۰	۱/۱۹	۳/۱۰
۲/۱۸	۳/۷۲	۱/۸۷	۳/۴۲	۱/۲۴	۳/۱۲
۲/۲۰	۳/۷۴	۱/۹۰	۳/۴۴	۱/۳۰	۳/۱۴

omoorepeyman.ir

ادامه جدول ۴-۴- آلکالینیتی کل برای نمونه‌هایی با میزان کلر ۱۸-۱۲ درصد (شوری psu ۳۳-۲۲)

قلیائیت کل	pH	قلیائیت کل	pH	قلیائیت کل	pH
۲/۲۱	۳/۷۶	۱/۹۳	۳/۴۶	۱/۳۵	۳/۱۶
۲/۲۳	۳/۷۸	۱/۹۵	۳/۴۸	۱/۴۰	۳/۱۸
۲/۲۴	۳/۸۰	۱/۹۸	۳/۵۰	۱/۴۵	۳/۲۰
۲/۲۵	۳/۸۲	۲/۰۰	۳/۵۲	۱/۵۰	۳/۲۲
۲/۲۶	۳/۸۴	۲/۰۲	۳/۵۴	۱/۵۵	۳/۲۴
۲/۲۷	۳/۸۶	۲/۰۴	۳/۵۶	۱/۵۹	۳/۲۶
۲/۲۸	۳/۸۸	۲/۰۶	۳/۵۸	۱/۶۳	۳/۲۸
۲/۲۹	۳/۹۰				

۴-۷- تاثیرات تغییر در چرخه کربن بر روی اقیانوس‌ها (تغییر اقلیم[1] و اسیدی شدن)

میزان کربن موجود در کره زمین توسط چرخه‌ی کوتاه‌مدت سالیانه و نیز چرخه درازمدت چند میلیون ساله تنظیم می شود. انسان با سوزاندن سوخت‌های فسیلی و تغییر کاربری اراضی به ترتیب ۸/۴ میلیارد و یک میلیارد تن کربن را از چرخه درازمدت خارج و وارد چرخه سالیانه آن نموده است. این موضوع باعث افزایش میزان کربن دی‌اکسید اتمسفر به میزان خالص ۰/۵ ppm در سال شده است به‌طوری‌که از ابتدای انقلاب صنعتی تابه‌حال، میزان این گاز از ۲۸۰ ppm به مرز ۴۰۰ ppm رسیده است. امروزه با افزایش میزان کربن دی‌اکسید اتمسفری دمای میانگین کره زمین ۰/۸ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته است (Global Warming).

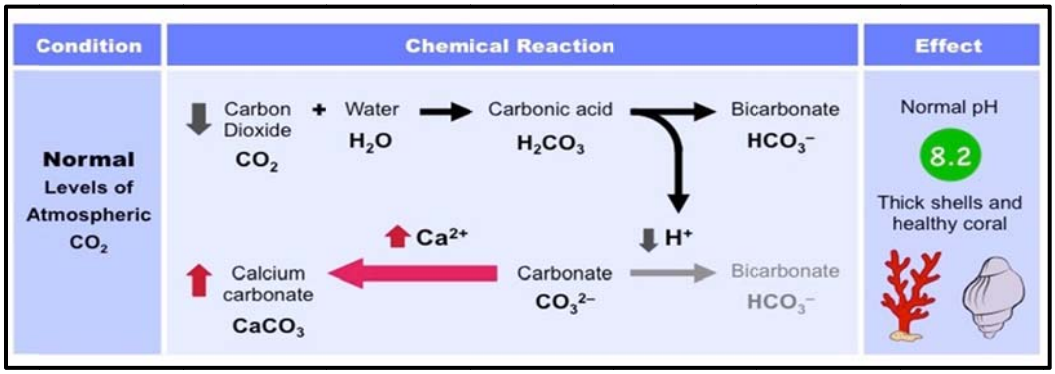
یکی از تبعات این امر تغییر اقلیم حاکم بر کره زمین است. اقلیم کنونی زمین در درجه نخست حاصل نوسانات گرمایی دریافتی نقاط مختلف کره زمین در اثر فرآیندها و چرخه‌های پیچیده ناشی از اقیانوس‌ها، اتمسفر و تکتونیک زمین است. به عنوان نمونه یکی از دلایل ایجاد آخرین عصر یخبندان به حرکات تکتونیک زمین در محل اتصال آمریکای شمالی و جنوبی مرتبط می‌باشد. بااتصال این دو قاره در پاناما، مسیر جریانات اقیانوسی به سمت قطب شمال منحرف و زمین وارد عصر یخبندان و متعاقبا کاهش شدید سطح آب موجود در اقیانوس‌ها و خشک شدن بسیاری از خلیج‌ها از جمله خلیج‌فارس شده است.

در حال حاضر تغییر اقلیم ناشی از تزریق انسانی کربن دی‌اکسید به اتمسفر، آثار خود را بر روی میزان پوشش یخ‌های شناور اقیانوس منجمد شمالی نشان می‌دهد. با ادامه ذوب شدن یخ‌های مزبور میزان گرمای جذبی کره زمین در قطب شمال افزایش خواهد یافت. این مساله امکان تغییر مسیر و یا توقف کامل جریانات عمیق اقیانوسی نیمکره شمالی را مطرح کرده است که مورد اخیر در صورت تحقق می‌تواند حیات دریایی را تا حد انقراض آن حداقل در مقیاس منطقه‌ای

1- Cimate Change

omoorepeyman.ir

پیش ببرد. علاوه بر این، ذوب یخچال‌های ایسلند و توده عظیم یخ موجود در قاره قطب جنوب می تواند سطوح آب اقیانوس‌ها را تا چندین متر افزایش دهد. در این صورت، تغییر اقلیم و افزایش سطحِ آب ناشی از آن بسیاری از مناطق ساحلی و جوامع انسانی مرتبط را تهدید خواهد کرد.



شکل ۴-۱۰- فرآیند شیمیایی اسیدی شدن زیست‌بوم اقیانوس‌ها

تقریبا ۳۰ درصد کربن‌دی‌اکسیدی که توسط انسان‌ها در اتمسفر آزاد می‌شود، از طریق مبادله مستقیم به درون اقیانوس ها منتشر شده است، این انحلال سبب ایجاد کربنیک اسید شده که اسیدیته آب را افزایش می‌دهد. آب اقیانوس‌ها تا حدی خاصیت قلیایی دارد. بنابراین اضافه شدن کربن دی‌اکسید اتمسفری به آن باعث می‌شود تا مقداری از خاصیت قلیایی اقیانوس‌ها کاسته و pH آب به سمت اسیدی شدن پیش رود. از سال ۱۷۵۰، میزان pH آب‌های سطحی اقیانوس‌ها به‌اندازه ۰/۱ کاسته شده است. این کاهش در آب‌های نواحی قطبی که ظرفیت نگهداری کربن دی‌اکسید بیش‌تری در مقایسه با آب‌های گرم دارند، بارزتر است. این پدیده تحت عنوان کلی Acidification شناخته‌می‌شود «شکل (۴-۱۰) فرآیند شیمیایی اسیدی شدن زیست بوم اقیانوس‌ها را نشان داده است».

