

الفصل العاشر

تحليل المياه والهوائ النباتية والتربة

أولاً : تحليل المياه

تتطلب مياه المزارع السمكية لكثير من التحاليل الروتينية والدورية الضرورية للحكم على جودة المياه وملاءمتها لمعيشة الأسماك . وفيما يلي نعرض لأهم التحاليل المطلوبة في هذا المجال :

١ - المواد الصلبة العالقة Suspended Solids :

المواد الصلبة العالقة والمواد الجزيئية في المياه لها أهمية في الاستزراع السمكي ، لأنها تتلف خياشيم الأسماك ، وتتداخل مع التنفس ، كما ترسب وتغطس الحيوانات (اللافقاريات أساساً) الدقيقة Benthos ، وتتداخل مع تغذية الكائنات ثنائية الصدقات التي ترشح الغذاء . العكارة العالية التي سببها العوالق الصلبة تخفض كذلك من التمثيل الضوئي Photosynthesis ، فتعيق إنتاج البلاكتون النباتي والنباتات المغمورة . ارتفاع محتوى الماء من العوالق العضوية الصلبة تتطلب أوكسجين بيولوجي ، فتؤدي إلى استنفاذ الأوكسجين . Oxygen Depletion .

وللتقدير ترشح العينة تحت تفريغ خلال ورق ترشيح سابق الوزن ، مثل ورق ترشيح Whatman GF / C ، فزيادة وزن ورق الترشيح بعد تجفيفه لمدة ساعة على ١٠٥ م عبارة عن الجوامد العضوية وغير العضوية في حجم الماء المرشح . والفقد في الوزن بعد الترميد Ignition على ٥٠٠ م لمدة نصف ساعة عبارة عن وزن المادة العضوية .

التقدير :

رقم بقلم جاف Ballpoint Pen مجموعة من ورق الترشيح Whatman GF/C قطر ٤٧ مم قرب حوافها ، وضعها في فرن على ٥٠ م لمدة ١٢ ساعة ، ثم اغسلها في صنية Tray بماء مقطر ، ثم ضعها منفردة على ورق ألومنيوم Aluminium Foil نظيف ، وجففها في فرن ذي هواء ساخن على ١٠٥ م لمدة ساعة ، ثم انقلها بورق الألومنيوم إلى مجفف يحتوي سيليكاجيل جافة ، واركها تبرد . انقل كل ورقة وزنها بسرعة لأقرب ٠,١ مجم ، واحفظ ورق الترشيح الموزون في أطباق بتري بلاستيك ، مع تناول ورق الترشيح دائماً بملقط مستوى الأطراف Flat - Ended Forceps ولا تتناولها بالأصابع .

ضع ورق الترشيح الموزونة على قمع قطره ٤٧م مثبت على دورق بختر سعة ١ لتر ورشح حجماً مناسباً من الماء (عادة ٠,٥ - ١ لتر) . يجب تجميع ٢ مجم جوامد على الأقل والتي تجمع عادة من حجم صغير من المياه الملوثة أو مياه المزارع ، لكن تجمع من كميات كبيرة (٢ - ٥ لتر) من مياه البحر أو مياه البحيرات غير الغنية بالغذاء الطبيعي . وصل الدورق بمصدر تفريغ (مضخة سحب مائية أو مضخة تفريغ كهربائية) ثابت ليس أكبر من ٣٥٠ مل زئبقاً (= ٠,٤٧ بار) . اغسل ورقة الترشيح بالماء المقطر مع فصل مصدر التفريغ ؛ كي يعم الماء ورقة الترشيح ، ثم وصل التفريغ . أزل ورقة الترشيح بملقط وضعها على ورق ألومنيوم وجففها لمدة ساعة على ١٠٥م ، ثم وضعها في مجفف وأعد وزنها .

محتوى الجوامد العالقة مجم / لتر = (٢٠ - ١٠) / ح

حيث (١٠ ، ٢٠) هو الوزن الأولي والوزن النهائي (قبل وبعد التجفيف) لورقة الترشيح (مجم) على الترتيب ، (ح) حجم عينة الماء باللتر . ويمكن عمل عينة خاوية كما سبق تماماً من وزن وتجفيف (مع عدم ترشيح عينة) على ورقة الترشيح .

رمد ورقة الترشيح في فرن احتراق على ٥٠٠م لمدة نصف ساعة ، واسمح لها أن تبرد في مجفف ، وأعد وزنها ، فالنقص في الوزن عبارة عن المادة العضوية الجزئية في الحجم المرشح أساساً ، بينما محتوى المادة غير العضوية الجزئية يستنتج بالفرق بين الوزن المرمد ووزن ورقة الترشيح الأصلي . وبشكل عام فإن المادة غير العضوية تزيد عن المادة العضوية .

فهذا الاختبار يمكننا من تقدير المادة العالقة (جوامد عالقة) من وزنتي ورقة الترشيح قبل وبعد الترشيح والتجفيف ، وكذلك المعادن العالقة من وزنتي ورقة الترشيح الجافة والبوتقة بورقة الترشيح بعد الترشيح والتجفيف والحرق .

٢ - التلوث بالمجاري :

يستدل على تلوث الماء بالمجاري (المخلفات البشرية والحيوانية) بوجود مجموعة البكتريا المعروفة بالكوليفورم Coliform والتي تتفاعل سلبياً مع صبغة جرام وتشتمل على الايشريشيا كولي ، انتيرو باكترو أروجنوزا ، كلبسيلا نمونا ، سترو باكترو ، والتي تعيش في أمعاء الحيوانات ذات الدم الحار ، وللكشف عن هذه المجموعة يجرى الاختبار التالي :

١ - ينقل ١ سم^٣ من عينة الماء إلى أنبوبة معقمة تحتوي على ٩ سم ماء مقطراً معقماً أي (التخفيف ١/١٠) ، ومنها يكرر نفس الشيء للحصول على تخفيف ١/١٠٠ ثم ١/١٠٠٠ .

٢ - ينقل ١ سم^٣ من كل تخفيف إلى أنبوبة تحتوي ١٠ سم^٣ دليل سكر عنب (محتوى على ١٦,٠ جم أزرق بروموتيمول + ٦ سم^٣ كحول إيثايل ٩٥٪ + ٥ سم ماء مقطرًا ويضاف من هذا الكاشف ١ سم^٣ / لتر محلول سكر عنب) كما تحتوي أنبوب ديرهام Durham مقلوب .

٣ - حضن الأنابيب على ٣٧ م لمدة ٢٤-٤٨ ساعة .

٤ - الأنابيب التي يتكون فيها غازك أ (من تحليل البكتريا لسكر العنب) في أنبوب ديرهام المقلوب يكون وسطها حامضياً فيغير لون الكاشف من الأخضر إلى الأصفر .

٥ - تعد الكوليفورم ، ويجب أن تكون ٩٥٪ من عينات الماء خالية من الكوليفورم ، كما يجب ألا يزيد عدد الكوليفورم في العينة الملوثة عن ١٠ كوليفورم / سم^٣ .

٣ - المنظفات :

منها منظفات سالبة التآين (غالباً تحتوي أيونات صوديوم) ، وأخرى موجبة (غالباً تحتوي كلور أوبروم) ، وثالثة لا تآين في الوسط المائي ، والمنظفات سالبة التآين هي الأكثر تلويثاً للمياه ، وتكون رغاوي وتضر بالكائنات المائية المختلفة ويصل تركيز سلفونات البنزين الألكيلية في مياه صرف المنازل والمجاري حوالي ٨ جزء / مليون ، وهو تركيز مهلك لكثير من أنواع الأسماك والقشريات. ويجرى تقدير تلوث الماء بالمنظفات الصناعية كالتالي :

١- ينقل ١٠٠ مل من عينة الماء إلى قمع فصل ويضاف إليها ٢ سم^٣ محلول فوق أكسيد هيدروجين (مخفف ١٠/١) و ١٠ سم^٣ من محلول فوسفات قاعدي (١٠ جم فوسفات صوديوم ثنائية الهيدروجين تذاب في ٧٠٠ سم^٣ ماء مقطرًا ويضبط PH عند ١٠ بالصودا الكاوية ويكمل إلى لتر) .

٢ - رج بشدة لمدة ثلاثة دقائق ، ثم اترك القمع ٥ دقائق .

٣ - أضف ٥ سم^٣ محلولاً أزرق ميشيلين متعادلاً (٠,٣٥ جم أزرق ميشيلين في ٥٠٠ سم^٣ ماء مقطرًا ، وأكمل إلى لتر بالماء) و ٥ سم^٣ كلوروفورم .

٤ - رج دقيقة واترك لفصل الطبقات .

٥ - تنقل طبقة الكلوروفورم إلى قمع فصل آخر يحتوي ١١٠ سم^٣ ماء مقطرًا و ٥ سم^٣ أزرق ميشيلين حامضي (٠,٣٥ جم أزرق ميشيلين في ٥٠٠ سم^٣ ماء + ٦,٥ سم^٣ حمض كبريتيك مركزًا ، وأكمل إلى لتر بالماء) .

٦ - رج دقيقة ، واترك لفصل الطبقات ، ورشح طبقة الكلوروفورم على قطن .

٧ - تقاس شدة الامتصاص على ٦٥٠ نانومتر ضد مقارنة من الكلوروفورم .

شدة الامتصاص $\times 170,95$

حجم العينة

٨ - احسب تركيز المنظفات (ملجم / لتر) =

٤ - المشتقات البترولية والمواد القابلة للأكسدة :

أفضل طريقة لتقدير التلوث بالهيدروكربونات للمياه هي الكروماتوجرافي السائل ذو عمود من السليكاجيل المنشطة ، ويجب غسيل جميع الزجاجيات المستخدمة مسبقاً بالبيكروميك (٣٠ جم ثاني كرومات بوتاسيوم في ١٠٠ سم^٣ ماء مقطراً ، ثم يضاف إليها لتر حمض كبريتيك مركزاً) ثم الماء ، يلين الأسيتون .

وللتقدير يوضع لتر من عينة الماء في قنينة داكنة اللون ، ويضاف إليها ١٠ سم^٣ من ثلاثي كلورو ثلاثي فلوروايثان ، تغلق القنينة وترج بشدة لفترة ١٥ دقيقة ، تترك لفصل الطبقات . تؤخذ الطبقة العضوية بسرّجة زجاجية لتبخّر وتركز إلى ٢٠٠ ميكروليتر تحت غاز نيتروجين . يحقن ٥٠ ميكروليتر عن هذه العينة في جهاز الكروماتوجرافي السائل ليقاس الامتصاص على طول موجة ٢٥٤ نانومتر ، تقارن مساحة منحني العينة بمساحة المنحني الناتج من حقن الجهاز بخمسين ميكروليتر محلول فينانثرين (تحتوي ٤٠٠ نانوجرام) ، فيكون تركيز المواد الهيدروكربونية (نانوجرام / لتر) = $\frac{400 \times \text{مساحة منحني العينة}}{\text{مساحة منحني محلول الفينانثرين}}$

وتقدر قيمة برمجنات البوتاسيوم المستهلكة في عملية أكسدة بعض الملوثات العضوية كمخلفات النبات السليلوزية ومركبات الفينول من مخلفات مصافي البترول وبعض الصناعات ، كذلك تؤكسد البرمجنات الكربوهيدرات ومركبات الحديدوز (والتريت والكبريتيت والكلوريدات إلا إذا كان الوسط حامضياً) .

وتقدر قدرة البرمجنات على الأكسدة باستخدام ١٠٠ سم^٣ من عينة الماء مع ١٠ سم^٣ محلول برمجنات بوتاسيوم ١٦/١ عياري + ١٠ سم^٣ حمض كبريتيك ٢٥٪ + ٤٠ سم^٣ ماء خالي التآين وتحضن على ٣٧ م لمدة ٤ ساعات . يضاف ٥ سم^٣ محلول يوديد بوتاسيوم ١٠٪ فينطلق اليود من التفاعل مع المتبقي من البرمجنات ، فيعاير اليود المنطلق بشيوكبريتات صوديوم ٠,٠٢٥ عياري في وجود دليل النشا ، تجرى نفس الخطوات على عينة مقارنة بها ١٤٠ سم^٣ ماء خالي التآين ، تحسب قيمة البرمجنات (تركيز المواد المؤكسدة) بالمليجرام/ لتر = $\frac{200 \times \text{ع}}{\text{ع}}$.

حيث س = حجم الثيوكبريتات للمقارنة .

ص = حجم الثيوكبريتات للعينة .

ع = حجم عينة الماء .

٥ - تقدير الأوكسجين بالتنقيط بدليل وينكلر Winkler Titration :

تستهلك من الوقت أكثر من طريقة الالكترود ، إلا أنها أدق ، ويمكن استخدامها مع

العينات المحفوظة ، وتعتمد الطريقة على إنتاج راسب أبيض من هيدروكسيد المنجنيز في العينة ، والذي يمتص أي أكسجين موجود في العينة لتكوين أكسيد منجنيز هيدراتي بني اللون ، وبالتحميض تتحرر أيونات المنجنيز التي تتفاعل مع اليوديد لتحرير اليود بكمية مكافئة للأوكسجين الأصلي ، ويقدر اليود بالتنقيط بالثيوكبريتات . وتصلح هذه الطريقة للماء العذب والمالح على السواء .

الكيمائيات :

أ - محلول كبريتات منجنيز ٢,٢ مولر (أذب ٢٤٠ جم كبريتات منجنيز رباعي الماء $Mn SO_4 \cdot 4H_2O$ ، أو ١٨٠ جم كبريتات منجنيز أحادي الماء $Mn SO_4 \cdot H_2O$ في ماء وخفف إلى ٥٠٠ مل) .

ب - دليل وينكلر Winkler's Reagent (محلول يوديد قلوي يتكون بإذابة ٢٠٠ جم هيدروكسيد صوديوم في ٢٨٠ مل ماء مقطرًا ، ثم يضاف ٤٥٠ جم يوديد صوديوم NaI ويرد ثم يخفف إلى ٥٠٠ مل) .

ج - محلول ثيوكبريتات صوديوم ٠,١ مولر (بإذابة ٢٤,٨٢ جم $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ في ماء مقطر ويكمل حتى لتر) .

د - دليل نشا (ماء مقطر يغلي حجمه ١٠٠ مل وبالتقليب أضف ١٠ جم نشا مضروبة في ١٠ مل ماء ، ثم برد ورشح واحفظ في ثلاجة) .
هـ - حمض كبريتيك تركيز ٥٠٪ (حجم / حجم) .

و - محلول يودات بوتاسيوم ٠,١٠٠ مولر (بذوبان ٣,٥٦٧ جم يودات بوتاسيوم KIO_3 في ماء مقطر وأكمل للتر بالضبط) .
ز - يوديد بوتاسيوم KI كريستال .

ح - حمض كبريتيك ١ مولر (يحتوي ٩٨ جم / لتر) .