کربنیک اسید موجود در آب با یون های کربنات وارد واکنش شده و تشکیل بی‌کربنات می‌دهد. جالب‌توجه اینکه زیستمندانی مانند مرجان‌های هرماتیپیک و شکم پایان صدف‌دار برای ساختن پوشش‌های آهکی خود از یون کربنات استفاده می‌کنند. به‌بیان‌دیگر، کاهش میزان یون کربنات در آب (به علت واکنش آن با اسیدکربنیک) به صورت چالشی جدی برای این زیستمندان درآمده و سبب افزایش میزان انرژی مصرفی زیستمندان برای ساخت صدف و اسکلت‌های آهکی و یا نازکی و شکنندگی آن ساختارها شده است.

از سوی دیگر، آب‌هایی که خاصیت اسیدی بیش‌تری داشته باشند، قابلیت بیش‌تری برای انحلال ترکیبات کربنات کلسیمی دارند. این نوع انحلال باعث می‌شود تا اقیانوس‌ها در درازمدت از ظرفیت بیش‌تری برای جذب کربن دی‌اکسید برخوردار شوند چراکه در این حالت آب میزان بیش‌تری از صخره‌های حاوی کربنات کلسیم را در خود حل نموده و یون کربنات بیش‌تری را برای واکنش با کربنیک اسید در دسترس قرار می‌دهد. متاسفانه اسکلت‌های آهکی ازجمله کربنات کلسیم موجود در صدف شکم پایان و مرجان‌های هرماتیپیک تیز از این مساله متاثر و پوشش‌های آهکی آن‌ها ضعیف و حفره‌دار می‌شود. ناگفته پیداست متلاشی شدن آبسنگ‌های مرجانی چه پیامدهای جبران‌ناپذیری بر روی زیست‌بوم‌های اقیانوسی خواهد گذاشت.

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

فصل ۵

آنالیز با روش‌ها و دستگاه‌های نوین

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

۵-۱- مقدمه

با توجه به توسعه روزافزون فنّاوری‌های نوین، روش‌ها و دستگاه‌های مورداستفاده در سنجش‌های شیمیایی دگرگونی بنیادی یافته است. آنچه استفاده از این ابزارها و روش‌های متناظر را بیش از پیش توجیه می‌کند، دقت و سرعت عمل در آنالیزها و کاهش خطاهای انسانی است. این موضوع به‌ویژه در مواردی که آنالیزهای شیمیایی باید در سریع‌ترین زمان ممکن ساماندهی شوند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

باید در نظر گرفت که تمام ابزارها و روش‌های جدید بی‌شک ازنظر اعتبار با روش‌های پایه مقایسه و قابلیت عملیاتی آن‌ها به اثبات رسیده است. محتوای فصل پیش رو به معرفی برخی از این ابزارها و نیز روش کار با آن‌ها برای سنجش برخی پارامترهای مهم اختصاص یافته است. توصیه اکید نگارنده براین است که در صورت امکان، استفاده از این دستگاه‌ها و روش‌ها در اولویت مراکز آزمایشگاهی قرار گیرد.

۵-۲- اندازه‌گیری مواد مغذی با دستگاه اسپکتروفتومتر

اندازه‌گیری یون نیترات درون نمونه‌های آب دریا به کمک دستگاه اسپکتروسکوپی نیز انجام می‌شود (مطابق با روش ۸۰۳۹) اصول این روش به شرح زیر می‌باشد «در شکل (۵-۱) نمونه‌ای از این دستگاه نشان داده شده است».

شکل ۵-۱- دستگاه اسپکتروسکوپی

۵-۲-۱- کلیات شیمیایی روش

فلز کادمیوم، یون نیترات موجود درون نمونه را به نیتریت تبدیل می‌کند، یون نیتریت حاصل، در محیط اسیدی توسط سولفانیلیک اسید[1] به حد واسط نمک دی‌آزونیوم[2] تبدیل می‌شود. نمک دی‌آزونیوم در کنار جنتیسیک اسید[3] تولید کمپلکس رنگی کهربایی می‌نماید. غلظت این کمپلکس در طول موج ۵۰۰ نانومتر اندازه‌گیری می‌شود.

1- Sulfanilic Acid
2- Diazonium Salt
3- Gentisic Acid

omoorepeyman.ir

۵-۲-۲- ذخیره‌سازی و جمع‌آوری نمونه

- نمونه‌ها در ظروف شیشه‌ای و یا پلاستیکی تمیز نگهداری شود.
- به منظور نتیجه‌گیری بهتر لازم است نمونه‌ها در سریع‌ترین زمان ممکن پس از جمع‌آوری، آنالیز شود.
- اگر امکان آنالیز سریع فراهم نیست، نمونه‌ها در دمای زیر ۴ درجه سانتی‌گراد تا حداکثر ۴۸ ساعت قابل نگهداری هستند.
- برای نگهداری نمونه‌ها تا حداکثر ۲۸ روز می‌توان pH آن‌ها را به کمک اسیدسولفوریک غلیظ (۲ میلی‌لیتر برای هر لیتر) به ۲ و یا کم‌تر رساند و سپس در دمای زیر ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری نمود. در این صورت مقادیر به‌دست‌آمده برحسب مقادیر کل یون‌های نیتریت (NO_2^-) و نیترات (NO_3^-) خواهد بود.
- قبل از آنالیز، باید نمونه‌ها را در محیط آزمایش قرار داد تا دمای نمونه به دمای محیط برسد و pH آن‌ها را توسط محلول سدیم هیدروکسید ۵ نرمال به ۷ رساند.
- شاخص رقیق‌سازی حاصل از اضافه نمودن اسید و باز به نمونه‌ها بر روی نتایج آنالیز اعمال شود.

۵-۲-۲-۱- روش کار

۱- ابتدا برنامه N 355 بر روی دستگاه هک اجرا شود «جدول (۵-۱) پارامترهای برنامه را نشان می‌دهد».

جدول ۵-۱- برنامه N 355

نام برنامه	دقت روش	نوع استاندارد	حدود حساسیت (نیتروژن نیتراتی)
۳۵۵	۳/۹-۱۰/۷ میلی‌گرم بر لیتر نیترات	۱۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات	۰/۳ میلی‌گرم بر لیتر در 0 ppm ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر در 10 ppm ۰/۸ میلی‌گرم بر لیتر در 30 ppm
۳۶۱	۳/۹-۱۰/۷ میلی‌گرم بر لیتر نیترات	۱۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات	۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر در 0 ppm ۰/۶ میلی‌گرم بر لیتر در 10 ppm ۰/۸ میلی‌گرم بر لیتر در 30 ppm

۱- ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه به داخل سلول (۲۴۹۵۴۰۲،۱۰mL) منتقل شود، سپس سلول باید به‌گونه‌ای در دستگاه قرار گیرد که خط رسم شده بر روی آن به سمت متصدّی قرار گیرد.

۲- یک بسته از معرف (NitraVer® 5 Nitrate Reagent Powder Pillow, 10-mL, 2106169) به درون نمونه ریخته شود.

۳- زمان‌سنج دستگاه فعال گردد (زمان‌سنج، زمان ۱ دقیقه را نشان می‌دهد).

omoorepeyman.ir

۴- در این زمان درب سلول را گذاشته و نمونه به‌شدت تکان داده شود تا زمان ۱ دقیقه به پایان برسد (اگر ذراتی حل‌نشده در ته سلول باقی بماند، مانعی ندارد).

۵- زمان‌سنج دستگاه مجددا فعال می‌شود تا مدت‌زمان انجام آزمایش را نشان دهد (این بار زمان ۵ دقیقه نمایش داده‌شده و شمارش معکوس آغاز می‌شود). در این مدت به علت حضور یون نیترات، نمونه به رنگ کهربایی درمی‌آید.

۶- درون سلول دیگری ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه به عنوان محلول شاهد ریخته شود.

۷- دیواره سلول شاهد با دستمال تمیز شود.

۸- سلول شاهد درون دستگاه جایگذاری شود.

۹- دکمه‌ی صفر دستگاه فشرده تا پیام صفر $(0\ mg/L NO_3^-)$ نمایش داده شود.

۱۰-بعد از به پایان رسیدن زمان ۵ دقیقه، دیواره‌ی سلول نمونه توسط دستمال تمیز شده و درون دستگاه قرار می‌گیرد.

۱۱-دکمه Read دستگاه فشرده می‌شود تا غلظت NO_3^- برحسب mg/L نمایش داده شود.

۵-۲-۲-۲- موارد ایجاد مزاحمت

الف- یون‌های کلراید (Cl^-) در غلظت بالاتر از 100 mg/L

در این مرحله برای اندازه‌گیری یون نیترات، به آب دریا با درصد نمک (NaCl) بالا نیاز است؛ بنابراین بایستی دستگاه توسط استانداردهایی از نیترات (۱ و ۳ و ۵ و ۱۰ mg/L) با درصد نمک مشابه با آب دریا کالیبراسیون شود.

ب- یون‌های آهن (ferric iron (Fe^{3+}))

یون‌های آهن در هر غلظتی ایجاد مزاحمت می‌کند.

ج- یون‌های نیتریت (NO_2^-)

یون‌های نیتریت در هر غلظتی مزاحم هستند. برای جبران مزاحمت یون‌های نیتریت می‌توان به طریق زیر عمل نمود:

۱- محلول ۳۰ گرم بر لیتر برومین[1] به صورت قطره‌قطره به نمونه اضافه شود تا نمونه به رنگ زرد گرایش یابد.

۲- یک قطره از محلول فنول[2] ۳۰ گرم بر لیتر به نمونه اضافه شود تا رنگ زرد از بین رود.

۳- نمونه مشابه روش گفته‌شده در بخش ۵-۲-۲-۱ آنالیز و مقادیر حاصل برحسب مجموع یون‌های نیتریت و نیترات گزارش شود.

1- Bromine
2- Phenol

omoorepeyman.ir

۴- چون معرف‌ها حاوی فلز سمی کادمیوم می‌باشد، از ظروف مناسب به منظور جمع‌آوری و از بین بردن پسماند هر آنالیز استفاده شود.

۵-۳- اندازه‌گیری نیتریت (NO_2^-) در آب دریا

۵-۳-۱- خلاصه روش

اساس اندازه‌گیری روش HACH 2610 (روش دیازونیوم) است، بدین ترتیب که نیتریت موجود در نمونه با افزودن معرف NitriVer3 تولید کمپلکسی صورتی‌رنگ کرده که جذب آن در طول موج ۵۰۷ نانومتر با دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS متناسب با غلظت نیتریت در نمونه (برحسب mg/L) است.

۵-۳-۲- مواد شیمیایی مورد نیاز

- معرف Hach - Nitra Ver 3
- آب مقطر

۵-۳-۳- دستگاه‌ها و ابزار مورد نیاز

- اسپکتروفتومتر UV-VIS
- سلول شیشه‌ای با قطر یک اینچ
- آداپتور سلول مربوطه

۵-۳-۴- روش آنالیز

به ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه آب با افزودن معرف NitriVer3 یون‌های نیتریت با واکنش با سولفانیلیک اسید تولید نمک دیازونیوم می‌نماید که این نمک در واکنش با کروموتروپیک اسید تولید کمپلکسی صورتی‌رنگ کرده که جذب آن در طول موج ۵۰۷ نانومتر با دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS متناسب با غلظت نیتریت در نمونه (برحسب mg/L) است (از ۱۰ میلی‌لیتر محلول اولیه به عنوان شاهد استفاده می‌شود).

۵-۴- اندازه‌گیری فسفات (PO_3^{4-}) در آب دریا

۵-۴-۱- خلاصه روش

اندازه‌گیری بر اساس روش HACH 3025 (روش اسکوربیک اسید) انجام می‌شود بدین ترتیب که اورتوفسفات موجود در نمونه اولیه با معرف Phos Ver 3 در محیط اسیدی واکنش داده و تولید محلولی آب رنگ می‌کند که متناسب با

omoorepeyman.ir

میزان فسفات (برحسب اورتوفسفات) است و قابل اندازه‌گیری در دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS در طول موج ۸۹۰ نانومتر برحسب mg/L است.

۵-۴-۲- مواد شیمیایی مورد نیاز

- معرف Hach - Phos Ver 3
- آب مقطر

۵-۴-۳- دستگاه‌ها و ابزار مورد نیاز

- اسپکتروفتومتر UV-VIS
- سلول شیشه‌ای با قطر یک اینچ
- آداپتور سلول مربوطه

۵-۴-۴- روش آنالیز

۱۰ میلی‌لیتر از نمونه اولیه با معرف Phos Ver 3 در محیط اسیدی واکنش داده و کمپلکس فسفومولیبدات را تولید می‌کند، سپس اسکوربیک اسید این کمپلکس را به مولیبدن احیا نموده و تولید محلولی آب رنگ می‌کند که متناسب با میزان فسفات (برحسب اورتوفسفات) است و در دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS در طول موج ۸۹۰ نانومتر برحسب mg/L اندازه‌گیری می‌شود. به منظور تنظیم صفر دستگاه نیز از ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه اولیه استفاده می‌شود.

۵-۵- اندازه‌گیری سیلیکات(SiO_2) در آب دریا

۵-۵-۱- خلاصه روش

اندازه‌گیری بر اساس روش HACH 3360 (روش هترو پلی بلو) انجام می‌شود بدین ترتیب که سیلیکات موجود در نمونه اولیه با معرف Molybdate 3 و سیتریک اسید واکنش داده و تولید محلولی زردرنگ می‌کند که متناسب با میزان سیلیکات است و قابل اندازه‌گیری در دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS در طول موج ۸۱۵ نانومتر برحسب mg/L است.