وتتم معايرة محلول الثيوكبريتات بتخفيف ١٢٥ مل من محلول (ج) الثيوكبريتات إلى لتر بالماء المقطر ليعطي تركيز ٠,٠١٢٥ مولر تقريبًا ، ويوضع منها في سحاحة Burette سعة ١٠ مل ، ويخفف محلول اليودات القياسي (و) لتركيز ٠,٠١٠٠ مولر بالضبط ، بأخذ ٢٥,٠ مل بالماصة ، وإكمالها إلى ٢٥٠ مل في دورق معياري Volumetric Flask ثم يوضع في دورق مخروطي Conical Flask سعة ٤٠٠ مل حوالي ٢ جم يوديد بوتاسيوم + ١٥٠ مل ماء مقطرًا + ٥ مل حمض كبريتيك ١ مولر ، ونقط من دليل النشا ، أضف ١٠,٠ مل محلول يودات قياسي مخفف ونقط بالثيوكبريتات مع الرج الثابت حتى بداية اختفاء اللون الأزرق فيما لا يزيد عن دقيقتين .

فيكون تركيز محلول الثيوكبريتات = $\frac{0,01 \times 10}{\text{حجم التنقيط بالمليتر}}$

مع معايرة الثيوكبريتات في كل يوم عمل لعدم ثبات قوة المحلول المخفف .

وفي الحقل يوضع ٠,٥ مل كبريتات منجنيز أسفل سطح العينة بمرسجة أو ماصة Pipette وكذلك ٠,٥ مل دليل وينكلر ، وذلك لكل ١٠٠ مل من العينة عقب جمعها ، وأعد سداة زجاجة العينات مع عدم حجز الهواء داخل الزجاجة ورج جيداً . فيمكن حفظ العينة بهذه الطريقة عدة أيام وإن كان يفضل غطسها في الماء .

التقدير :

اسمح للراسب بأن يستقر ثم أدخل ١,٠ مل حمض كبريتيك (هـ) ، وأعد السداة بسرعة دون حجز هواء بزجاجة العينة ، ورج جيداً فيذوب الراسب البني تاركاً لوناً أصفر من اليود الحر . انقل بماصة ٥٠ مل من العينة المعاملة إلى دورق مخروطي ، ونقط بمحلول الثيوكبريتات المخفف ٠,٠١٢٥ مولر حتى يتبقى لون أصفر باهت . أضف نقطاً من دليل النشا ، واستمر في التنقيط حتى بداية اختفاء اللون الأزرق مع سرعة ودقة التقدير حتى تتجنب تطاير اليود .

فيكون كل ١ مل من الثيوكبريتات ٠,٠١٢٥ مولر مكافئاً لمقدار ٠,١ مجم أو كسجين .
أي أن تركيز الأوكسجين في العينة مجم / لتر =

$$= \frac{\text{حجم التنقيط للثيوكبريتات} \times \text{عياريتها المقدره} \times 1000 \times 0,1}{\text{حجم عينة الماء المنقطة بالثيوكبريتات (٥٠ مل)}}$$

حجم الثيوكبريتات المنقطة $\times 2$ إذا كانت عيارية الثيوكبريتات المقدره ٠,٠١٢٥ بالضبط وحجم عينة الماء ٥٠ مل ، أو ٠,٠٢٥ ، ١٠٠ مل على الترتيب .

ولتحويل التركيز بالمليجرام / لتر (جزء / مليون) إلى مل / لتر يضرب التركيز مجم / لتر في ٠,٦٩٨ ، بينما لتحويل التركيز مل / لتر إلى مجم / لتر يضرب مل / لتر في ١,٤٣ .

ويمكن تحويل تركيز الأوكسجين من مجم / لتر إلى % تشبع من الجدولين التاليين حسب درجة حرارة الماء عند جمع العينة ، وحسب الارتفاع عن سطح البحر .
قيم التشبع بالأوكسجين في الماء العذب عند ضغط قياسي :

الأوكسجين جزء/مليون أو مجم / لتر	درجة الحرارة م ٥	الأوكسجين جزء/مليون أو مجم / لتر	درجة الحرارة م ٥	الأوكسجين جزء/مليون أو مجم / لتر	درجة الحرارة م ٥
				١٤,٦٢	صفر
٨,٩٩	٢١	١١,٠٨	١١	١٤,٢٣	١
٨,٨٣	٢٢	١٠,٨٣	١٢	١٣,٨٤	٢
٨,٦٨	٢٣	١٠,٦٠	١٣	١٣,٤٨	٣
٨,٥٣	٢٤	١٠,٣٧	١٤	١٣,١٣	٤
٨,٣٨	٢٥	١٠,١٥	١٥	١٢,٨٠	٥
٨,٢٢	٢٦	٩,٩٥	١٦	١٢,٤٨	٦
٨,٠٧	٢٧	٩,٧٤	١٧	١٢,١٧	٧
٧,٩٢	٢٨	٩,٥٤	١٨	١١,٨٧	٨
٧,٧٧	٢٩	٩,٣٥	١٩	١١,٥٩	٩
٧,٦٣	٣٠	٩,١٧	٢٠	١١,٣٣	١٠

وتضرب هذه القيمة في معامل من الجدول التالي يتوقف على ارتفاع جسم الماء .
معاملات تصحيح قيم تشبع الأوكسجين طبقاً للارتفاع بالتر :

٩٠٠	٨٠٠	٧٠٠	٦٠٠	٥٠٠	٤٠٠	٣٠٠	٢٠٠	١٠٠	صفر	
٠,٨٩٣	٠,٩٠٤	٠,٩١٦	٠,٩٢٨	٠,٩٣٩	٠,٩٥١	٠,٩٦٣	٠,٩٧٥	٠,٩٨٧	١,٠٠٠	صفر
٠,٧٩١	٠,٨٠٠	٠,٨٠٩	٠,٨٢٠	٠,٨٣٠	٠,٨٤١	٠,٨٥١	٠,٨٦٢	٠,٨٧٢	٠,٨٨٣	١٠٠٠
٠,٧٠١	٠,٧٠٩	٠,٧١٨	٠,٧٢٨	٠,٧٣٧	٠,٧٤٥	٠,٧٥٤	٠,٧٦٢	٠,٧٧٢	٠,٧٨٢	٢٠٠٠
٠,٦٢٤	٠,٦٣٢	٠,٦٣٨	٠,٦٤٦	٠,٦٥٤	٠,٦٦٢	٠,٦٧٠	٠,٦٧٨	٠,٦٨٦	٠,٦٩٣	٣٠٠٠
									٠,٦١٧	٤٠٠٠

فتكون النسبة المثوية للتشبع في العينة =

محتوى الأوكسجين المسجل / قيمة التشبع عند درجة حرارة وارتفاع معينين .
إن كانت العينة غنية بالمادة العضوية ، فينبغي أكسدة المادة العضوية أولاً بالبروم في
الحقل ، مع إزالة الزائد من البروم بالمساليبيلات قبل التقدير ، فيضاف في الحقل ٠,٥ مل

محلول بروم (٣ جم برومات بوتاسيوم $KBrO_3$ يضاف إليها ٢٠ جم بروميد صوديوم $NaBr$ ثم ٢٥ مل حمض هيدروكلوريك مركزاً ، ويكمل إلى ١٠٠ مل بماء مقطر) ، ويعاد غلق زجاجات العينات بسرعة ، وفي المعمل تغمس زجاجات العينات في ماء في الظلام لمدة ٢٤ ساعة ، ثم يضاف إليها ٠,٥ مل محلول سالييلات (سالييلات صوديوم ١٠٪ وزن / حجم ، تخضر أولاً بأول) ، ورج واترك ١٥ دقيقة ، ثم يجرى عليها الخطوات السابقة من أول إضافة كبريتات المنجنيز ودليل وينكلر إلى نهاية التقدير .

ذائبية الأوكسجين في الماء (مجم / لتر) على درجات حرارة وملوحة مختلفة عند قياسها في ماء معرض لهواء مشبع بالماء على ضغط كلي ٧٦٠ مم زئبق (= ١,٠١ بار) .

الملوحة في الألف								درجة الحرارة م
٣٥	٣٠	٢٥	٢٠	١٥	١٠	٥	صفر	
١١,٥	١١,٩	١٢,٣	١٢,٧	١٣,٢	١٣,٦	١٤,١	١٤,٦	صفر
١٠,٩	١١,٣	١١,٦	١٢,١	١٢,٥	١٢,٩	١٣,٣	١٣,٨	٢
١٠,٣	١٠,٧	١١,١	١١,٥	١١,٨	١٢,٢	١٢,٧	١٣,١	٤
٩,٨	١٠,٢	١٠,٥	١٠,٩	١١,٢٥	١١,٦	١٢,١	١٢,٥	٦
٩,٤	٩,٧	١٠,١	١٠,٤	١٠,٧	١١,١	١١,٤٥	١١,٨	٨
٩,٠	٩,٣	٩,٦	٩,٩	١٠,٢	١٠,٦	١٠,٩	١١,٣	١٠
٨,٦	٨,٩	٩,٢	٩,٥	٩,٨	١٠,١	١٠,٤٥	١٠,٨	١٢
٨,٢	٨,٦	٨,٨	٩,١	٩,٤	٩,٧	٩,٩٥	١٠,٣	١٤
٧,٩	٨,٢	٨,٥	٨,٧	٩,٠	٩,٣	٩,٥٥	٩,٩	١٦
٧,٦	٧,٩	٨,١	٨,٤	٨,٦	٨,٩	٩,١٥	٩,٥	١٨
٧,٣	٧,٦	٧,٨	٨,١	٨,٣	٨,٦	٨,٨	٩,١	٢٠
٧,٢	٧,٥	٧,٧	٧,٩	٨,١	٨,٣	٨,٦	٨,٧	٢٢
٦,٩	٧,١	٧,٤	٧,٦	٧,٨	٨,١	٨,٣	٨,٤	٢٤
٦,٦	٦,٨	٧,١	٧,٣	٧,٥	٧,٧	٨,٠	٨,١	٢٦
٦,١	٦,٦	٦,٨	٧,٠	٧,٣	٧,٥	٧,٧	٧,٨	٢٨
٦,١	٦,٤	٦,٦	٦,٨	٧,٠	٧,٢	٧,٤	٧,٦	٣٠
٥,٩	٦,١	٦,٣	٦,٦	٦,٩	٧,٠	٧,٢	٧,٣	٣٢
٥,٨	٦,٠	٦,٢	٦,٤	٦,٧	٦,٩	٧,٠	٧,١	٣٤
٥,٧	٥,٩	٦,١	٦,٢	٦,٥	٦,٧	٦,٨	٦,٩	٣٦
٥,٦	٥,٧	٥,٩	٦,١	٦,٤	٦,٥	٦,٦	٦,٧	٣٨
٥,٥	٥,٦	٥,٧	٦,٠	٦,٢	٦,٣	٦,٥	٦,٥	٤٠

ولتعديل الضغط يضرب في معامل $1/p$ حيث p ضغط البارومتر المسجل مم زئبق أو $1010/p$ إذا كان الضغط البارومتري مسجلاً بالملي بار mbar .

٦ - المادة العضوية الذائبة والجزيئية

Dissolved and Particulate Organic Matter

تلوث الماء بالمواد العضوية يؤدي إلى تحللها بالبكتريا الهوائية (المستهلكة للأوكسجين الذائب في الماء) مما يخفض أوكسجين الماء فينشط عمل البكتريا اللاهوائية والتي تحلل كذلك المواد العضوية على النحو التالي :

الملوثات	نواحي تحللها بالبكتريا الهوائية	نواحي تحللها بالبكتريا اللاهوائية
مواد عضوية كربونية	ثاني أكسيد كربون	غاز ميثان
مواد عضوية كبريتية	كبريتات	غاز كبريتيد هيدروجين
مواد عضوية نيتروجينية	نترات	أمونيا
مواد عضوية مفسفرة	فوسفات وأرثوفوسفات	

أ - استهلاك الأوكسجين الكيماوى الحيوى :

Biochemical Oxygen Demand (B. O. D)

اختبار قياسي معملي ، كميّاس لخواص استهلاك الأوكسجين النسبية للماء . ويجرى لاختبار مقدار تلوث عينة الماء ، حيث إن استهلاك الأوكسجين في عينة ما : يرتبط نسبياً بالنشاط البكتيري ، أي بعدد البكتريا وبكمية المادة العضوية وبالطحالب والبلاكتون الحيواني الموجود في الماء الطبيعي غير المرشح . فمقارنة تركيز الأوكسجين في البداية وبعد تخمين لمدة ٥ أيام على درجة حرارة ثابتة (عادة ٢٠ م) لعينة مخففة من ماء صرف تعطي مقياساً لقوة الصرف والقدرة على التلوث Polluting .

التقدير :

تؤخذ ٣ عينات في أواني زجاجية سعة ٢٥٠ - ٣٠٠ مل ، ويقدر الأوكسجين الذائب (كما سبق ذكره) في إحدى العينات ثم يحكم غلق الأخيرتين ، وتوضعان في حضان في الظلام لمدة ٥ أيام ، بعدها يقدر فيهما الأوكسجين الذائب بالتنقيط عادي . في العينات الملوثة جداً قد ينخفض الأوكسجين إلى صفر قبل مضي مدة الخمسة أيام ، ففي هذه الحالة من الضروري خفض كمية المادة القابلة للأكسدة في الأنية وتزودها بالأوكسجين ، وذلك عن طريق التخفيف للعينة بكمية معلومة من ماء مشبع بالهواء نقي كما يلي :

التخفيف	المصدر
١٠٠ / ١ - ١٠٠٠ / ١	فضلات صناعية قوية
٢٠ / ١ - ١٠٠ / ١	مجارى خام ومرسبة
٤ / ١ - ٢٠ / ١	مياه مؤكسدة (مثلا من مزارع أسماك)
٤ / ١ - بدون تخفيف	مياه أنهار وأحواض سمك

وينبغي في ماء التخفيف أن يضاف إلى كل لتر منه ١ مل من كل من محلول منظم فوسفات ، كبريتات ماغنسيوم ٠,٠٩١ مولر (٢٢,٥ جم $Mg SO_4 \cdot 7H_2O$ في لتر) ، كلوريد كالسيوم ٠,٢٤٨ مولر (٢٧,٥ جم $Ca Cl_2$ لامائي في لتر) ، كلوريد حديدك ٠,٩٢ $\times 10^{-3}$ مولر (٠,٢٥ جم $Fe Cl_3 \cdot 6H_2O$ في لتر) . ويحتوي محلول منظم فوسفات على ٨,٥ جم $KH_2 PO_4 + ٢١,٧٥$ جم $K_2H PO_4 + ٣٣,٤$ جم $Na_2 H PO_4 \cdot 7H_2O + ١,٧$ جم $NH_4 Cl$ في لتر ماء مقطر ، ويحضر من جديد كلما لوحظ نمو بيولوجي فيه . ويقدر الأوكسجين الذائب في ماء التخفيف قبل وبعد التحضين كذلك .

أمثلة للحساب :

أوكسجين ذائب أولي = ٨,٣ مجم / لتر .

أوكسجين ذائب نهائي (بعد ٥ أيام تحضين) = ٣,٧ مجم / لتر .

.. الانخفاض في الأوكسجين الذائب = ٤,٦ مجم / لتر =

الأوكسجين المطلوب كيميائي حيويًا B.O.D. .

أما إذا كانت العينة مخففة بنسبة ١ : ١٠ ، وكان :

الأوكسجين الذائب أولي = ٨,٣ مجم / لتر .

الأوكسجين الذائب نهائي = ٣,٧ مجم / لتر .

.. الانخفاض في الأوكسجين الذائب = ٤,٦ مجم / لتر .

وكان الأوكسجين الذائب الأولي في ماء التخفيف = ٨,٤ مجم / لتر .

الأوكسجين الذائب النهائي في ماء التخفيف = ٨,٢ مجم / لتر .

.. الانخفاض في الأوكسجين الذائب لماء التخفيف = ٠,٢ مجم / لتر .

وعليه ، فالانخفاض الراجع للعينة = ٤,٦ - ٠,٢ = ٤,٤ مجم / لتر .

ولما كان التخفيف ١/١٠ .

.. الأوكسجين المطلوب حيويًا (بيوكيميائيًا) B.O.D. = $٤,٤ \times ١٠ = ٤٤$ مجم/لتر.

ولقد قسمت الأنهار من حيث هذا المقياس للآتي :

الأوكسجين المطلوب حيويًا في ٥ أيام	الحالة الملحوظة لمجرى النهر
أقل من ١	نظيف جدًا
٢	نظيف
٣	نظيف لحد ما
٥	مشكوك في نظافته
أكثر من ١٠	ردىء

وهذا الاختبار هام لمزارع الأسماك ، إذ يمكن مزارع السمك Fish Farmer من اختبار جودة الماء الداخلة إلى مزرعته ، والمياه في مزرعته للتحكم في تغييرها ، والوقوف على كفاءة المعاملات المختلفة ، مع ملاحظة أن استهلاك الأوكسجين في ظروف الحقل تتأثر بدرجة الحرارة وضوء الشمس وحركة الماء وغيرها .

ب - استهلاك الأوكسجين كيميائياً (C.O.D) Chemical Oxygen Demand :

مقياس لوجود المادة العضوية القابلة للأكسدة في العينة ، ويختلف عن B.O.D في تقديره ، إذ يقدر كيميائياً باستخدام مواد مؤكسدة قوية ، وتتقارب قيمة C.O.D مع B.O.D إذا لم تحتو العينة على مخلفات سامة . وتمتاز C.O.D بسرعة تقديرها إذ لا تتطلب تخمين .
الكيميائيات :

- ١ - محلول برمنجنات بوتاسيوم $\frac{1}{8}$ مولر يحضر بتخفيف محلول $\frac{1}{10}$ مولر المحتوي على ٣,١٦١ جم $KMnO_4$ / لتر . يحتوي كل ١ مل منه على ١,٠ مجم أوكسجين .
 - ٢ - محلول ثيوسلفات صوديوم $\frac{1}{8}$ مولر تقريباً يحضر من محلول $\frac{1}{10}$ مولر بتخفيف ١٢٥ مل منه إلى لتر قبل الاستخدام .
 - ٣ - يوديد بوتاسيوم ٥٠ جم في لتر ماء مقطر .
 - ٤ - محلول نشا (كما سبق في تقدير الأوكسجين الذائب) .
 - ٥ - حمض كبريتيك ٢٥٪ حجم / حجم .
- التقدير :

أضف ١٠,٠ مل محلول برمنجنات إلى ١٠٠ مل عينة في دورق ٢٥٠ مل ثم أضف ١٠ مل حمض كبريتيك ٢٥٪. وللمقارنة Control أضف نفس المحاليل لمقدار ١٠٠ مل من ماء مقطر مرتين. ثم ضع العينات والمقارنة في حمام مائي يغلي لمدة ٣٠ دقيقة، ثم ارفع ويرد وأضف ١ مل محلول يوديد ورج ، ثم نقط اليود المتحرر بمحلول ثيوكبريتات (بواسطة

سحاحة ١٠ مل) ، مع استخدام دليل النشا حتى نقطة النهاية ، كما في تقدير الأوكسجين الذائب .

الحساب :

إذا كان حجم الثيوكبيريتات المستخدمة في التنقيط للمقارنة = ح١ والحجم المائل المستخدم للعينة = ح٢ .

$$\text{فإن الأوكسجين الممتص في العينة مجم / لتر} = \frac{(ح٢ - ح١) \cdot ١٠}{ح٢}$$

٧ - ثاني أوكسيد الكربون :

تقدير ثاني أوكسيد الكربون الحر والكللي :

Free and Total Carbon Dioxide

أ - ثاني أوكسيد الكربون الحر :

يرجع ذلك إلى تركيز ثاني أوكسيد الكربون وحمض الكربونيك H_2CO_3 ، وإن كان الأخير يشكل نسبة بسيطة . وثاني أوكسيد الكربون الحر يشكل مشكلة للأسمالك في تكوين حصوات الكللي Nephrocalcinosis . ويقدر ثاني أوكسيد الكربون الحر بالتنقيط بمحلول قلوي قياسي خالي الكربونات حتى تركيز أيون هيدروجين PH ٨,٣ ، أو نقطة تحويل لون دليل فينولفثالين ، وعليه فالماء ذو PH أعلى من ٨,٣ لا يحتوي ثاني أوكسيد كربون حر للتنقيط ، بل يحتوي كربونات وبيكربونات .

الكيمويات :

أ - هيدروكسيد صوديوم ٠,٠١ مولر خالي الكربونات (يذاب ٥٠ جم صودا كاوية نقية في ٥٠ مل ماء ويرشح لإزالة كربونات الصوديوم ، ويحفظ في إناء سميك من البولي بروبيليه ، أو البولي إيثين ثم يخفف إلى القوة المطلوبة بماء مقطر خال من ثاني أوكسيد الكربون بالغليان ١٠ دقائق والمعيرة ضد حامض هيدروكلوريك ٠,٠١ مولر) .

ب - دليل فينولفثالين (أذب ٠,٥ جم فينولفثالين في ٥٠ مل من كحول إيثايل ٩٥% ثم أضف ٥٠ مل ماء) .

التقدير :

ضع القلوي القياسي في الإناء الاحتياطي للسحاحة ذات الصنبور ذي الاتجاهين اسحب ١٠٠ مل عينة ماء إلى دورق مخروطي وأضف بضع نقط من دليل فينولفثالين ، ونقط بالقلوي حتى يتحول لون الماء إلى البنفسجي الفاتح .

تركيز ثاني أوكسيد الكربون الحر بالميكرومول / لتر =

$$\text{حجم القلوي المنقط} \times \text{تركيزه المولاري} \times ١٠٠٠ = \frac{\text{حجم القلوي المنقط} \times \text{تركيز المولاري} \times ١٠٠}{\text{حجم العينة (١٠٠ مل)}}$$

والتركيز بالمليجرام / لتر = التركيز بالميكرومول / لتر $\times 0,044$.

ولتحويل التركيز من جزء / مليون (مجم / لتر) إلى مل / لتر يضرب الأول في $0,506$ ، بينما لتحويل التركيز من مل / لتر إلى جزء / مليون فيضرب الأول في $1,98$.

ب - ثاني أكسيد الكربون الكلي :

يشير ذلك إلى كل صور ثاني أكسيد الكربون غير العضوي ، أي ثاني أكسيد الكربون وحمض الكربونيك والبيكربونات والكربونات . ويمكن تقديره أولاً بتحويل كل الصور إلى بيكربونات ، بإضافة حمض مخفف أو قلوي مخفف (حسب تركيز أيون الهيدروجين في العينة) إلى PH $8,3$ ، ثم يقدر كما سبق عليه في ثاني أكسيد الكربون الحر ، لكن باستخدام حمض هيدروكلوريك $0,100$ مولر ، إذا أعطى عينة الماء لونا بنفسجيا عند إضافة دليل الفينولفثالين . وأخيراً تقدر البيكربونات بالتنقيط بحمض هيدروكلوريك $0,100$ مولر إلى PH $4,5$ باستخدام دليل أحمر الميثيل / أخضر البروموكريزول .

الكيمائيات :

أ - حمض هيدروكلوريك $0,01$ مولر (عياري) يحضر بتخفيف 25 مل حمض مركز إلى 3 لتر بالماء المقطر ليعطي $0,1$ مولر ، ثم يخفف ثانية 50 مل منه إلى 500 مل (أو 100 مل إلى لتر) ليعطي تركيز $0,01$ مولر ، مع معايرته بمحلول طازج من الكربونات تركيز $0,100$ مولر ($0,200$ عياري) بإضافة $1,059$ جم كربونات صوديوم نقية خالية الماء Na_2CO_3 مجففة ليلة على 110 م في ماء مقطر ويكمل إلى لتر .
ب - الدليل ، ويحضر بإذابة $0,02$ جم أحمر ميثيل مع $0,08$ جم أخضر بروموكريزول في 10 مل كحول إيثايل 95% متعادل .

حساب التركيز لثاني أكسيد الكربون الكلي بالمليمول / لتر =

$$\frac{\text{حجم الحامض المستهلك في التنقيط لخفض PH من } 8,3 \text{ إلى } 4,3 \text{ (مل) } \times \text{ تركيز الحامض المولاري } \times 1000}{\text{حجم العينة الماء (مل)}}$$

ولتحويل التركيز إلى مجم / لتر يضرب في $0,044$. ولعدم دقة الوصول لنقطة الدليل خاصة الفينولفثالين ، فيفضل استخدام جهاز PH ، للتحكم في كمية الحامض المستخدمة لخفض الـ PH من $8,3$ إلى $4,3$.

وهناك جداول ومعادلات لحساب ثاني أكسيد الكربون الحر والكلي في ماء البحر .

٨ - الحموضة Acidity :

ترجع حموضة الماء لوجود ك H^+ غير مرتبط ، أو أحماض معدنية ، وأملاح أحماض

قوية وقواعد ضعيفة . وتقدر حموضة الماء بالمعايرة بقلوي قوي في وجود دليل برتقالي الميثيل (حموضة حرة) والتي ترجع لوجود أحماض معدنية ، بينما استخدام دليل الفينولفثالين في المعايرة للحموضة الكلية ، والتي ترجع لوجود أحماض ضعيفة وأملاح الأحماض ولبعض التحلل المائي .

وللتقدير للحموضة الكلية ينبغي أن تكون العينة طازجة عقب جمعها مباشرة في أوان ذات سدادات لمنع تسرب ك ٢ . فيؤخذ حجم من العينة في دورق مخروطي + ٣ نقط دليل فينولفثالين ، وتعاير على سطح أبيض بصودا كاوية ٠,٠٢ عياري حتى ظهور لون قرنفلي باهت .

$$\text{الحموضة الكلية مجم} / \text{لتر كربونات كالسيوم} = \frac{\text{حجم الصودا الكاوية} \times \text{عيارية الصودا الكاوية} \times ٥٠ \times ١٠٠٠}{\text{حجم العينة (مل)}}$$

٩ - القلوية Alkalinity :

أ - القلوية الكلية Total Alkalinity :

عبارة عن التركيز المجمع للأنيونات للأحماض الضعيفة، أساساً البيكربونات والكربونات، وهي مقياس للقدرة التنظيمية للماء Buffering Capacity أي قدرة الماء لمقاومة تغييرات PH. ووجود أملاح الكربونات والبيكربونات في محاليل يجعلها تتحلل لضعف حمض الكربونيك H_2CO_3 منتجا أيونات هيدروكسيل وعليه تزداد PH .

وقلوية الماء تسببها الكربونات والبيكربونات والهيدروكسيدات الموجودة في الماء ، وتقدر بالمعايرة بمحلول قياسي من حمض معدني قوي . ويستخدم دليل الفينولفثالين لتقدير القلوية التي مرجعها الهيدروكسيدات والكربونات ، وبرتقالي الميثيل لتقدير القلوية الراجعة للبيكربونات .

قلوية الفينولفثالين تقدر في عينة بإضافة ٠,١ مل فينولفثالين والمعايرة على سطح أبيض بحمض كبريتيك ٠,٠٢ عياري حتى يختفي اللون القرنفلي .

$$\text{قلوية الفينولفثالين مجم} / \text{لتر كربونات كالسيوم} =$$

$$\frac{\text{حجم الحامض} \times \text{عيارية الحامض} \times ٥٠ \times ١٠٠٠}{\text{حجم العينة (مل)}}$$

قلوية برتقالي الميثيل تقدر بإضافة ٠,١ مل دليل برتقالي ميثيل إلى العينة السابقة بعد تقدير قلوية الفينولفثالين فيها ، ثم تعاير ثانية بحمض كبريتيك ٠,٠٢ عياري حتى يتحول لونها من الأصفر إلى البرتقالي المخافت .

فتكون القلوية الكلية مجم / لتر كربونات كالسيوم =

(حجم الحامض المستهلك في معايرة قلوية الفينولفثالين + حجم الحامض المستهلك في معايرة برتقالي الميثيل)
حجم العينة (مل)

× عيارية الحامض × ٥٠ × ١٠٠٠

إذا كانت قلوية الفينولفثالين ليست صفراً لكنها أقل من القلوية الكلية فتكون القلوية راجعة للكربونات ، وإذا زادت قلوية الفينولفثالين عن نصف القلوية الكلية فتكون القلوية راجعة لوجود هيدروكسيدات ، وإذا قلت قلوية الفينولفثالين عن نصف القلوية الكلية . فترجع القلوية في هذه الحالة لوجود البيكربونات .

ويقدر تركيز البيكربونات بالتنقيط بحمض قوي قياسي إلى PH ٤,٥ لإزالة كل مجاميع الهيدروكسيل ، فيتواجد حمض الكربونيك عند هذه النقطة غير منحل ، أو في صورة ثاني أكسيد كربون . وفي الحقيقة فإن الحامض المستخدم في التنقيط يعكس مجموع كل الأنيونات (الأيونات السالبة) الضعيفة بجانب البيكربونات (كالكليكات والبورات والهيدروكسيل والكربونات) في المياه القلوية ، بينما في المياه الحامضية القوية يكون مجموع الأنيونات الضعيفة سالبا تعبيراً للحموضة الموجبة .

الكيمائيات :

أ - حمض هيدروكلوريك ٠,٠١ مولر (= ٠,٠١ عياري) .

ب - كربونات صوديوم قياسي ٠,١٠٠ مولر (= ٠,٢٠٠ عياري) .

ج - دليل أحمر ميثيل / أخضر بروموكروزول .

التقدير : يمكن حفظ العينات لعدة أسابيع في أواني محكمة الغلق سواء زجاجاً أو بلاستيكاً .

انقل بماصة ٢٥,٠ - ١٠٠,٠ مل من عينة الماء إلى دورق مخروطي ثم أضف ١-٥ نقط من الدليل سابق التحضير (ج) ، ثم نقط بحمض الهيدروكلوريك القياسي (أ) من سحاحة سعة ١٠ مل مع الرج المستمر حتى يتغير اللون من الأزرق إلى البنفسجي الشاحب ، أو استعمل جهاز PH حتى تبلغ PH ٤,٥ .

الحساب :

إذا كانت عيارية الحامض (ع) ، حجم الحامض المستهلك في التنقيط (ح) مل ، وحجم العينة (ح) ، فإن القلوية بالمليمكافى في اللتر = $\frac{١٠٠٠ \times ٢ح \times ع}{١٣}$

القلوية الكلية في ماء البحر لا تقدر بهذه الطريقة البسيطة المباشرة ، وذلك لاحتواء ماء البحر على تركيزات عالية من أيونات سالبة (أنيونات) عديدة ؛ لذلك تقدر القلوية الكلية

في ماء البحر بعد إضافة حجم معين من حامض قياسي ثم تحسب القلوية من عدة جداول حسب درجة الحرارة PH ، الملوحة للماء . وإذا استخدم دليل الفينولفثالين (بدلاً من أحمر الميثيل / أخضر بروموكيزول) إلى نقطة تعادل عند PH ٨,٣ ، وباستخدام نفس طريقة الحساب السابقة . فإنها تقدر قلوية الفينولفثالين Phenolphthalein Alkalinity ، والتي تعبر عن تركيز أيونات الهيدروكسيل والكاربونات فقط .