۵-۵-۲- مواد شیمیایی مورد نیاز

- معرف Hach - Molybdate 3
- آب مقطر

omoorepeyman.ir

۵-۵-۳- دستگاه‌ها و ابزار مورد نیاز

- اسپکتروفتومتر UV-VIS
- سلول شیشه‌ای با قطر یک اینچ
- آداپتور سلول مربوطه

۵-۵-۴- روش آنالیز

بدین ترتیب که ابتدا در دو سلول جداگانه هرکدام ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه را ریخته، سپس به هر یک ۰/۵ میلی‌لیتر معرف مولیبدات را اضافه می‌کنیم که سبب می‌شود سیلیکات و فسفات موجود در نمونه در شرایط اسیدی با یون مولیبدات ترکیب شده و سیلیکو مولیبدیک اسید و فسفومولیبدیک اسید را تولید کنند. در مرحله بعد افزودن سیتریک اسید به هرکدام از سلول‌ها سبب تخریب کمپلکس فسفات می‌شود. سپس به یکی از سلول‌ها معرف آمینواسید اضافه می‌گردد که سیلیکو مولیبدیک اسید زردرنگ را به مولیبدن که محلولی آبی‌رنگ است احیا می‌کند که اندازه‌گیری غلظت سیلیکات (SiO_2) برحسب mg/L در این محلول در طول موج ۸۱۵ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS و با استفاده از محلول سلول دوم به عنوان شاهد امکان‌پذیر است.

۵-۶- دستگاه اندازه‌گیری خودکار BOD

سیستم حسگر AL 606، یک سیستم ۶ نمونه‌ای است که امکان اندازه‌گیری دقیق BOD_5 را بر اساس اصول اندازه‌گیری و فشارسنجی فراهم می‌آورد «شکل (۵-۲) نشان‌دهنده دستگاه خودکار اندازه‌گیری BOD است».

فشارسنج‌های رسپیرومتر (Monometric Respirometrs)، جذب اکسیژن را به تغییرات فشار ناشی از مصرف اکسیژن درحالی‌که حجم ثابت است، ارتباط می‌دهد. کربن‌دی‌اکسیدی که به صورت متابولیکی توسط باکتری‌ها تولید می‌شود، به صورت شیمیایی به محلول پتاسیم هیدرواکسید موجود در درب فلاسک اتصال می‌یابد (پیوند می‌یابد)، در نتیجه در داخل سیستم یک افت فشار اتفاق خواهد افتاد که به صورت مستقیم با مقدار BOD متناسب است و توسط حس‌گر BOD اندازه‌گیری می‌شود، در نهایت مقدار BOD به صورت میلی‌گرم بر لیتر نمایش داده می‌شود.

مقادیر BOD به صورت خودکار و با فواصل زمانی منظم در حافظه حس‌گر ذخیره می‌شود و می‌تواند بر روی صفحه‌نمایش بزرگ در هرزمانی، بدون نیاز به تبدیلات وقت‌گیر (تبدیل واحدها) نمایش داده شود. به این معنی که سری آزمون‌هایی که در یک روز تعطیل به پایان رسیده است در طول هفته آینده بدون هیچ مشکلی قابل بازیابی و ارزیابی است.

دوره اندازه‌گیری به انتخاب کاربر و با توجه به برنامه زمانی کاربر از ۱ تا ۲۸ روز قابل‌تغییر است. هرچند دوره اندازه‌گیری کوتاه برای برنامه‌های علمی مناسب است، استاندارد اندازه‌گیری BOD معمولا در طول یک دوره ۵ روزه در نظر گرفته می‌شود.

omoorepeyman.ir

شکل ۵-۲- دستگاه اندازه‌گیری خودکار BOD

۵-۷- اکسیژن خواهی شیمیایی[1]

در این روش، میزان اکسیژن مصرف‌شده در فرآیند اکسیداسیون مواد آلی موجود در آب، توسط یک عامل اکسنده قوی اندازه‌گیری می‌شود. در این روش، نمونه به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد با سولفوریک اسید و پتاسیم دی‌کرومات (عامل اکسنده) واکنش می‌دهد. مواد آلی قابل اکسید شدن، در این حالت اکسیدشده و سبب احیای یون دی‌کرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) به یون کروم سبزرنگ (Cr^{3+}) می‌شود. معرف دی‌کروماتی که در این روش استفاده می‌شود، حاوی مقادیری نقره به عنوان کاتالیزور و مقادیری جیوه برای حذف مزاحمت ناشی از یون‌های کلر است. پس از پایان واکنش، مقدار دی‌کرومات مصرف‌شده به روش رنگ‌سنجی محاسبه می‌شود.

۵-۷-۱- ابزار مورد نیاز

- Hach photometer DR/2500 (شکل ۵-۳)
- Hach Digestor block DRB200 (شکل ۵-۴)
- Hach Test ‘N Tube COD vials
- آب دیونیزه شده
- پیپت
- ظروف آزمایشگاهی در حجم‌های مختلف
- پیپت پاستور پلاستیکی ۱ و ۳ میلی‌لیتری

1- Chemical Oxygen Demand

omoorepeyman.ir

- ترازوی الکتریکی
- دسیکاتور

شکل ۵-۳- دستگاه فتومتر (DR/2500)

شکل ۵-۴- دستگاه هضم‌کننده (DRB200)

۵-۷-۲- نمونه‌برداری و نگهداری

به منظور نمونه‌برداری، از نمونه‌بردارهای متداول آب استفاده و بخشی از آب به درون ظروف کهربایی تمیز منتقل و درب آن‌ها بسته و به داخل یونولیت‌های حاوی یخ منتقل می‌شود. نمونه‌ها نباید در معرض نور باشد و اگر آنالیزهای آزمایشگاهی به‌سرعت انجام نشود، باید در دماهای پایین منجمد شود. پیش از شروع آنالیزها نمونه‌ها باید در دمای یخچال معمولی گذاشته‌شده تا ذوب شوند.

۵-۷-۳- معرف‌ها

تمام معرف‌های لازم در Hach Test ‘N Tube موجود است. آب دریای مصنوعی نیز با انحلال ۳۵ گرم سدیم کلراید و ۰/۲ گرم سدیم هیدروژن کربنات در یک لیتر آب دیونیزه شده، ساخته می‌شود.

omoorepeyman.ir

۵-۷-۴- روش کار

پیش از هر کاری به علت آنکه میزان کلر و شوری موجود در آب دریا بالا است، نمونه آب باید مطابق با جدول (۵-۲) که برای دستگاه Hach تهیه‌شده است، رقیق و از برنامه توصیه‌شده استفاده شود.

جدول ۵-۲- مقادیر و برنامه‌های پیشنهادی برای کاهش تداخل یونی برای سنجش COD

نام برنامه فتومتر	غلظت کلرید پیشنهادی	غلظت بیشینه کلرید	محدوده‌ی غلظت
۴۳۱	۱۰۰۰	۲۰۰۰	محدوده بسیار پایین، ۰/۷ الی ۴۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر
۴۳۰	۱۰۰۰	۲۰۰۰	محدوده پایین، ۳ الی ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر
۴۳۵	۱۰۰۰	۲۰۰۰	محدوده بیشینه، ۲۰ الی ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر

از طرف دیگر در این روش نیاز به استفاده از هیچ استانداردی نیست چراکه فتومتر پیشاپیش برنامه‌ریزی‌شده است. برای کنترل کیفیت نمونه، ۱ میلی‌لیتر از محلول اصلی ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به یک ظرف ۵۰ میلی‌لیتری منتقل و با استفاده از آب ساختگی دریا به حجم رسانده می‌شود. در این حالت مقدار ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر باید قرائت شود.