بينما قلوية الكاربونات تعني تركيز أيونات الكاربونات والبيكربونات ، ويمكن حسابها من القلوية الكلية باستخدام معامل تحويل من جداول خاصة .

وتركيز ثاني أكسيد الكربون الكلي (أي كل صور ثاني أكسيد الكربون غير العضوي) يمكن حسابها من قلوية الكاربونات والتوصيل الكهربائي للعينة باستخدام معاملات تحويل معينة من جداول خاصة .

ب - قلوية برتقالي الميثيل للماء

: Methyl Orange Alkalinity In Water

قلوية الماء تعني كل الكاربونات والبيكربونات للقلويات ومعادن الأرض القلوية في الماء ، وفي الواقع العملي تساوي في الماء العادي كمية بيكربونات الكالسيوم . وقد اصطلح الألمان تعريف قلوية برتقالي الميثيل باصطلاح Saurebindungsvermogen واختصارها SBV (أي مقدرة الارتباط بالحامض) . ووحدة SBV تشير إلى واحد ميلليمكافى في لتر ماء ، أو ٥٠ مجم كاربونات كالسيوم / لتر، أو ٢٨ مجم أكسيد كالسيوم / لتر، وبضرب قيمة SBV في ٢,٨ أو ٥ يمكن الحصول على عسر الكالسيوم في الماء كدرجات عسر ألمانية أو فرنسية على الترتيب . وتقدير SBV يكافىء تقدير عسر الكالسيوم رغم اختلاف صور التعبير . وكلما زادت القلوية زادت ثبات PH الماء .

وتقدر قلوية برتقالي الميثيل SBV بأخذ ١٠٠ مل ماء في دورق مدرج مع ٣ نقط محلول دليل برتقالي الميثيل (١, ٠٪) ، وباستخدام سحاحة مدرجة يضاف حمض هيدروكلوريك ٠,١ عياري بالتنقيط مع الرج حتى يتحول اللون الأصفر لبرتقالي الميثيل إلى اللون الوردي . ويعبر عن قلوية برتقالي الميثيل بعدد السنتيمترات المكعبة من حمض الهيدروكلوريك العياري المستخدمة لكل لتر ماء (وهو نفس عدد مليلترات الحمض ٠,١ عياري المستخدمة لحجم ١٠٠ مل ماء) .

وأهمية SBV في زراعة السمك أنه بارتفاع قيمتها تدل على ثبات درجة حموضة الماء، ولدرجة معينة (طالما كانت أقل من ٣,٥) فإن زيادتها تزيد إنتاجية الماء . فالماء الفقير جدا تكون SBV له أقل من ٠,١ ، بينما إذا كانت بين ٠,١ و ٠,٣ فإن الماء يعتبر فقيرا ، بين ٠,٣ و ١,٥ يعتبر الماء متوسطاً ، وأعلى من ١,٥ SBV يكون الماء غنياً . والماء أعلى من

SBV ٣, ٥ يعتبر لحد ما أقل جودة للتكلس الذي يعيق تطوير الغطاء البيولوجي . وتؤدي عملية تجيير الحوض إلى زيادة القلوية (SBV) .

ولتحويل القلوية الكلية أو قلوية برتقالي الميثيل (جزء / مليون كربونات كالسيوم) إلى قيمة مكافئة SBV يقسم على ٥٠ ، ولتحويل SBV إلى قلوية كلية أو قلوية برتقالي (جزء / مليون كربونات كالسيوم) يضرب في ٥٠ .

١٠ - عسر الماء :

أ - العسر المؤقت والدائم والكلّي :

عسر الماء المؤقت يرجع لوجود كربونات وبيكربونات الكالسيوم والمغنسيوم ، بينما العسر الدائم يرجع عادة إلى كبريتات الكالسيوم رغم وجود كبريتات وكلوريد الكالسيوم والمغنسيوم . ويقدر العسر المؤقت في الماء بالمعايرة بحمض كبريتيك قياسي في وجود دليل برتقالي الميثيل ، بينما يقدر العسر الدائم بتسجيل حجم الصودا الكاوية القياسية وكربونات الصوديوم اللازمة لترسيب الكبريتات الموجودة في الماء .

فيقدر العسر المؤقت بمعايرة ١٠٠ مل ماء بحمض كبريتيك ٠,٠٢ عياري باستخدام دليل برتقالي الميثيل حتى ظهور لون أحمر باهت (١ مل حمض كبريتيك ٠,٠٢ عياري = ٠,٠٠١ جم كربونات كالسيوم) .

العسر المؤقت مجم كربونات كالسيوم / لتر =

$$\frac{\text{حجم الحامض المستخدم في المعايرة} \times ٠,٠٠١ \times ١٠٠٠ \times ١٠٠٠}{١٠٠}$$

ولتقدير العسر الدائم يؤخذ ١٠٠ مل عينة ، وتغلى لطرد ك ه٢ ، ثم يضاف إليها ١٠ مل صودا كاوية ٠,١ عياري + ١٠ مل كربونات صوديوم لامائية ٠,١ عياري (سخن كربونات صوديوم لامائية في صينية بلاطين على لهب أحمر ، برد ، زن ٥,٣ جم وخففها في لتر ماء) . بخر حتى يبقى ٤٠ مل ، برد ورشح . اجمع الراشح في دورق معياري ١٠٠ مل ، واغسل ورقة الترشيح بماء مقطر خال من ك ه٢ حتى زوال القلوية (اختبر بالفينولفثالين) ، أكمل الراشح إلى العلامة . خذ من الراشح ٥٠ مل وعايرها بحمض كبريتيك ٠,١ عياري باستخدام دليل برتقالي الميثيل . اجر تجربة خالية من ١٠ مل صودا كاوية ٠,١ عياري + ١٠ مل كربونات صوديوم ٠,١ عياري في دورق معياري ١٠٠ مل وأكمل للعلامة بالماء المقطر الخالي من ك ه٢ وعاير منها ٥٠ مل بحمض الكبريتيك ٠,١ عياري في وجود برتقالي الميثيل (١ مل حمض كبريتيك ٠,١ عياري = ٠,٠٠٥ جم كربونات كالسيوم) .

العسر الدائم مجم كبرونات كالسيوم / لتر =

(حجم الحامض المعيار للعينة الخالية - حجم الحامض المعيار للعينة) $\times 2 \times 0,005 \times 1000 \times 1000 \times 1000$

١٠٠

وعليه فيكون العسر الكلي للماء = العسر المؤقت + العسر الدائم .
وتتوقف حالة الماء على العسر كما يصوره الجدول التالي :

حالة الماء	العسر ككبرونات كالسيوم جزء / مليون
يسر	أقل من ٥٠
عسر نوعا	٥٠ - ١٠٠
عسر	١٠٠ - ٢٠٠
عسر جذا	أعلى من ٢٠٠

ب - العُسر الراجع للكالسيوم والماغنسيوم :

Hardness due to Ca^{++} and Mg^{++}

استخدم العسر قديما لوصف قدرة الماء على ترسيب الصابون لوجود أيونات الكالسيوم والماغنسيوم . بينما في المملكة المتحدة والولايات المتحدة فهناك تعريف قياسي للعسر الكلي على أنه مجموع تركيزات الكالسيوم والماغنسيوم معبرا عنها بتركيز مكافئ لكبرونات الكالسيوم بالمليجرام / لتر . ويحسب العسر من التركيزات المنفصلة لكل من العنصرين ، واستخدام المعادلة التالية :

العسر ككبرونات كالسيوم مجم / لتر = $2,497$ (تركيز الكالسيوم مجم / لتر)

+ $4,118$ (تركيز الماغنسيوم مجم / لتر) .

وهناك نظام بديل يستخدمه معظم المتخصصين في علوم البحار للتعبير عن العسر كمجموع التركيزات المنفصلة لأيونات كل من الكالسيوم والماغنسيوم سواء بالمليمكافئ / لتر أو مليمول / لتر (هذه القيم متساوية عدديا) .

ويرتبط العسر مع القلوية ومع القدرة التنظيمية للماء ارتباطا موجبا ، حيث إن الأيونات السالبة الأساسية المرتبطة بكاتيونات (أيونات موجبة) الكالسيوم والماغنسيوم عادة بيكربونات وكربونات .

ورغم أن الماء العسر Hard Water أكثر إنتاجا بيولوجيا عن المياه اليسرة Soft Waters التي يعوزها الكالسيوم والماغنسيوم ، إلا أن العسر قد يؤدي إلى انتشار الطحالب واستهلاك

الأوكسجين .

شدة العسر رغم ذلك تخفض من سمية أيونات العناصر الثقيلة (كالنحاس والزنك) للسماك واللافقاريات . وكذلك فإن وجود درجة معينة من العسر يعتبر شيئا أساسيا لحياة ونمو عديد من محار وقشريات الماء العذب المستزرعة خاصة الأريبان (كركند) Crayfish (Craw Fish) وهو نوع من الجمبري الكبير Lobster .

ويجرى تقدير كل من الكالسيوم والماغنسيوم باستخدام جهاز قياس الطيف الضوئي بالامتصاص الذري Atomic Absorption Spectrophotometer (A A S) إلا أنه مكلف ولا يتوفر لأعمال الحقل ، لذلك يقدر المعدنين بالتقريب بمحلول دي صوديوم إيثيلين دي أمين تتراسيتيك أسد Di - Sodium Salt of Ethylenediaminetetra - Acetic Acid (ملح E أمين تتراسيتيك أسد / أسود سولوكروم أسود Erioch- أسود DTA Blue - Black dye Solochrome Black T (= rome Blackt = CI Mordant Black 11) فإضافة الصبغة إلى عينة الماء تكون معقدا بنفسجيا مع أيونات العنصرين ، والتقريب بمحلول EDTA يفك العنصرين من المعقد مع نهاية التفاعل عند نقطة النهاية التي يتغير عندها لون الصبغة ثانية إلى الأزرق .

وإذا أريد تقدير كل من المعدنين مفصلا فيستخدم دليل جليوكسال بيس -2- هيدروكسانيل Glyoxal-bis-(2-Hydroxanil) (=Di-(O-Hydroxy Phenylimino)-Ethane) لتكوين معقد أحمر مع أيونات الكالسيوم فقط ، وينفك بمحلول EDTA لإزالة أيونات الكالسيوم من المعقد ويعود الدليل إلى لونه الأصلي أصفر . ويستنتج تركيز الماغنسيوم بالفرق ، أي بطرح تركيز الكالسيوم بمفرده من تركيز الكالسيوم مع الماغنسيوم .

الكيمائيات :

أ - محلول Na_2EDTA يحضر بإذابة ١,٠٠ جم من الملح في ٨٠٠ مل ماء مقطرا ، ويضاف ٥,٤ مل هيدروكسيد صوديوم ١ مولر ، ويخفف إلى لتر ، فيكون كل ١ مل مكافئ تقريبا لتركيز ٥,٠ ميكرومول من كل من العنصرين .

ب - دليل سولوكروم أسود T يحضر بطحن ٠,٢ جم من الدليل مع ٥٠ جم كلوريد صوديوم نقي في هاون Mortar ، ويحفظ جافا في إناء محكم .

ج - محلول منظم بوراكس PH ١٢ يحضر بإذابة ٨ جم بوراكس $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ في ١٦٠ مل ماء مقطرا . أذب ٢ جم هيدروكسيد صوديوم + ١ جم صوديوم مونوسلفيد $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ في ٢٠ مل ماء . اخلط المحلولين وخفف إلى ٢٠٠ مل قبل العمل مباشرة ، خفف ١٠ مرات بالماء المقطر .

د - محلول كالسيوم قياسي : بإذابة ٢,٥٠٢ جم كربونات كالسيوم جافة CaCO_3 في ٨٠٠ مل ماء ، واخلط ثم أضف بماصة ٥٠ مل حمض هيدروكلوريك ١ مولر ، وأكمل إلى لتر ١ مل يحتوي ٥٠,٠ ميكرومول كالسيوم .

هـ - محلول ماغنسيوم قياسي : أذب ٦,١٦٢ كبريتات ماغنسيوم جافة $\text{Mg SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2 \text{O}$ في لتر ماء مقطر . ١ مل يحتوي ٥٠,٠ ميكرومول ماغنسيوم .

و- محلول هيدروكسيد صوديوم ٠,١ مولر .

ر - دليل الكالسيوم : أذب ٠,٠٣ جم جليوكسال - بيس - ٢ - هيدروكسيانيل في ميثالول وأكمل إلى ١٠٠ مل .

التقدير :

يعاير محلول DTA E بخلط ١٠,٠ مل من محلول كالسيوم قياسي (د) مع ١٠,٠ ملش محلول ماغنسيوم قياسي (هـ) ويخفف إلى لتر فيكون فيه ١ مل محتويها على ٠,٥٠٠ ميكرومول كالسيوم + ٠,٥٠٠ ميكرومول ماغنسيوم في دورق مخروطي ١٠٠ مل ، أضف ١٠,٠ مل من محلول المعادن القياسي المخفف مع ١ مل محلولاً منظماً (ح) وحوالي ١٠٠ مجم من مخلوط الدليل (ب) ، وسخن على ٧٠م ونقط بمحلول EDTA (أ) من سحاحة سعة ٢ أو ٥ مل مع ثبات الرج حتى يتغير اللون الأحمر إلى الأزرق . ينبغي أن يكون حجم EDTA (ح) المستهلك ٢,٠٠ مل ، حيث إن ١,٠٠ مل منها يجب أن يكافئ ٥,٠ ميكرومول من أي من الكالسيوم أو الماغنسيوم ، فإذا لم يكن الأمر كذلك فاستخدم معامل تصحيح ($2,00 \times \text{ح}$) لحجوم EDTA المضافة لعينات الماء التي سيقدر عسرها.

في دوارق سعة ١٠٠ مل أضف في كل منها حتى ٢٥ مل من عينات الماء ثم أضف ١ مل محلولاً منظماً مخففاً (ح) وحوالي ١٠٠ مجم دليلاً (ب) وسخن على ٧٠م مع الرج الثابت ونقط بمحلول EDTA (أ) من سحاحة ٢ مل حتى يتحول اللون الأحمر إلى أزرق حاد (الماء العسر يترسب فيه كربونات الكالسيوم عند تسخين المحلول المنظم ؛ لذلك يجب إضافة حمض هيدروكلوريك مخفف بكم يكافئ قلوية العينة ، ثم يزال ثاني أكسيد الكربون المتحرر بالتسخين والرج قبل إضافة المحلول المنظم) .

ولتقدير الكالسيوم فقط يحدد أولاً نقطة النهاية القياسية بإضافة ١٠ مل من مخلوط الكالسيوم والماغنسيوم القياسي المخفف (تحتوي ٥,٠ ميكرومول كالسيوم) في دورق مخروطي ١٠٠ مل ثم أضف ٥ مل هيدروكسيد صوديوم ٠,١ مولر لترسيب الماغنسيوم ، ثم أضف ٣ مل من دليل الكالسيوم (ز) . وباستخدام سحاحة ٢ أو ٥ مل أضف بحرص نصف الحجم (ح) المستهلك من قبل من محلول EDTA المستخدم في المعايرة الأولى

(أي ١ مل إذا كانت ح = ٢ مل) فيتحول اللون الأحمر إلى أصفر وهي نقطة النهاية القياسية .

بعد ذلك يؤخذ حتى ٢٥ مل من العينة في دورق ١٠٠ مل ويضاف إليها ٥ مل هيدروكسيد صوديوم ٠,١ مولر ، ثم ٣ مل دليل كالسيوم ، وينقط ببطء بمحلول EDTA حتى نقطة النهاية القياسية .

الحساب :

إذا كانت ح = حجم EDTA بالمليتر المستهلكة في تنقيط الكالسيوم والماغنسيوم والمعدلة طبقا لمعايرة محلول EDTA ، ح٢ = حجم EDTA بالمليتر المستهلكة في تنقيط الكالسيوم فقط ومعدل طبقا لمعايرة محلول EDTA ، ح٣ = حجم عينة الماء بالمليتر .

فإن تركيز الكالسيوم ملئ مول / لتر = $\frac{٣ح}{٣ح}$ ($٢٠,٠٤ \times$ مجم / لتر)

وتركيز الماغنسيوم ملئ مول / لتر = $\frac{٥ \times (٢ح - ١ح)}{٣ح}$ ($١٢,١٦ \times$ مجم / لتر)

بينما العسر الكلي كتركيز مكافئ كربونات كالسيوم فيضرب التركيز بالملئ مول / لتر في الوزن المكافئ لكربونات الكالسيوم (٥٠,٠٤) . فيكون العسر مجم مكافئ كربونات كالسيوم / لتر =

٥٠,٠٤ [(تركيز الكالسيوم ملئ مول / لتر) + (تركيز الماغنسيوم ملئ مول / لتر)] .

ولحساب العسر الراجع للكاتيونات الأخرى تضرب تركيزاتها (مجم / لتر) في العومل ١,٧٩٢ للحديد ، ١,١٤٢ للسترانشيوم ، ٣,٧١٠ للألومنيوم ، ١,٥٣١ للزنك ، ١,٨٢٢ للمنجنيز .

١١- الملوحة :

تقدير الملوحة بالتنقيط Determination of Salinity by Titration :

تعرف عملية تقدير ملوحة ماء البحر بالتنقيط للهالوجينات القابلة للترسيب (كلوريد ، بروميد ، يوديد) بنترات الفضة بتنقيط موهر Mohr Titration ، وهي طريقة غير مباشرة ، إذ تقيس الهالوجينات في صورة كلور (جم / لتر) Chlorosity عند درجة حرارة قياسية (عادة ٢٠ م) . بينما مجموع الهالوجينات في العينة Chlorinity تقدر بوزن الهالوجينات في كيلو جرام ماء بحر ، ويعبر عنها بتركيز الكلور في الألف (Cl %) ويتحصل عليها من قسمة التركيز ككلور / لتر Chlorosity على كثافة ماء البحر (d) . ويعبر عن الملوحة (S %) بالمعادلات التالية :

$$\begin{aligned} S \% &= 0.03 + 1.805 \text{ Cl } \% \\ &= 0.03 + 1.805 \frac{\text{Cl} / \text{l}}{d} \end{aligned}$$

على أن تكون كل من الكثافة والملوحة في صورة Cl / I مقدرتان على نفس درجة الحرارة .

والأفضل جمع العينات في أوان زجاجية سعة ١٠٠ - ٢٠٠ مل وتسد بفلين منقوع في شمع برفين منصهر ، ولو جمعت في أواني بولي ثين ذات غطاء مانع فإنها تناسب التقدير الأقل دقة . وتغسل الأواني أولاً ٣ مرات من نفس ماء العينة ، ثم تملأ وتسد ، ثم يغمس عنق الأواني في شمع منصهر . عند التقدير ترج الأواني عدة مرات قبل فتحها لإذابة أي أملاح ترسبت على السدادة .

أ - طريقة تقدير الملوحة بسرعة للتحاليل الروتينية (منخفضة الدقة) :

الكيمائيات :

يذاب ٢٧,٢٥ جم نترات فضة $AgNO_3$ في لتر ماء مقطرًا ويحفظ في آنية معتمدة . محلول الدليل يحضر بإذابة ١٠ جم كرومات بوتاسيوم K_2CrO_4 في ١٠٠ مل ماء مقطرًا .

التقدير :

ينقل بماصة ١٠,٠ مل عينة إلى دورق ويضاف عليها عدة نقط من الدليل ، وينقل عليها بنترات الفضة من سحاحة سعة ٥٠ مل مع استمرار الرج حتى بداية تغيير اللون من الأصفر إلى الأحمر البني ولا يعود للأصفر بالهز . حجم محلول النترات المستهلك بالمليتر يساوي عدديا الملوحة للعينة .

ب - طريقة تقدير الملوحة بدقة متوسطة :

الكيمائيات :

١ - ماء بحر قياسي : اجمع حجماً كبيراً (٢٠ لتراً) من ماء بحر مفتوح نظيف (يفضل من عمق أكبر من ٥٠ متراً) ، رشح ثم ضع منها في أواني عينات وقدر بدقة محتوى الهالوجينات (جم كلور / لتر) لعدد ممثل من أواني العينات ، سواء بجهاز قياس الملوحة أو بالتنقيط . وكبدل يمكن تخضير محلول كلوريد صوديوم قياسي يحتوي ٣٢,٧٢٥ جم كلوريد صوديوم مذابة في ماء مقطر على ٢٠ م ، ويخفف إلى لتر ، فلهذا المحلول تركيز هالوجينات ١٩,٣٨ . / .. (جم / كجم) أو ١٩,٨٧ (جم / لتر) وتكافئ ملوحة ٣٥,٠ جزء / ألف .

٢ - محلول نترات فضة قياسي حوالي ٠,٢٨ مولر بإذابة ٤٩ جم نترات فضة نقية في لتر ماء مقطرًا ، ويحفظ في أوان قائمة مغطاة بورق الألومنيوم .

٣ - محلول دليل بإذابة ٣,٥ جم كرومات بوتاسيوم نقية في ماء ويخفف إلى لتر .

التقدير :

يجب أن تكون درجة حرارة نترات الفضة وماء البحر القياسي والعينات متقاربة في

حدود ٣م ، وتحفظ كلها معا عدة ساعات قبل التقدير ، ويجب أن تكون كافة الأواني الزجاجية المستخدمة نظيفة بنقعها دوريا في حمض كروميك . استخدم البارافين (وليس السليكون) لدهان صنوبر السحاحة . تجنب استخدام الأواني في ضوء الشمس المباشر .

عاير محلول نترات الفضة ضد عدة حجوم (١٠,٠ مل) من ماء البحر القياسي (أو محلول كلوريد الصوديوم) ما سيلبي وصفه في تحليل العينات ، واضبط قوة نترات الفضة بإضافة كميات بسيطة من الماء حتى يصير متوسط حجم النترات المستهلك في التنقيط مثل (± ٠,١) ملوحة ماء البحر القياسي جم كلور / لتر على ٢٠م . واحسب المعامل (م) ح^٢ =

$$\frac{100 \cdot (م - ح) + 1}{1 + (م - ح)}$$

حيث ح^٢ = متوسط حجم نترات الفضة المستهلك في تنقيط ماء البحر القياسي .

ح^٢ = ملوحة ماء البحر القياسي (جم كلور / لتر على ٢٠م) .

ولتحليل العينات انقل بماصة ١٠,٠ مل ماء بحر (عينة) إلى كأس سعة ٢٠٠ مل + ١٥ مل محلول دليل ، ثم نقط بنترات الفضة من سحاحة سعة ٢٥ مل باستخدام مقلب مغناطيسي Magnetic Stirrer مع تماثل درجة حرارة كل المحاليل .

حساب الملوحة :

إذا كان حجم نترات الفضة المستهلكة في تنقيط العينة = ح فإن الملوحة مقدرة بالجم كلور / لتر على ٢٠م = ح + ت حيث ت = تصحيح المعايرة التي تتوقف على قيم (ح-ح^٢) ، ح ، وتستخرج (ت) لأي قيمة من (ح) من الجدول التالي حيث (م) هي المعامل سابق ذكره .

ت	ح
٠,٠٠	٠ - م
(ح - ح ^٢) × ٢	٢ - م
٢ (ح - ح ^٢) ×	٣ - م
٣ (ح - ح ^٢) ×	٤ - م
وهكذا	

ثم تحول الملوحة جم كلور / لتر إلى ملوحة ٠٠/١٠ بالرجوع إلى الجدول التالي :

ملوحة ٠٠/٠										جم كلور / لتر على ٢٠م
٠,٩	٠,٨	٠,٧	٠,٦	٠,٥	٠,٤	٠,٣	٠,٢	٠,١	٠,٠	
٥,٢	٥,١	٤,٩	٤,٧	٤,٥	٤,٤	٤,٢	٤,٠	٣,٨	٣,٦	٢
٧,٠	٦,٩	٦,٧	٦,٥	٦,٣	٦,٢	٦,٠	٥,٨	٥,٦	٥,٤	٣
٨,٨	٨,٦	٨,٥	٨,٣	٨,١	٧,٩	٧,٨	٧,٦	٧,٤	٧,٢	٤
١٠,٦	١٠,٤	١٠,٣	١٠,١	٩,٩	٩,٧	٩,٥	٩,٤	٩,٢	٩,٠	٥
١٢,٤	١٢,٢	١٢,٠	١١,٨	١١,٧	١١,٥	١١,٣	١١,١	١١,٠	١٠,٨	٦
١٤,٢	١٤,٠	١٣,٨	١٣,٦	١٣,٥	١٣,٣	١٣,١	١٢,٩	١٢,٧	١٢,٦	٧
١٥,٩	١٥,٧	١٥,٦	١٥,٤	١٥,٢	١٥,٠	١٤,٩	١٤,٧	١٤,٥	١٤,٣	٨
١٧,٧	١٧,٥	١٧,٣	١٧,٢	١٧,٠	١٦,٨	١٦,٦	١٦,٥	١٦,٣	١٦,١	٩
١٩,٤	١٩,٣	١٩,١	١٨,٩	١٨,٧	١٨,٦	١٨,٤	١٨,٢	١٨,٠	١٧,٩	١٠
٢١,٢	٢١,٠	٢٠,٩	٢٠,٧	٢٠,٥	٢٠,٣	٢٠,١	٢٠,٠	١٩,٨	١٩,٦	١١
٢٣,٠	٢٢,٨	٢٢,٦	٢٢,٤	٢٢,٢	٢٢,١	٢١,٩	٢١,٧	٢١,٦	٢١,٤	١٢
٢٤,٧	٢٤,٥	٢٤,٤	٢٤,٢	٢٤,٠	٢٣,٨	٢٣,٦	٢٣,٥	٢٣,٣	٢٣,١	١٣
٢٦,٤	٢٦,٣	٢٦,١	٢٥,٩	٢٥,٧	٢٥,٦	٢٥,٤	٢٥,٢	٢٥,٠	٢٤,٩	١٤
٢٨,٢	٢٨,٠	٢٧,٨	٢٧,٦	٢٧,٥	٢٧,٣	٢٧,١	٢٧,٠	٢٦,٨	٢٦,٦	١٥
٢٩,٩	٢٩,٧	٢٩,٦	٢٩,٤	٢٩,٢	٢٩,٠	٢٨,٩	٢٨,٧	٢٨,٥	٢٨,٤	١٦
٣١,٦	٣١,٥	٣١,٣	٣١,١	٣٠,٩	٣٠,٨	٣٠,٦	٣٠,٤	٣٠,٢	٣٠,١	١٧
٣٣,٤	٣٣,٢	٣٣,٠	٣٢,٨	٣٢,٧	٣٢,٥	٣٢,٣	٣٢,١	٣٢,٠	٣١,٨	١٨
٣٥,١	٣٤,٩	٣٤,٧	٣٤,٦	٣٤,٤	٣٤,٢	٣٤,٠	٣٣,٩	٣٣,٧	٣٣,٥	١٩
٣٦,٨	٣٦,٦	٣٦,٤	٣٦,٣	٣٦,١	٣٥,٩	٣٥,٨	٣٥,٦	٣٥,٤	٣٥,٣	٢٠
٣٨,٥	٣٨,٣	٣٨,٢	٣٨,٠	٣٧,٨	٣٧,٧	٣٧,٥	٣٧,٣	٣٧,١	٣٧,٠	٢١
								٣٨,٧		٢٢

١٢ - الكلور والكلوريدات :

الكلور في المحاليل المائية غير ثابت ؛ لذلك عند تقديره يجب أن تكون العينة طازجة عقب جمعها مباشرة ، مع تفادي الضوء الزائد والرج .

خذ ٥٠٠ مل عينة وأضف إليها حمض خليك ثلجي لخفض PH ما بين ٣-٤ ، أضف ١ جم يوديد بوتاسيوم ، ثم عاير بمحلول ثيوكبريتات صوديوم ٠,٠٢٥ عياري حتى

يختفي تقريباً اللون الأصفر الناتج من تحمر اليود . أضف ١ مل دليل نشا ، وأكمل المعايرة حتى اختفاء اللون الأزرق .

اجر تجربة خالية على حجم ماء مقطر مساو لحجم العينة ، وأضف إليها ٥ مل حمض خليك ثلجي + ١ جم يوديد بوتاسيوم + ١ مل محلول نشا ، فإذا ظهر لون أزرق فعماير بشوكبريتات الصوديوم حتى اختفاء اللون الأزرق ، وسجل حجم الشوكبريتات (أ) ، وإذا لم يظهر اللون الأزرق فعماير بمحلول يوديد بوتاسيوم ٠,٠٢٥ عياري حتى ظهور اللون الأزرق ، ثم عاير عكسياً بشوكبريتات الصوديوم ٠,٠٢٥ عياري حتى اختفاء اللون الأزرق ، وسجل الفرق بين حجم المعيارتين (ب) .

لحساب تركيز الكلور في العينة من معايرتها بالشوكبريتات فيطرح (أ) ، أو يضاف (ب) إلى حجم الشوكبريتات المستخدمة في معايرة العينة وتستخدم الأخيرة في المعادلة التالية :

$$\text{مجم كلور / لتر} = \frac{\text{حجم الشوكبريتات} \times \text{عيارية الشوكبريتات} \times ٣٥,٤٦}{\text{حجم العينة (مل)} \times ١٠٠}$$

والكلوريدات في المياه قد تدل على تلوث بالصرف الآدمي لغنى بول الإنسان بالكلوريدات ، وهي كذلك دليل على عدم ملاءمة المياه الجوفية للاستخدام لأضرار الكلوريدات على الكائنات النباتية والحيوانية في بيئة الماء العذب .