مراحل انجام این روش به ترتیب ذیل است:

۱- روشن نمودن دستگاه Digestor block.

۲- برنامه COD در ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب و دکمه Start زده شود.

۳- دستگاه آغاز به کار می‌نماید و هنگامی‌که به دمای موردنظر رسید، با صدای بوق هشدار داده می‌شود.

۴- برای رقیق کردن نمونه‌ها تا حجم‌های مورداشاره در جدول (۵-۲) از آب دیونیزه شده استفاده شود.

۵- اگر نمونه‌ها دارای مقادیر بالایی از مواد معلق هستند، باید در ابتدا به مدت ۳۰ ثانیه نمونه‌ها به خوبی هم زده شوند.

۶- نمونه به ویال منتقل و معرف به آن اضافه می‌شود.

۷- در این مرحله، نمونه آماده انتقال به دستگاه است.

۸- با انتقال نمونه به دستگاه، هضم نمونه پس از ۲ ساعت کامل می‌شود.

۹- پس از هضم، ویال‌های محتوی نمونه از دستگاه خارج و چندین بار تکان داده شود.

۱۰-پس از رسیدن دمای ویال‌ها به دمای اتاق، فتومتر روشن شود.

۱۱-محدوده دستگاهی و برنامه موردنظر با استفاده از جدول (۵-۲) انتخاب شود.

۱۲-نمونه شاهد در ابتدا در داخل فتومتر گذاشته شود.

۱۳-علامت صفر بر روی دستگاه فشرده شود تا دستگاه مقدار صفر میلی‌گرم بر لیتر COD را نشان دهد.

۱۴-ویال شاهد برداشته و ویال نمونه به دستگاه معرفی شود.

۱۵-در این مرحله می‌بایست زمانی در نظر گرفته شود تا عدد قرائت‌شده توسط دستگاه پایدار و ثابت شود، نهایتا عدد ثبت شده توسط دستگاه یادداشت شود.

omoorepeyman.ir

۵-۷-۵- محاسبات

نتایج دستگاه به صورت میلی‌گرم بر لیتر ارائه و تصحیح داده‌ها در مواردی که نمونه‌ها رقیق می‌شوند باید در محاسبه نهایی اعمال شود.

۵-۸- دستگاه‌های خودکار[1]

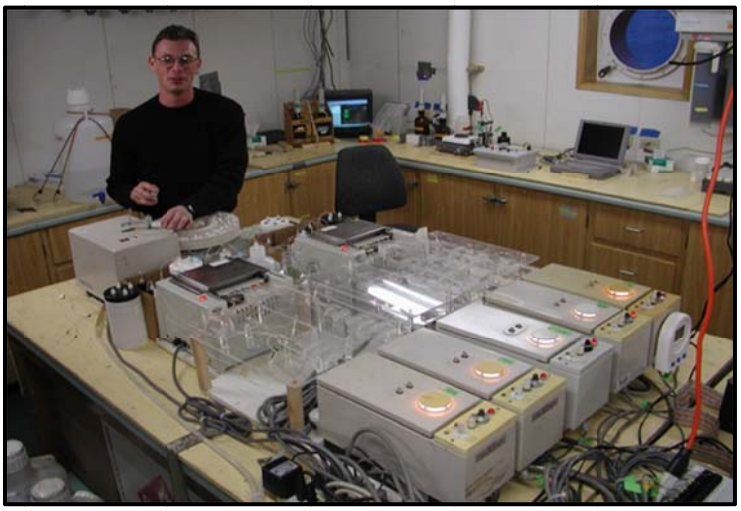
انواع جدیدی از این نوع دستگاه‌ها قادر است تا ۱۸ شاخص را به روش جریان پیوسته در نمونه‌های آب دریا به صورت کاملا خودکار اندازه‌گیری کند. سطوحی از غلظت که به این روش قابل‌سنجش است به مقادیر میکروگرم بر لیتر نیز می‌رسد. سهولت و خودکار بودن، آنالیز سریع نمونه‌ها در محل، تکرارپذیری خوب به دلیل سرعت عمل و عدم دخالت انسان در فرآیند اندازه‌گیری‌ها به همراه طیف وسیعی از پارامترها که با روش جریان پیوسته قابل اندازه‌گیری است، ازجمله محاسن مطالعاتی است که از دستگاه‌های آنالیز خودکار بهره می‌برند (شکل ۵-۵).

شکل ۵-۵- دستگاه سنجش خودکار در کشتی‌های تحقیقاتی

دستگاه‌های خودکار شناخته‌شده‌ترین دستگاه‌ها به منظور آنالیز پیوسته تعداد زیادی از پارامترهای آب ازجمله نیترات، نیتریت، ارتوفسفات، سیلیکای فعال در آب دریا و مورد تایید سازمان EPA است «شکل (۵-۶) نمونه‌ای از دستگاه‌های خودکار که در داخل آزمایشگاه کشتی تحقیقاتی است را نشان می‌دهد». اساس کار این دستگاه بر پایه Continues flow analysis استوار است. در این روش، جریان پیوسته‌ای از آب دریا به صورت مکانیکی به داخل دستگاه پمپ شده و هم‌زمان معرف‌های لازم برای انواع سنجش‌ها طبق روال معینی در درون دستگاه با نمونه آب واکنش می‌دهد و محتویات در هر مرحله به روش فتومتری موردسنجش قرار می‌گیرد.

1- AutoAnalyzer

omoorepeyman.ir



شکل ۵-۶- دستگاه آنالیز خودکار در داخل آزمایشگاه کشتی تحقیقاتی

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

پیوست ۱

روش فیلتر کردن نمونه‌ها

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

از آنجاکه نمونه‌های آب دریا به‌ویژه در نواحی مصبی و ساحلی همواره حاوی مقادیر بالایی از جامدات معلق است، فیلتر کردن نمونه‌ها از جمله گام‌هایی است که در سنجش مواد شیمیایی موجود در آب باید لحاظ گردد، به همین منظور می‌توان در شرایط میدانی از فیلترهای سرسرنگی (شکل پ.۱-۱) استفاده کرد. به منظور انجام فرآیند ذکر شده ابزار زیر مورد نیاز است:

- فیلترهای سرسرنگی
- سرنگ‌های شیشه‌ای یا پلی‌اتیلنی
- پیپت و پوآر یا پیپت پاستور

شکل پ.۱-۱- انواع فیلترهای سرسرنگی

به منظور فیلتر کردن نمونه‌ها مراحل زیر انجام شود:

۱- سرنگ چندین بار با آب دریا پر و خالی شود.

۲- مقداری از نمونه آب توسط سرنگ کشیده شود.

۳- فیلتر سرسرنگی بر روی سرنگ پیچ شود.

۴- انتهای فیلتر بر روی ظرف نهایی که نمونه در آن نگهداری خواهد شد گذاشته شده و پیستون سرنگ فشار داده شود.

۵- مراحل تا زمانی که حجم مطلوب به دست آید ادامه پیدا کند.

۶- در صورت بسته شدن منافذ فیلتر، فیلتر باید تعویض گردد.