وقد تقدر الكلوريدات باستخدام القياس الطيفي ، إلا أنها تقدر كذلك بضبط PH الماء ما بين ٥ و ٩,٥ ثم يؤخذ منه ٢٠سم^٣ في دورق مدرج مع ٤سم^٣ ماء خالي التآين + ١سم^٣ محلول كرومات بوتاسيوم ٥% ، وتعاير بمحلول ١/٣٥,٥ عياري نترات فضة حتى يتحول اللون من الأصفر إلى الأحمر الفاقع ، ويحسب تركيز الكلوريدات (أيونات كلوريد بالمليجرام / لتر) = $\frac{\text{حجم نترات الفضة} \times ١٠٠٠}{\text{حجم العينة}}$.

١٣ - تحليل المغذيات Analysis of Nutrients :

ويقصد بها مركبات النيتروجين والفوسفور في الماء العذب أو ماء البحر وذلك بطرق سريعة لكن منخفضة الدقة أو بطرق أكثر دقة وحساسة . يجب سرعة ترشيح العينات بقدر الإمكان على ورقة ترشيح GF/C سابق الغسيل ، أو على مرشحات حجم ثقبها ٠,٤٥ ميكرومتر .

أ - النيتروجين :

في صورته العضوية وغير العضوية مصادر هامة للمغذيات ونواج إخراج للنباتات والحيوانات المائية :

١ - الأمونيا :

تعتبر أحد المغذيات الهامة للبلانكتون النباتي ، كما أنها أكبر ناتج هدم نهائي للبروتين

الذى يخرج من الحيوانات البحرية وتنتج بعد تخلل اليوريا وبقايا المادة العضوية وتوجد في شكلين غير متأيئة (NH_3) ومتأيئة (NH_4). والأمونيا غير المتأيئة تعتبر سامة للأسماك والحيوانات الأخرى . ويجب قياس درجة حرارة و PH الماء وقت أخذ العينات لحساب النسبة المئوية للأمونيا غير المتأيئة كما سيلي بعد ذلك . يجب إجراء تقدير الأمونيا في خلال ٣ ساعات من أخذ العينات ، وإذا كانت العينات ستحفظ فترة أطول من ذلك فترشح وتجمد ، وقد يضاف إليها ٠,٨ مل حامض كبريتيك مركزا (١٨ مولر) لكل لتر عينة مرشحة (تعادل بصودا كاوية أو بوتاسيا كاوية قبل التقدير) .

طريقة الفينول / هيبوكلوريت في الماء العذب :

تفاعل الأمونيا مع الفينول والهيبوكلوريت في محلول قلوي لتكون أزرق إندوفينول ، ويستخدم نيتروبروسيد الصوديوم لتكثيف اللون الأزرق على درجة حرارة الغرفة .

الكيمائيات :

١ - محلول منظم نيتروبروسيد - فينول : يذاب ٣٠ جم فوسفات صوديوم $Na_2 EDTA$ مع ٣٠ جم سترات صوديوم $Na_3 C_6 H_5 O_7 \cdot 2 H_2O$ مع ٣ جم $Na_3 PO_4 \cdot 12 H_2O$ في ماء مقطر ويكمل إلى لتر ، أذب ٦٠ جم فينول $C_6 H_5 OH$ مع ٠,٢ جم صوديوم نيتروبروسيد $Na_2 [Fe (CN)_5 NO] \cdot 2H_2O$ في هذا المحلول ، واحفظه في إناء داكن في ثلاجة (سام احذر) فيظل صالحا لمدة ٢-٣ أسابيع .

٢ - محلول هيبوكلوريت قلوي : أضف ٣٠ مل محلول تبييض Bleach Solution تجاري هيبوكلوريت صوديوم $Na Cl O$ (تحتوي على ١٠-١٤% كلور) إلى ٤٠٠ مل هيدروكسيد صوديوم ١ مولر ، وخفف بالماء المقطر إلى لتر ، واحفظه في إناء داكن في ثلاجة فيظل صالحا لمدة ٣-٤ أسابيع .

٣ - محلول أمونيا شبيه بالمحضر في طريقة الإلكتروود .

التقدير :

خذ عينة ٢٥ مل أضف إليها ١٠ مل محلول نيتروبروسيد فينول (١) واخلط ، وبسرعة أضف ١٥ مل محلول هيبوكلوريت قلوياً (٢) ، وغط الدوارق واتركها لمدة ساعة في الظلام على درجة حرارة الغرفة. اللون ثابت لمدة يوم على الأقل . قس امتصاص الضوء للمحلول القياسي والعينات ضد عينة خالية Blank على ٦٣٥ نانومتر .

طريقة مطورة لماء البحر :

الكيمائيات :

١ - محلول فينول : أذب ٢٠ جم فينول في ٢٠٠ مل كحول إيثايل ٩٥% .
٢ - محلول نيتروبروسيد صوديوم : أذب ١,٠ جم صوديوم نيتروبروسيد في ٢٠٠ مل

ماء مقطر واحفظه في إناء كهرمان Amber Bottle في ثلاجة فهو صالح على هذه الحالة على الأقل لمدة شهر .

٣ - دليل قلوي : أذب ١٠٠ جم سترات صوديوم مع ٥ جم هيدروكسيد صوديوم في ٥٠٠ مل ماء مقطراً .

٤ - هيوكلوريت صوديوم تجاري (محلول تبيض) .

٥ - محلول مؤكسد : اخلط ١٠٠ مل من الدليل القلوي (٣) مع ٢٥ مل من الهيوكلوريت (٤) ، ويحضر هذا المحلول أولاً بأول قبل الاستخدام مباشرة ، فهو ثابت لمدة أقل من يوم .

٦ - محلول أمونيا : شبيهه بالمحضر في طريقة الإلكترود .
التقدير :

خذ ٥٠ مل من العينة ، وأضف إليها ٢ مل محلول فينول (١) ، واخلط ثم أضف ٢ مل محلول نيتروبروسيد (٢) مع ٥ مل محلولاً مؤكسداً (٥) وغط قمة الدورق بعيداً عن ضوء الشمس المباشرة ، وقدر امتصاص الضوء على ٦٤٠ نانومتر بعد ساعة من حفظه على درجة حرارة الغرفة .

ولحساب النسبة المئوية للأمونيا غير المتأينة من الأمونيا الكلية المقدرة بالطرق السابقة ، فإن نسبة الأمونيا غير المتأينة تتوقف على PH ودرجة حرارة الماء وقت أخذ العينة وتستخدم لذلك المعادلة التالية :

١٠٠

$$\% \text{ أمونيا غير متأينة} = 1 + (\text{اللوغاريتم السالب لثابت التأين} - \text{PH})$$

ويستخرج اللوغاريتم السالب لثابت التأين (والذي يعتمد على درجة الحرارة) من الجدول التالي :

درجات الحرارة م	٥	١٠	١٥	٢٠	٢٥	٣٠
اللوغاريتم السالب لثابت التأين	٩,٩٠	٩,٧٣	٩,٥٦	٩,٤٠	٩,٢٤	٩,٠٩

تقدير الأمونيا بطريقة حمض البوريك :

في حالة ارتفاع محتوى الماء من الأمونيا يفضل تقدير أزوت الأمونيا بامتصاص الأمونيا من ناتج تقطير العينة في محلول حمض بوريك ، فهي أكثر دقة .
الكيمويات :

١ - ماء خالي الأمونيا : يضاف بضع نقط من البروم في ماء مقطر ويترك ليلة ثم يعاد تقطيره ، ويزال أول ١٠٠ مل من المتقطر ويجمع الباقي .

٢ - حامض كبريتيك ٠,٠٢ عياري .

٣ - محلول حمض البوريك : أذب ٢٠ جم حمض بوريك خالي الماء H_3BO_3 في ماء خالي الأمونيا وأكمل إلى لتر .

٤ - محلول كلوريد أمونيوم قياسي : أذب ٣,٨١٩ جم NH_4Cl في ماء خالي الأمونيا، وخفف إلى لتر ، ثم خفف ١٠ مل منه إلى لتر بماء خالي الأمونيا (١ مل = ٠,٠١ مجم أزوت = ٠,١٢٢ مجم أمونيا) .

٥ - محلول منظم فوسفات PH ٧,٤ : أذب ١٤,٣ جم $K_2HPO_4 + ٦٨,٨ KH_2PO_4$ في ماء خالي الأمونيا وخفف إلى لتر .

٦ - دليل نسلر : أذب ١٠٠ جم يوديد زئبقيك $HgI_2 + ٧٠$ جم يوديد بوتاسيوم KI في قليل من ماء خالي الأمونيا . ثم أذب ١٦٠ جم صودا كاوية $NaOH$ في ٥٠٠ مل ماء خالي الأمونيا ثم برد . أضف المحلول الأول إلى الثاني ببطء مع التقليب ثم خفف إلى لتر واحفظ في إناء معتم .

٧ - مخلوط دليل : أذب ٠,٢ جم أحمر ميثيل + ٠,١ جم أزرق ميثيلين في كحول ٩٥٪ ، وخفف إلى ٣٠٠ مل بالكحول ٩٥٪ .

التقدير :

ركب جهاز تقطير ، وضع في دورق التقطير ٥٠٠ مل ماء مقطرا + ١٠ مل محلول منظم فوسفات ، ومرر البخار ، واستقبل المتقطر واكشف فيه عن الأمونيا ، واستمر في التقطير حتى تتأكد من خلو المتقطر من الأمونيا (باستخدام دليل نسلر) . أفرغ دورق التقطير ، وضع بها ٥٠٠ مل عينة مع ضبط PH العينة إلى ٧ بحمض مخفف أو قلوي مخفف . ثم أضف ١٠ مل محلول منظم فوسفات . إذا كانت بالعينة كلور فأزل الكلور بأثار من ثيوكبريتات الصوديوم . وإذا كان بالعينة كبريتيد هيدروجين فيضاف قليل من كربونات الرصاص أو خلات الزنك لمنع خروج الكبريتيد مع المتقطر . اجمع ٥٠ مل من المتقطر في ٥٠ مل محلول حمض بوريك . كل مجم زيادة من نيتروجين الأمونيا يتطلب إضافة ٥٠ مل أخرى من محلول حمض البوريك . بعد التقطير أكمل إلى حجم معلوم وقدر الأمونيا فيه بالتنقيط بحمض كبريتيك ٠,٠٢ عياري باستخدام مخلوط دليل حتى

نقطة النهاية بظهور لون لافندر فاتح Pale Lavender . مجم/لتر $NH_3 =$

(مل حمض كبريتيك للعينة - مل حمض كبريتيك للعينة الخاوية) × عيارية الحامض × حجم المتقطر × ١٧ × ١٠٠٠

مل متقطر × حجم العينة المأخوذ للتقطير مل

وإذا أريد حساب تركيز أزوت الأمونيا مجم/لتر فيستبدل رقم ١٧ من المعادلة برقم ١٤ .

وقد تقدر الأمونيا بتقطير ١٠٠ سم^٣ من العينة مع ٣٥٠ سم^٣ ماء خالي الثاين مع ١,٥

جم أوكسيد ماغنسيوم بحيث يجمع قرابة ٢٠٠سم^٣ من المتقطر ، ويكمل إلى حجم معلوم (٢٥٠سم^٣) بالماء خالي التآين ، يؤخذ منها ١٠سم^٣ في دورق مدرج ويكمل إلى ٤٠سم^٣ ثم يضاف إليها ٢سم^٣ من دليل نسلر ثم يكمل الحجم إلى ٥٠سم^٣ ، اترك العينة ١٠ دقائق ثم قدر شدة الامتصاص على طول موجة ٤١٠ نانومتر .

$$\text{فيكون تركيز النشادر (مجم/لتر)} = \frac{\text{شدة الامتصاص } 250 \times 110 \times}{10 \times 100}$$

كما قد تقدر الأمونيا بإضافة ٢ مل دليل فينات (٦٢,٥ جم فينول تذاب في ٢٠ مل أسيتون وتخفف إلى ١٠٠ مل بالميثانول) مع ٢ مل محلول هيبوكلوريت (٠,٩ جم كلورين نشط في ١٠٠ مل) إلى المتقطر الحامضي وتخلط وتكمل إلى ٢٥ مل بالماء وتقدر الكثافة الضوئية على ٦٢٥ نانوميتر (اللون ثابت لمدة ٢٤ ساعة) .

٢ - النيتريت :

ناجح وسطي في نيتريته Nitrification الأمونيا إلى نيترات وهو سام للأسمك . ويتفاعل النيتريت في وسط حامضي قوي مع السلفانيلاميد مكوناً مركب ثنائي الأزونيوم يتفاعل بدوره مع NED ليكون مركب أزرو وملون قوي . ويجرى التقدير على العينات الطازجة أو المرشحة المجمدة لمنع تحويل البكتريا للنيتريت إلى أمونيا أو نيترات ، وقد يضاف للحفظ كذلك بدلا من التجميد ٤٠ مجم كلوريد زئبق Hg Cl₂ لكل لتر عينة .

الكيمائيات :

١ - محلول سلفانيلاميد : أذب ٥ جم سلفانيلاميد $\text{HN}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{NH}_2$ في مخلوط من ٥٠ مل حمض هيدروكلوريك مركز (١٢ مولر) و ٣٠٠ مل ماء مقطراً ، خفف إلى ٥٠٠ مل بالماء المقطر ، المحلول ثابت لعدة شهور .

٢ - محلول ن - نافثيل - إيثيلين دي أمين دي هيدروكلوريد (NED) : أذب ٠,٥٠ جم NED في ٥٠٠ مل ماء مقطراً ، واحفظه في إناء معتم في ثلاجة ، وهو ثابت لمدة شهر تقريبا .

٣ - محلول نيتريت قياسي : أذب ١,٠٦٤ جم نيتريت بوتاسيوم KNO_2 نقي جاف (على ١٠٥م لمدة ساعة) في ماء مقطر مع ١ مل هيدروكسيد صوديوم ٥ مولر ، وخفف إلى ٢٥٠ مل ، فهذا المحلول يحتوي على ٧٠٠ مجم / لتر أزوت نيتريت ، ويجب حفظه في إناء زجاجي من البوروسيليكات في ثلاجة .

التقدير :

أضف ١,٠ مل محلول سلفانيلاميد إلى ٥٠ مل عينة ، واخلط ، وبعد ٢-٨ دقائق أضف ١,٠ مل محلول NED واتركه ١٠ دقائق ثم قس امتصاص الضوء للعينة والمحلول

القياسي ضد عينة خالية Blank على ٥٤٠ نانومتر ، واللون ثابت لمدة ساعتين . وللتحويل من النيتريت (NO₂) مجم / لتر إلى نيتروجين نيتريتي مجم / لتر نقسم على ٣,٢٩ . ويجب سرعة تقدير النيتريت في ظرف ٣ ساعات من جمع العينة وإلا تحفظ بـكلوريد الزئبقيك .

٣ - نترات :

النترات هي أحد المغذيات الأساسية للبلانكتون النباتي في البيئة المائية ، وهي أقل المركبات الأزوتية غير العضوية سمية وهي أحد نواتج التحلل البكتيري الهوائي للمواد العضوية النتروجينية والتي تساعد على أكسدة الأمونيوم إلى نترات . وبعد ترشيح العينة مباشرة بعد جمعها يمكن حفظها في الظلام في ثلاجة لعدة ساعات . وإذا طالت فترة التخزين فيجب تجميد العينة بعد ترشيحها على -٢٠م ، وبهذا يمكن حفظها عدة أسابيع ، كما يمكن إضافة ٠,٨ مل حمض كبريتيك مركزا (١٨ مولر) لكل لتر عينة وقبل التقدير تعادل إلى PH ٧ .