۷- در شرایط آزمایشگاهی که فیلتراسیون دقیق لازم باشد، می‌توان پیستون سرنگ را بیرون کشیده و نمونه را توسط پیپت یا پیپت پاستور به درون سیلندر سرنگ ریخت (شکل پ.۱-۲). پس‌ازآن می‌توان پیستون را به سیلندر متصل و با فشار پیستون فیلتراسیون را انجام داد. این مراحل بارها تکرار شده و حجم مطلوب حاصل می‌شود.

omoorepeyman.ir

شکل پ.۱-۲- روش فیلتر کردن نمونه‌ها

omoorepeyman.ir

پیوست ۲

آماده‌سازی ظروف

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

پ.۲-۱- آماده‌سازی ظروف[1]

در تمام مطالعات دریایی که باهدف سنجش مواد مغذی و دیگر شاخص‌های مهم انجام می‌پذیرد، آنچه از اهمیت مضاعفی برخوردار است حصول اطمینان از این است که روش نمونه‌برداری و نگهداری نمونه‌ها تاثیر معناداری بر روی نتایج نداشته و مقادیر به‌دست‌آمده گزارشی واقعی و تکرارپذیر از محتوای نمونه و آنچه در طبیعت است، باشد. در همین راستا نحوه شستشوی ظروف مورداستفاده، جنس آن‌ها، نحوه نمونه‌برداری و نیز حمل‌ونقل و نگهداری نمونه‌ها ازجمله نکات مهمی است که پیوسته به عنوان نخستین گام باید مدنظر قرار گیرد. آنچه در ادامه به آن پرداخته می‌شود، نمایی کلی از شرایط بهینه را ارائه می‌نماید و شرایط و نکات جزئی‌تر در مورد هرکدام از آنالیزها در بخش مرتبط با آن مورد تاکید قرار خواهد گرفت.

به همین منظور باید تمام ظروف مورداستفاده برای نمونه‌برداری و یا نگهداری معرف‌ها به‌خوبی قبل از استفاده تمیز شوند. مراحل زیر برای شستشوی ظروف نو و مستعمل توصیه می‌شود:

۱- ظروف تازه می‌بایستی به مدت ۲ تا ۳ روز در محلول ۵ درصد شوینده‌های غیر فسفری و آب شیر خیسانده و سپس آبکشی شوند.

۲- بطری‌های فوق می‌بایستی برای ۲ تا ۳ روز دیگر در محلول ۱۰ درصد هیدروکلریک اسید خیسانده شده و پس از نگهداری شبانه در آب دیونیزه، در نهایت چندین بار توسط آب دیونیزه آبکشی شوند.

۳- برای شستشوی ظروف مستعمل لازم است آن‌ها به مدت یک‌شب در شوینده غیر فسفری ۵ درصدی و سپس به همین مدت در محلول ۱۰ درصدی هیدروکلریک اسید خیسانده شوند. در نهایت و پس از چندین بار آبکشی توسط آب دیونیزه، می‌توان مجددا از آن‌ها استفاده نمود.

۴- فیلترهای پلی‌کربناته (Gelman) که برای حذف ذرات معلق موجود در نمونه‌ها (برای آنالیزهایی مانند میزان ارتوفسفات و یا کل کربن آلی محلول) به کار می‌رود، باید پس از خیسانده شدن شبانه در آب دیونیزه آبکشی و به مدت ۱ تا ۲ ساعت در محلول ۵ درصدی هیدروکلریک اسید خیسانده و نهایتا پس از چندین بار آبکشی، توسط آب دیونیزه، استفاده شوند.

پس از آماده شدن و اعزام گروه تحقیقاتی به محل لازم است موارد ذیل انجام پذیرد:

۱- مختصات جغرافیایی محل نمونه‌برداری ثبت شود.

۲- نمونه‌برداری از اعماق مختلف موردنظر و با تعداد تکرارهای حداقل سه بار برای هر عمق انجام شود.

۳- نمونه‌ها بلافاصله پس از رسیدن به سطح باید به درون ظروف نمونه‌برداری تخلیه و درب ظروف موردنظر محکم

1- Pre-Sampling Procedures

omoorepeyman.ir

بسته شود.

۴- نمونه‌ها بلافاصله به درون یخچال منتقل و در اطراف آن‌ها یخ ریخته و درب یخدان بسته شود.

۵- در مورد برخی آنالیزها (مواد آلی فرار و نیمه فرار) لازم است تمام حجم بطری توسط نمونه اشغال و آنالیز آن‌ها در اولویت قرار گیرد. در برخی موارد مانند اندازه‌گیری نیترات نیز لازم است فضای خالی در بالای ظرف وجود داشته باشد. این موضوع به‌ویژه در حالاتی حائز اهمیت است که نمونه‌ها قرار است برای مدت‌زمان طولانی به صورت یخ بسته نگهداری شوند، چراکه فضای خالی برای تامین فضای لازم برای انبساط حجم ناشی از انجماد آب، غیرقابل‌اجتناب است.

۶- از آنجا که برای هر آنالیز حداقل ۱۰۰ میلی‌لیتر آب لازم است، توصیه می‌شود که حجم بطری‌ها حداقل ۱۵۰ الی ۲۰۰ میلی‌لیتر باشد.

۷- در مواردی که نیاز به کاهش pH باشد (جدول پ.۲-۱)، چند قطره اسیدسولفوریک به نمونه‌ها اضافه و پس از هم زدن ملایم بطری، pH آن‌ها توسط pH سنج نواری بررسی و در صورت کاهش pH به زیر ۲، درب ظروف بسته شود.

۸- هر یک از بطری‌ها به‌دقت برچسب خورده (شماره نمونه، نام ماده مورد اندازه‌گیری[۱]، تاریخ و ساعت نمونه‌برداری) و روی برچسب چند دور نوارچسب پیچیده شود. گاهی اوقات برچسب‌ها در تماس با آب و یا در مراحل مختلف کنده و یا مخدوش می‌شوند. ذکر این مهم لازم است که مخدوش شدن برچسب‌ها کل مراحل دیگر را تحت‌الشعاع قرار خواهد داد. از این‌رو باید دقت و وسواس لازم در این موضوع به ظاهر ساده در پیش گرفته شود.

۹- بهتر است نحوه چیدمان نمونه‌ها در کنار هم از الگوی خاصی تبعیت کند تا در صورت پاک شدن و یا مخدوش شدن برچسب‌ها، نمونه‌برداری با مشکل روبه‌رو نشود.

۱۰-بطری‌ها بهتر است به صورت ایستاده و قائم در ظروف نگهداری و حمل چیده شود.

۱۱-نمونه‌ها باید در سریع‌ترین زمان ممکن برای آنالیز آزمایشگاهی آماده شود.

۱۲-نگهداری نمونه‌ها برای مدت طولانی با انجماد آن‌ها و قرار گرفتن نمونه‌ها در دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد میسر خواهد بود (جدول پ.۲-۱).

۱۳-لازم است گروه اعزامی به محل حتما با عوامل محیطی که می‌تواند باعث آلودگی نمونه‌ها گردد، آشنایی کافی داشته و از بروز این دسته خطاهای نمونه‌برداری پیشگیری نمایند. به عنوان‌مثال، در اندازه‌گیری مقادیر آهن موجود در آب لازم است از عدم تماس نمونه‌ها با لوازم فلزی موجود در عرشه شناور اطمینان حاصل شود. حتی

۱- منظور اندازه‌گیری نوع ماده می‌باشد.

omoorepeyman.ir

برخورد دست‌هایی که قبلا با وسایل آهنی در تماس بوده‌اند با نمونه‌های آب می‌تواند نتایج و تحلیل مطالعات را به سمت دیگری سوق دهد.

جدول پ.۲-۱- شرایط نمونه‌برداری و نگهداری نمونه‌های مختلف

پارامتر موردسنجش	کم‌ترین حجم لازم نمونه	نوع ظرف نگهداری	شرایط تثبیت و نگهداری	حداکثر زمان نگهداری
قلیائیت	۱۰۰ میلی‌لیتر	شیشه یا پلی‌اتیلن	یخچال، ۴ درجه‌ی سانتی‌گراد	۱۴ روز
فسفر کل	۵۰ میلی‌لیتر	شیشه یا پلی‌اتیلن	یخچال، ۴ درجه‌ی سانتی‌گراد، کاهش pH به زیر ۲ با سولفوریک اسید	۲۸ روز
ارتوفسفات	۵۰ میلی‌لیتر	شیشه یا پلی‌اتیلن	یخچال، ۴ درجه‌ی سانتی‌گراد، فیلتر در محل	۴۸ ساعت
pH	۲۵ میلی‌لیتر	شیشه یا پلی‌اتیلن	-	سریعا در محل
شوری	۲۰۰ میلی‌لیتر	شیشه یا پلی‌اتیلن	-	۲۸ روز
کل جامدات معلق	۴ الی ۱ لیتر	شیشه یا پلی‌اتیلن	یخچال، ۴ درجه‌ی سانتی‌گراد	۷ روز
اکسیژن محلول (وینکلر)	۱۲۵ میلی‌لیتر	بطری شیشه‌ای تیره با درب شیشه‌ای	تثبیت در محل با منیزیم کلرید و محلول ید بازی	۸ ساعت در تاریکی
اکسیژن محلول (حس‌گر)	۱۲۵ میلی‌لیتر	بطری شیشه‌ای تیره با درب شیشه‌ای	-	سریعا در محل
نیتروژن آمونیاکی	۱۰۰ میلی‌لیتر	شیشه یا پلی‌اتیلن	یخچال، ۴ درجه‌ی سانتی‌گراد، کاهش pH به زیر ۲ با سولفوریک اسید	۲۸ روز
نیتروژن نیتریتی	۱۰۰ میلی‌لیتر	شیشه یا پلی‌اتیلن	یخچال، ۴ درجه‌ی سانتی‌گراد	۴۸ ساعت
نیتروژن نیتراتی	۱۰۰ میلی‌لیتر	شیشه یا پلی‌اتیلن	یخچال، ۴ درجه‌ی سانتی‌گراد	۴۸ ساعت
سیلیکا	۱۰۰ میلی‌لیتر	پلی‌اتیلن	یخچال، ۴ درجه‌ی سانتی‌گراد	۲۸ روز
کلروفیل-a	۲۵ الی ۱۰۰۰ میلی‌لیتر	شیشه یا پلی‌اتیلن تیره	فیلترهای منجمد در ۲۰- درجه‌ی سانتی‌گراد در تاریکی	۲۸ روز

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

پیوست ۳

تعاریف

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

Alkalinity

قابلیت آب دریا در خنثی کردن اسیده؛ توانایی آب دریا در خنثی کردن تعداد اکی والان‌های هیدروژن

Analytical Grade

مواد مورداستفاده برای آزمایشگاه‌ها که باید بسیار خالص و تا حد ممکن عاری از آلودگی باشد.

Artificial sea-water

در برخی آزمایش‌ها دسترسی به نمونه‌ی شاهد از آب دریای مناسب (که میزان آنالیت در آن ناچیز باشد) عملا مقدور نیست، در این حالت با اضافه کردن غلظت‌های معینی از نمک‌های آزمایشگاهی به حجم مشخصی از آب دیونیزه، هدف فوق محقق می‌گردد. لازم به ذکر است که غلظت و نوع نمک‌ها با توجه به ترکیب شیمیایی و غلظت نمک‌های موجود در آب‌های اقیانوس - دریایی هر منطقه ممکن است متفاوت باشد.

Buffer solutions

محلول‌هایی که در برابر تغییرات آنی pH مقاومت می‌کنند.

Calibration curve

برای بیان کمّی غلظت مواد موردسنجش لازم است استانداردهای خالصی از آن ماده را در ابتدا به دستگاه تزریق نمود. رابطه‌ی میان غلظت‌های مشخص و پاسخ دستگاه به آن غلظت‌ها، به صورت منحنی نمایش داده‌شده و در نهایت از معادله‌ی حاصل برای محاسبه‌ی غلظت نمونه‌های حقیقی استفاده می‌شود.

Cell

ظروف مخصوص شفاف (سلول) که نمونه‌های مایع در آن ریخته شده و با عبور طول موج‌های نوری متفاوت از میان آن‌ها، میزان جذب طول موج‌ها توسط بافت نمونه ثبت می‌شود.

Certified Reference Materials (CRM)

نمونه‌هایی از آب، رسوب و یا بیوتا که توسط استانداردهای مربوط تهیه و میزان آلاینده‌ها و یا مواد شیمیایی موجود در آن‌ها از طریق اندازه‌گیری‌های بین آزمایشگاهی معتبر تعیین می‌شود. هر آزمایشگاهی که اندازه‌گیری‌ها در آن انجام خواهد شد با آنالیز این استانداردها می‌تواند صحت و دقت مراحل آزمایشگاهی خود را با نتایج این استانداردها مقایسه و در صورت مشاهده هرگونه مغایرت با برگه اطلاعات همراه هر استاندارد (میانگین غلظت و بازه گزارش‌شده غلظت مواد)، اقدامات اصلاحی در روش آنالیزی خود اعمال کند.

Mili Q-Water

آبی است که یون‌ها و نمک‌های آن توسط فیلترهای بسیار حساس گرفته شده و از آب‌های مقطر و یا دو بار تقطیر نیز خالص‌تر است.

omoorepeyman.ir

Diazunium compound

کمپلکس‌های رنگی حاوی دو اتم نیتروژن

Equivalent gram

مقداری از یک ماده که کارایی آن در واکنش‌ها معادل یک اتم هیدروژن است

Hydrated Salts

نمک‌هایی که کاملا خشک نبوده و در ساختار خود آب دارند، مانند سولفات‌های پنج هیدراته (پنج آبه)

High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

دستگاه آزمایشگاهی که جدایی ترکیبات آلی در آن از طریق کروماتوگرافی با استفاده از مجموعه‌ای از حلال‌ها با قطبیت مختلف (فاز متحرک) و ستونی که درون آن از مواد جامد پرشده (فاز ثابت) انجام می‌شود.