للتقدير بطريقة سبكتروفوتومترية باستخدام الأشعة فوق البنفسجية :

Ultraviolet Spectrophotometric Method :

طريقة سريعة للعينات المحتوية تركيزات منخفضة من المادة العضوية :

الكيمويات :

١ - حمض هيدروكلوريك ١ مولر : بإضافة جزء من الحامض المركز (١٢ مولر) إلى ١١ جزءا من الماء المقطر .

٢ - محلول قياسي نترات : يذاب ٠,٣٦١١ جم نترات بوتاسيوم KNO₃ نقي مجفف على ١٠٥م في ٢٥٠ مل ماء مقطرا . ويخفف ١٠٠ مل من هذا المحلول إلى لتر بالماء المقطر ، فيحتوي هذا المحلول النهائي على ٢ مجم / لتر أزوت نيتراي .

التقدير :

يؤخذ ٥٠ مل من العينة المرشحة أو التي تم طردها مركزيا ، ويضاف إليها ١ مل حمض هيدروكلوريك ١ مولر ، ويخلط ويقاس امتصاص الضوء للمحلول القياسي والعينات ضد عينة خالية Blank (ماء) على طول موجة ٢٢٠ نانومتر باستخدام خلايا سليكا Silica Cu-vettes . ويصح للتداخل من المادة العضوية الذاتية بقياس الامتصاص على ٢٧٥ نانومتر ، وي طرح ضعف هذه القراءة من القراءة على ٢٢٠ نانومتر . حضر منحنى قياسي من امتصاص الضوء لسلسلة من المحاليل القياسية .

ولتحويل الأزوت النتراي (مجم / لتر) إلى نترات (NO₃) مجم / لتر نضرب في ٤,٤٣ . ويجب تقدير النترات في ظرف ساعتين من جمع العينة وإلا تحفظ بإضافة ١ سم^٣ من

كلوريد الزئبقيك (محلول مشبع) لكل لتر من عينة الماء .

طريقة الاختزال الكمي إلى نيتريت : Quantitative Reduction to Nitrite

التقدير الدقيق صعب لتعميد إجراءات قياسه نسبياً ، إذ يجب اختزال النترات إلى نيتريت على عمود من الكادميوم والنحاس ، ثم يقدر النيتريت باستخدام طريقة السلفانيلاميد / NED سابقة الوصف .

الكيمويات :

١ - حمض هيدروكلوريك ٢ مولر : أضف ١٦,٧ مل حمض مركز إلى ٥٠ مل ماء مقطرا ، وأكمل إلى ١٠٠ مل .

٢ - محلول كبريتات نحاس : أذب ٢٠ جم كبريتات نحاس $Cu SO_4 \cdot 5H_2O$ في لتر ماء مقطر .

٣ - محلول منظم : أذب ١٠٠ جم كلوريد أمونيوم $NH_4 Cl$ + ٢٠ جم بورات صوديوم $Na_2 B_4 O_7$ + ١ جم $Na_2 EDTA$ في ماء مقطر وأكمل إلى لتر .

٤ - برادة معدن الكادميوم : استخدام البرادة التي تمر من منخل سعة ثقوبه Mesh sieve

٢ مم ويحتجزها منخل سعة ثقوبه ٠,٥ مم .

٥ - محلول قياسي نترات كما سبق تحضيره .

بعد عمود زجاجي قطره الداخلي ٨م ، ويفسل ٢٠ جم من برادة الكادميوم باستخدام ١٠٠ مل حمض هيدروكلوريك ٢ مولر ، ثم يفسل بالماء المقطر ، وأضف إليها ٤٠ مل محلول كبريتات نحاس ، وقلب المحتويات حتى يختفي اللون الأزرق . سد العمود بصوف زجاجي من أسفل ، واملأه بالماء ثم بالكادميوم المعامل ، مع التأكد من عدم وجود فقاعات هواء محتبسة . اغسل العمود مرتين بالماء المقطر ٥٠ مل + ٥ مل محلولاً منظماً واضبط التدفق بمعدل ٢٥ مل / ٢٤٠ ± ١٠ ثوان .

التقدير :

ضع ٥٠ مل عينة أو محلول قياسي أو عينة خالية في مخبار مدرج ٥٠ مل ثم أضف ٥ مل محلول منظم . اخلط جيذا ثم ضع ٢٠ مل من هذا المحلول في العمود واسمح لها بالجريان في العمود ، ثم أضف باقي العينة إلى العمود واجمع عدة مليلترات تغسل بها القابلة (مخبار مدرج) ثم اجمع ٢٥ مل للتحليل للنيتريت كما سبق ذكره . وتعامل التجربة الخالية والمحلول القياسي بنفس الطريقة على نفس العمود . ولاحظ عدم جفاف العمود عند عدم استخدامه .

الأزوت النتراي بطريقة حمض الفينول دي سلفونيك :

الجواهر الكشفية :

١ - Phenol Disulphonic Acid .

٢ - محلول أمونيا .

طريقة إعداد منحنى القياس :

١ - أذب ٣,٦٠٨٥ جم من نترات البوتاسيوم النقي في لتر من الماء المقطر ، كل

١ سم^٣ من هذا المحلول يحتوي على ٠,٥ جم أزوت نتراي .

٢ - خذ ١,٢,٣,٤,٥,٦ سم^٣ من المحلول السابق ، وضع كل منها في دورق

معياري سعة ١٠٠ سم^٣ وأضف إلى كل منها ٣٠ سم^٣ من محلول مورجان ، ثم أكمل

بالماء المقطر . هذه المحاليل يكون تركيز الأزوت النتراي بها ٠,٠٠٥ ، ٠,٠١ ، ٠,٠١٥ ،

٠,٠٢٥ ، ٠,٠٣ ، جم في كل سم^٣ أي ٥ ، ١٠ ، ١٥ ، ٢٠ ، ٢٥ ، ٣٠ ، جزء في المليون

من الأزوت النتراي .

٣ - خذ ٣٠ سم^٣ من محلول مورجان في دورق مخروطي سعة ١٠٠ سم^٣ وأكمل بالماء

المقطر .

٤ - خذ ٥ سم^٣ من كل من المحاليل القياسية السابقة وكذا من محلول مورجان مع الماء

المقطر كل في كأس جاف ، ثم أضف إلى كل منها ٢ سم^٣ من محلول PH. Disulphonic

Acid واترك الكأس يبرد لمدة ١٥ دقيقة بعد ذلك أضف إلى كل كأس ٥ سم^٣ من الماء

المقطر مع الرج الخفيف وبرد الكأس بماء الصنبور ، بعد ذلك أضف إلى كل كأس

١٠ سم^٣ من محلول الأمونيا مع الرج الخفيف والتبريد بماء الصنبور ثم أضف ٣ سم^٣ من

الماء المقطر ليصير مجموع حجوم السوائل الموجودة في الكأس ٢٥ سم^٣ . امزج جيدا بالمحرك

وعندما يبرد المحلول قدر كشافه اللون المتكون من كل أنبوبة مستعملا (Blue Filter)

(٤٣٥ - ٤٨٠ ميكرون) ثم سجل الأرقام في جدول .

٥ - اطرح الرقم الذي سجله البلائك من أرقام التركيزات المختلفة التي حصلت عليها .

كرر العملية أكثر من مرة ثم خذ متوسط القراءات وارسم منها بعد ذلك منحنى القياس .

٦ - أجر ما سبق في خطوة رقم (٤) على عينات الماء واستخرج تركيز النتراي بها من

المنحنى القياسي .

٤ - النيتروجين العضوي :

مصدر هام للنيتروجين للبلاكتون النباتي والبكتريا ، وتخرجه الأسماك (أساسا في

صورة يوريا) ، ويوجد في الماء في صور جزيئية وذائبة ؛ لذلك يجرى التقدير على عينات

غير مرشحة (للنيتروجين العضوي الكلي) ، وعينات مرشحة (للنيتروجين الذائب الكلي) ، وعلى المادة المتجمعة على ورق الترشيح GF/C من ترشيح حجم معلوم من العينة (للنيتروجين العضوي الجزيئي الكلي) . العينات المطلوبة ترشيح يجب ترشيحها مباشرة عقب جمعها ؛ (لأن النيتروجين العضوي يتحول إلى أمونيا) ، وتحفظ بالتجميد أو بإضافة ٠,٨ مل حمض كبريتيك مركز / لتر عينة إن لم تحلل في الحال .

ويتكسر الأزوت العضوي بالهضم في بيرسلفات بوتاسيوم / حمض كبريتيك إلى أمونيا حيث تقدر الأمونيا في المهضوم بطريقة الفينول / هيبوكلوريت .

الكيمائيات :

١ - حمض كبريتيك مركز نقي جدا .

٢ - جسيمات مانعة للفرقة . وتغسل في حمض كبريتيك مركز وماء مقطر قبل استخدامها .

٣ - بيرسلفات بوتاسيوم $K_2S_2O_8$ نقية جدا .

٤ - هيدروكسيد صوديوم ١٠ مولر : أضف ٤٠٠ جم صودا كاوية حبيبات للتر ماء مقطرا .

٥ - حمض كبريتيك ٤ مولر : أضف بحرص ١١١ مل حمض مركزا إلى ٣٠٠ مل ماء ويرد ، وأكمل إلى ٥٠٠ مل بالماء المقطر .

٦ - محلول أحمر ميثيل : يحضر المحلول في كحول إيثايل يحتوي ٠,١ جم / ١٠٠ مل .

٧ - المحاليل المطلوبة في طريقة الفينول / هيبوكلوريت .

٨ - محلول يوريا قياسي : أذب ٢,١٤٥ جم يوريا $NH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ في لتر ماء مقطرا فيحتوي هذا المحلول ١٠٠٠ مجم / لتر من أزوت اليوريا .

التقدير :

ضع ٢٥ مل عينة في دورق مخروطي سعة ١٥٠ مل ، ثم أضف ١ مل حمض كبريتيك مركزا ومجموعة من الحبيبات مانعة الفرقة . أجر نفس العملية على ماء مقطر (عينة خاوية) وعلى المحلول القياسي . اغل على سخان كهربائي حتى تظهر الأبخرة البيضاء لثالث أو أكسيد الكبريت ، ثم أزل الدوارق من على السخان وأضف ١ جم بيرسلفات بوتاسيوم لكل دورق مع التأكد من خلط بقايا العينة كلها مع البيرسلفات بالتقليب ، ثم تسخن الدوارق بشدة لمدة ١٠ دقائق (ليس أكثر) . اتركها تبرد ، ثم أضف ١٥ مل ماء مقطرا ، ثم انقل إلى دورق معياري سعة ٥٠ مل (سخن بلطف إذا لزم

الأمر لإذابة المهنوم في الماء) واغسل الدورق المخروطي ٢-٣ مرة بماء مقطر لتتمام نقل العينة . أضف نقطة من محلول أحمر الميثيل ، ثم أضف صودا كاوية ١٠ مولر حتى يروق المحلول . نقط بحمض الكبريتيك ٤ مولر حتى يتحول المحلول إلى الأحمر . أكمل العينة إلى ٥٠ مل بالماء المقطر .

قدر الأمونيا بطريقتي الفينول و هيبوكلوريت سابقتي الذكر سواء للماء العذب أو للماء المالح حسب العينة ، مع طرح الأمونيا الموجودة أصلا في العينة من التقدير النهائي للحصول على النيتروجين العضوي فقط .

٥ - النيتروجين الكلي :

تؤكسد كل المركبات النيتروجينية العضوية وغير العضوية بالبوتاسيوم بيرسلفات في محلول قلوي إلى نترات ثم تختزل النترات إلى نيتريت الذي يقدر ضوئيا . فيؤخذ ١٥ مل عينة متعادلة مع ١٠ مل محلول أكسدة (٥ جم بوتاسيوم بيرسلفات تذاب في صودا كاوية ٠,١٥ مولر وتخفف بالصودا إلى ٥٠٠ مل) . سخن نصف ساعة على ١٢٥م في أتوكلاف وأضف ٠,٥ مل حمض كبريتيك ١,٢٥ مولر والمحلول ساخن واخلط أثناء التبريد . انقل إلى دورق معياري ٥٠ مل وأضف نقطة دليل أزرق برومو ثيمول (٠,٠٥ % في إيشانول / ماء ٨٠/٢٠) وعادل بالصودا الكاوية ٠,١٥ مولر وخفف إلى ٥٠ مل وأكمل كما في تقدير النترات .

٦ - نيتروجين كلداهل :

يشمل نيتروجين الأمونيا والنيتروجين العضوي ولا يشتمل على نيتروجين النترات والنيتريت . يتحول النيتروجين العضوي بالهضم بحمض الكبريتيك (في وجود عامل مساعد من كبريتات البوتاسيوم وكبريتات النحاس) إلى نيتروجين أمونيومي يقطر من المحلول القلوي ويمتص في وسط حامضي لتقدير الأمونيا ضوئيا فيهضم حجم مناسب (٢٥ مل) من الماء في ٤ مل حمض كبريتيك مركزا مع ٦ جم كبريتات بوتاسيوم و ١ مل محلول كبريتات نحاس (٢٥ جم / لتر ماء) في دورق كلداهل حتى الحصول على لون أخضر فاتحا ، وتخفف بالماء بعد أن تبرد ، أضف ١٥ مل صودا كاوية ١٠ مولر ، وقطر ثم قدر الأمونيا ضوئيا كما سبق .

ب - الفوسفور :

يرتبط تركيز الفوسفور في المياه ارتباطا شديدا بالإنتاج الأولى لمعظم المياه العذبة .

١ - الفوسفور الفعال الذائب Dissolved Reactive Phosphorus :

وهو مقياس تقريبي للفوسفور الذائب المتوفر لنمو البلاكتون النباتي ويجب سرعة إجراء التقدير بعد ترشيح العينة ، أو تحفظ العينة بالتجميد ، أو بإضافة ٤٠ مجم كلوريد زئبق ،

أو ٥ مل كلوروفورم لكل لتر عينة ولايفضل إطالة التخزين في أواني بولي إيثيلين ، بل الأفضل أواني من زجاج بورسيليكات. وفي المحلول الحامضي تتفاعل الفوسفات مع الموليبدات لتكوين موليبدو- حمض الفوسفوريك ثم يهتز للتعقد أزرق اللون (موليبدوم) فيقدر اللون سبكتر وفوتومتريا . والفوسفات المتفاعلة هنا تتكون من الأورثوفوسفات ومركبات عضوية سهلة التحلل أي أنها تشير إلى الفوسفور الفعال الذائب .

المحاليل :

١ - محلول حمض كبريتيك أنتيموني: اخلط ٥٣,٣ مل حمض كبريتيك مركزا مع ٥٠٠ مل ماء مقطرًا ثم برد . أذب ٠,٧٤٨ بوتليوم أنتيمونيل طرطرات $O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ في محلول حمض الكبريتيك، وخفف إلى لتر بالماء المقطر واحفظ في ثلاجة .