Macro-Eements

عناصری که به مقدار زیاد برای رشد و نمو زیسمندان لازم است (کربن، نیتروژن)

Nitrogen evaporator

دستگاهی که باعث کاهش حجم نمونه‌های مایع از طریق دمیدن گاز نیتروژن خالص بر روی آن می‌شود. عناصری که به مقدار زیاد برای رشد و نمو زیستمندان لازم است (کربن، نیتروژن)

Nitrogen Fixation

تبدیل نیتروژن اتمسفری به ترکیبات قابل‌استفاده توسط زیستمندان

Normality

واحد غلظت محلول‌ها که به میزان واکنش‌پذیری آن‌ها اشاره می‌کند. در حقیقت تعداد اکی والان گرم از یک ماده در یک لیتر محلول نشان‌دهنده‌ی نرمالیته‌ی آن است.

Oceanic Desets

مناطقی از دریاها و اقیانوس‌ها که محتوای مواد مغذی آن‌ها پایین باشد.

Reactive Compounds

ترکیباتی که در فرآیندهای زیستی مصرف می‌شوند.

Reagent blank

نمونه‌ای است که تا حد ممکن فاقد آنالیت موردبررسی بوده و برای کنترل فرآیند سنجش، کل اقدامات لازم برای اندازه‌گیری نمونه‌های واقعی بر روی آن نیز (با وجودی که فاقد آن است) به همان صورتی که برای نمونه‌ی حقیقی انجام می‌شود، اعمال شود.

omoorepeyman.ir

Sonication set

دستگاهی که از امواج صوتی برای استخراج مواد، حل کردن مواد و یا پاک کردن ظروف استفاده می‌کند.

Total Organic Carbon (TOC)

در مورد نمونه‌های آب به مجموع غلظت کربن آلی محلول و نامحلول موجود در نمونه (پس از حذف کربن معدنی محلول و نامحلول) اشاره دارد. در رسوبات، شاخص فوق با حذف کربنات رسوب و اندازه‌گیری میزان کربن باقی‌مانده (کربن آلی) به دست می‌آید.

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

پیوست ۲

فهرست واژگان

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

A

Alkalinity	قلیائیت
Analytical Grade	مخصوص آنالیز
Artificial sea-water	آب دریای مصنوعی

B

BOD (Bioogical Oxygen Demand)	اکسیژن‌خواهی زیستی
Buffer solutions	محلول‌های بافر

C

Calibration curve	منحنی کالیبراسیون
Certified Reference Materials (CRM)	استانداردهای مرجع
COD (Chemical Oxygen Demand)	نیاز شیمیایی اکسیژن

D

Mili Q _Water	آب دیونیزه

E

Equivalent	اکی والان گرم

H

Hydrated Salts	نمک‌های آب‌دار
High Performance Liquid Chromatography (HPLC)	کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا
High Density Poly Ethylene (HDPE)	چگال ظروف پلی اتیلن

N

Nitrogen evaporator	دستگاه تبخیرکننده نیتروژنی
Normality	نرمالیته
Nutriens	مواد مغذی

R

Reactive	فعال (از نظر زیستی)
Reagent blank	معرف شاهد

omoorepeyman.ir

S

Salinity	شوری
Sonication set	دستگاه اولتراسونیک

Z

Total Organic Carbon (TOC)	میزان کربن آلی کل

omoorepeyman.ir

منابع و مراجع

1- Botkin, D.B., Keller, E., (1992). The earth, the living planet, New York, Academic Press.
2- Falkowski, P.G., (1998). Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO2 in the ocean. Nature, 387: 272-275.
3- Platt, T., Sathyendranath, S., Ulloa, O., Harrison, W.G., Hoepffner, N., Goes, J., (1992). Nutrient control of phytoplankton photosynthesis in the western North Atlantic. Nature, 356: 229-231.
4- Strickland., J.D.H., Parsons, T.H., (1972). A practical handbook of sea water analysis, research board of Fisheries of Canada, Ottawa, Bulletin 167 (second edition).

۵- کربز، چ.ج، ترجمه وهاب‌زاده، ع.، بوم‌شناسی، تجزیه‌وتحلیل تجربی توزیع و فراوانی، ویرایش پنجم، مشهد، انتشارات جهاد دانشگاهی مشهد، ۱۳۸۸.

۶- اسماعیلی ساری، ع، هیدرو شیمی، بنیان آبزی‌پروری و مدیریت آب، تهران، انتشارات اصلانی، ۱۳۸۳.

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

خواننده گرامی

امور نظام فنی اجرایی، مشاورین و پیمانکاران سازمان برنامه و بودجه کشور، با گذشت بیش از چهل سال فعالیت تحقیقاتی و مطالعاتی خود، افزون بر هفتصد عنوان نشریه تخصصی - فنی، در قالب آیین‌نامه، ضابطه، معیار، دستورالعمل، مشخصات فنی عمومی و مقاله، به‌صورت تالیف و ترجمه، تهیه و ابلاغ کرده است. ضابطه حاضر در راستای موارد یاد شده تهیه شده، تا در راه نیل به توسعه و گسترش علوم در کشور و بهبود فعالیت‌های عمرانی به کار برده شود. فهرست نشریات منتشر شده در سال‌های اخیر در سایت اینترنتی **nezamfanni.ir** قابل دستیابی می‌باشد.

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

Abstract

The purpose of this publication is to promote a standard approach for the field sampling techniques in marine chemistry or chemical oceanography of the seawater. In here, standard operation procedures (SOP) for different aspects (if not all) of marine chemistry is explained in step-wise fashion. It provides information on how to collect sea-water samples for the analysis for seawater quality parameters that can be measured in the field and in laboratory. Furthermore, how to store, preserve and transport samples to enable effective analysis by testing laboratory. Moreover, the basic methods for quantifation of analytes and the new developed aparatus for the fast and accurate laboratory analysis are inuded in detail. The information is based on standards described by "A Practical Handbook of Seawater Analysis", and by "MOOPAM" for the ROPME SEA Areas (which included the Persian Gulf and Sea of Oman). Efforts are made to accommodate the SOP of recent methods with the present conditions of Persian Gulf and the Sea of Oman. Lastly, for better understanding of the methods employed, suitable pictures of oceanographic instruments and the laboratory analyses are included in the text.

omoorepeyman.ir

Islamic Republic of Iran
Plan and Budget Organization

Standard Operating Procedures for Chemical Oceanography

No . 794

Deputy of Technical, Infrastructure and Production Affairs

Department of Technical and Executive Affairs, Consultants and Contractors

nezamfanni.ir

Ports & Maritime Organization

Directorate General for Coastal and Port Engineering

http://www.pmo.ir

2019

omoorepeyman.ir

omoorepeyman.ir

این ضابطه

با عنوان «راهنمای اندازه‌گیری مشخصه‌های شیمی دریایی» به بررسی ارزیابی‌های مرتبط با شیمی دریا از جمله نمونه‌برداری میدانی برای جمع‌آوری نمونه‌های دریایی استاندارد و روش‌های اندازه‌گیری آزمایشگاهی مورد تأیید جهت بررسی بار مواد مغذی، ترکیبات آلی و فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی دریا پرداخته است.

omoorepeyman.ir