٢ - محلول موليبدات : أذب ١٠,٨٣٩ جم موليبدات صوديوم $Na_2 Mo O_4 \cdot 2H_2O$ في ٥٠٠ مل ماء مقطرا ، وخفف إلى لتر بالماء المقطر واحفظ في ثلاجة .

٣ - محلول حمض كبريتيك ١,٨ مولر : اخلط ١٠٠ مل حمض مركز مع ٥٠٠ مل ماء مقطرا خفف إلى لتر .

٤ - حمض أسكوربيك .

٥ - مخلوط دليل أ : اخلط ٢٥ مل من كل من (١) و (٢) مع ١٠ مل من (٣) ثم أضف ٠,٢ جم حمض أسكوربيك وخفف إلى ١٠٠ مل بالماء المقطر ، يجب تحضير هذا المحلول طازجا يوما بيوم .

٦ - محلول فوسفات قياس : أذب ٠,١٧٥٧ جم بوتاسيوم هيدروجين أورثوفوسفات $KH_2 PO_4$ نقي جاف في ماء مقطر مع بضع نقط من الكلوروفورم كمادة حافظة وخفف إلى لتر، فيحتوي هذا المحلول على ٤٠ جم فوسفورا/ لتر فوسفات ويجب حفظه في ثلاجة .

التقدير :

خذ ٢٥ مل عينة + ٥ مل مخلوط دليل أ واتركها ١٥ دقيقة لإحداث اللون ثم قس امتصاص الضوء للمحلول القياسي والعينات ضد عينة خاوية على ٨٨٢ نانومتر ، اللون ثابت لمدة ساعتين .

ويمكن زيادة حساسية الطريقة بالاستخلاص والتركيز للون في هكسانول وفي هذه الحالة يؤخذ ١٠٠ أو ٢٠٠ مل عينة مع كميات أكبر من مخلوط دليل أ (٢٠ أو ٤٠ مل على الترتيب) وتستخلص العينة والدليل في قمع فصل بالهكسانول (١٠ مل) والرج الشديد لمدة دقيقة ، وترك لفصل الطبقات وتصرف الطبقة السفلى ، وتنقل الطبقة العضوية إلى أنبوبة طرد مركزي ١٠ مل مدرجة ويغسل جوانب قمع الفصل بالبروبانول وتكمل

ويمكن زيادة حساسية الطريقة بالاستخلاص والتركيز للون في هكسانول وفي هذه الحالة يؤخذ ١٠٠ أو ٢٠٠ مل عينة مع كميات أكبر من مخلوط دليل أ (٢٠ أو ٤٠ مل على الترتيب) وتستخلص العينة والدليل في قمع فصل بالهكسانول (١٠ مل) والرج الشديد لمدة دقيقة ، وتترك لفصل الطبقات وتصرف الطبقة السفلى ، وتنقل الطبقة العضوية إلى أنبوبة طرد مركزي ١٠ مل مدرجة ويغسل جوانب قمع الفصل بالبروبانول وتكمل العينة في الأنبوبة إلى ١٠ مل وتطرد مركزيا على ٣٠٠٠ لفة / دقيقة لمدة ١٠ دقائق . وتؤخذ الطبقة العليا لقراءة الامتصاص الضوئي على ٦٩٠ أو ٨٨٠ نانومتر .

٢ - الفوسفور الكلي Total Phosphorus :

يوجد الفوسفور في الماء في صور مختلفة ذائبة وجزيئية ، فيجرى تقديره في العينة المخلوطة جيدا غير المرشحة (فوسفور كلي) أو في العينة المرشحة (فوسفور ذائب كلي) ، وفي المادة المتبقية على ورق الترشيح (فوسفور جزيئي) . العينات التي سترشح يجب ترشيحها مباشرة عقب جمعها ، ثم تحفظ العينات في أواني زجاج بوروسيليكات ، أو تجمد في أواني بولي إيثين .

وللتقدير يحول فوسفور العينة إلى فوسفور غير عضوي ذائب بالمهضم في مخلوط حمض كبريتيك وبوتاسيوم بيرسلفات ، ثم يقدر الفوسفور في المهضوم بالطريقة السابقة (لتقدير الفوسفور الفعال الذائب) .

الكيمويات :

١ - بوتاسيوم بيرسلفات عالي النقاوة .

٢ - الكيمويات الموصوفة في تقدير الفوسفور الفعال الذائب .

٣ - محلول هضم : أذب ٦ جم بوتاسيوم بيرسلفات في ٨٠ مل ماء مقطرا + ١٠ مل حمض كبريتيك ١,٨ مولر وخفف إلى ١٠٠ مل ، يحضر يوميا .

٤ - مخلوط دليل ب : اخلط ٢٥,٠ مل من كل من محلول حمض كبريتيك - أنتيموني ومحلول مولبيدات مع ٠,٢ جم حمض أسكوربيك وأكمل إلى ١٠٠ مل بماء مقطر .

التقدير :

ضع ٢٥ مل عينة في دورق مخروطي ١٠٠ مل ثم ٥ مل محلول هضم ، غط قمة الدورق بورق ألومونيوم ، وعقم في أوتوكلاف Autoclave لمدة ٣٠ دقيقة على ١٥ رطل / بوصة مربعة (P. S.I) . برد على حرارة الغرفة وأضف ٥ مل مخلوط دليل ب . اترك العينات ١٥ دقيقة ثم اطرد مركزيا على ٣٠٠٠ لفة في الدقيقة (r.p.m) لمدة ١٠ دقائق . قس الامتصاص الضوئي للعينات والمحاليل القياسية ضد عينة خاوية على ٨٨٢ نانومتر . ويمكن

تحسين حساسية الطريقة بالاستخلاص بالهكسانول كما سبق ذكره في تقدير الفوسفور الفعال الذائب .

وتستخدم نفس الطريقة مع ماء البحر وتحسن حساسيتها بالاستخلاص بالإيزوبيوتانول (بدلا من الهكسانول مع الماء العذب) .

ولقياس التلوث الفوسفاتي للمياه والذي ينشأ عن المنظفات الصناعية فيقدر الفوسفات غير العضوي (والذي يعتبر مؤشرا كذلك للتلوث بالفوسفات المكثفة المستخدمة في مياه التبريد) فتقدر لذلك الفوسفات (أورثوفوسفات) بأخذ ١٠سم^٣ من العينة في دورق مع ٣٠سم^٣ من ماء خالي التآين ، يضاف إليها ٨ سم^٣ من مزيج (١٠٠سم^٣ من محلول حمض كبريتيك ٥ عياري ، ٣٠سم^٣ من محلول موليبدات أمونيوم ٤ % ، ٦٠سم^٣ من حمض أسكوربيك ٦ ، ٢ % ، ١٠سم^٣ من محلول طرطرات بوتاسيوم أتييمون ٢٨ ، ٠ %) ، يكمل الحجم الكلي إلى ٥٠سم^٣ بالماء خالي التآين ثم يترك لمدة ٢٠ دقيقة وتقاس شدة الامتصاص على طول موجة ٨٨٠ نانومتر مقابل ماء خالي الأيونات ، فيكون تركيز الأورثوفوسفات (مجم/لتر) = $\frac{\text{شدة الامتصاص} \times 35,88}{\text{حجم العينة}}$.

وهذه الطريقة خاصة بتقدير الأورثوفوسفات ، ولقياس تركيز الفوسفات الكلية فيتم تحويل البيرو والميتافوسفات إلى أورثوفوسفات في وسط حامضي وحرارة . ويتفاعل الفوسفور مع الموليبدات والفانادات في محلول حمض نيتريك ويعطي معقدا ملونا يقاس ضوئيا .

فيؤخذ ٠,٢ مل عينة مع ٢,٠ مل حمض ثالث كلور الخليك Trichloroacetic Acid تركيز ١,٢ مول / لتر ، ويخلط ويترك ١٠ دقائق ويترد مركزيا ١٠ دقائق . انقل ١ مل من الرائق (أو ١ مل من هذا الحمض للعينة الخاوية) + ١ مل من محلول الفانادات (فانادات أمونيوم ٢١ ملي مول / لتر في حمض نيتريك ٠,٢٨ عياري) + ١ مل محلول موليبدات أمونيوم (٤٠ ملي مول / لتر في حمض كبريتيك ٢,٥ عياري) واخلط واترك ١٠ دقائق ، ثم قس الكثافة الضوئية على طول موجة ٤٠٥ نانومتر فيكون تركيز الفوسفور .

$$\text{مجم / لتر} = \text{الكثافة الضوئية} \times 422$$

$$\text{ملي مول / لتر} = \text{الكثافة الضوئية} \times 13,6$$

كما يمكن تقدير الفوسفور بتفاعله مع حمض الموليبديك لتكوين معقد فوسفوموليبدات الذي يختزل بحمض أمينونافثول سلفونيك للمعقد موليبدات الأزرق الذي يقاس ضوئيا .

خذ ٥ مل عينة + ٥ مل دليل موليبدات (٢٥ جم موليبدات أمونيوم في ٤٠٠ مل ماء +

٥٠٠ مل حمض كبريتيك ١٠ عياري وأكمل إلى لتر بالماء) ، واخلط ثم أضف ٢ مل محلول حمض أمينونافثول سلفونيك (٠,٥ جم من هذا الحمض + ٣٠ جم صوديوم بيسلفيت $\text{NaHSO}_3 + ٦$ جم صوديوم سلفيت Na_2SO_3 وأكمل إلى ٢٥٠ مل ويترك ليلة ويرشح ويحضر كل أسبوعين) ، واخلط ثم أكمل إلى ٥٠ مل . عد عينة خاوية باستخدام الماء المقطر بدلا من العينة ، وأكمل كما في العينة . عد محلولاً قياسياً للفوسفور (٤٣٨٩ ، ٠ جم KH_2PO_4 في ماء + ١٠ مل حمض كبريتيك ١٠ عياري وأكمل بالماء إلى لتر ، خذ منه ١٠ مل وخففهم إلى ٥٠ مل ، يحتوي المليلتر منها ٠,٠٢ مجم فوسفور) ، وخذ منه ٥ مل وأجر عليها ما جرى مع العينة والعينة الخاوية . اتركهم ١٠ دقائق ثم قس اللون على طول موجة ٦٥٠ نانومتر .

١٤ - العناصر الكبرى :

أ - الكالسيوم :

يقدر الكالسيوم باستخدام محلول Cresolphthalein Complexone - O الذي يكون لونا بنفسجيا مع الكالسيوم في وسط قاعدي . فيؤخذ ٠,٥ مل من العينات (وكذلك من المحلول القياسي تركيز ٢,٥ ملي مول / لتر أي ١٠٠ مجم / ١٠٠٠ مل) ويضاف إلى كل من العينات والمحلول القياسي والعينة الخاوية على الترتيب ١ مل من محلول منظم PH ١٠,٧ من 2- Amino -2- Methylpropan -1- ol تركيز ٣,٥ مول / لتر ، ثم ١ مل من مخلوط الدليل الملون (المكون من أورثوكريزول فثالين كومبليكسون ٠,١٦ ملي مول / لتر مع 8- Hydroxyquinoline تركيز ٦,٨٩ ملي مول / لتر مع حمض هيدروكلوريك تركيز ٠,٠٦ مول / لتر تقريبا) . اخلط واقرأ الامتصاص الضوئي للعينة (أ) والمحلول القياسي (ب) ضد العينة الخاوية بعد ٥-٥٠ دقيقة على طول موجة ٥٧٠ نانومتر . فيكون تركيز

$$\text{الكالسيوم في العينة} = \frac{٢,٥ \times \text{أ}}{\text{ب}} \text{ ملي مول / لتر}$$

$$= \frac{١٠٠ \times \text{أ}}{\text{ب}} \text{ مجم / لتر}$$

كما يمكن استخدام الدليل الملون من أزرق ميثيل ثيمول Methylthymol Blue تركيز ٨٠ مجم / لتر مع 8- Hydroxyquinoline تركيز ١,٦ جم / لتر ، والمكون الأخير لإزالة التداخل من الماغنسيوم مع استعمال ٠,٥ مل من العينة أو المحلول القياسي مع ٢,٥ مل دليلا ملونا مع ٢,٥ مل من الدليل القلوي والقراءة على طول موجة ٦١٢ نانومتر والحساب بنفس الطريقة .

وقد يقدر الكالسيوم بترسيبه بأوكسالات الأمونيوم في صورة أوكسالات كالسيوم ، ثم إذابته في حمض كبريتيك ومعايرته بيرمنجنات البوتاسيوم . فيؤخذ ٢٠-١٠٠ مل عينة بالضبط في كأس ٢٥٠ مل مع إضافة ١٠ مل محلول أوكسالات أمونيوم مشبع + نقطتان

من دليل أحمر ميثيل (٠,٥ جم في ١٠٠ مل كحول ٧٩٥). أضف هيدروكسيد أمونيوم مخففة (٧٢٠) تدريجياً ثم حمضه بنقط من حمض الخليك (٧٢٠) حتى يتلون المحلول بنفسجي باهت (PH ٥,٠). سخن لنقطة الغليان ، ثم اتركه على حرارة الغرفة على الأقل ٤ ساعات والأفضل ليلة . رشح خلال ورقة ترشيع واتمان رقم ٤٢ ، واغسله بالماء حتى يصير الراشح خالياً من الأوكسالات . اثقب ورقة الترشيح على الكأس التي ترسبت فيه أوكسالات الكالسيوم واغسل الراسب بـحمض كبريتيك مخفف (٧٢٠) ثم بماء مقطر ساخن ثم عاير (ومحتويات الكأس ساخن) بيرمنجنات البوتاسيوم ٠,٠١ عياري حتى ظهور أول لون بنفسجي ثابت . ١ مل من هذه البرمنجنات تكافئ ٠,٢ مجم كالسيوم فيكون تركيز الكالسيوم مجم / لتر = $\frac{\text{حجم البرمنجنات } ٠,٢ \times ١٠٠٠}{\text{حجم العينة}}$.
ب - ماغنسيوم :

يقدر الماغنسيوم ضوئياً بالمعاملة بالكالماجيت Calmagite في وسط قاعدي من EGTA التي تعزل تداخل الكالسيوم ، فيؤخذ ٠,٥ مل من كل من العينة ، أو المحلول القياسي (كبريتات ماغنسيوم ٢٥ مجم / لتر أي ١,٣ ملي مول / لتر) ، أو العينة الخاوية (ماء مقطر) ، وإلى كل منها يضاف ١,٢٥ مل من كل من الدليل الملون (كالماجيت ١٦٠ مجم / لتر) والدليل القاعدي (PH ١١ من EGTA ٧٠ مجم / لتر) وبتنظر دقيقة ، ويقاس الامتصاص الضوئي على طول موجة ٥٢٠ نانومتر .

ويقدر كذلك الماغنسيوم بترسيبه في صورة فوسفات أمونيوم ماغنسيوم في وسط قلوي مزال منه الكالسيوم والحديد ثم إذابة الراسب في حمض ، وتقدير الفوسفور ضوئياً ومنه يحسب الماغنسيوم فيؤخذ ١٠ مل عينة + نقطة دليل أحمر ميثيل (٠,٥ جم في ١٠٠ مل كحول ٧٩٥) وعادل إذا لزم الأمر بهيدروكسيد الأمونيوم (٧١٠) . أضف ١ مل أوكسالات أمونيوم المشبعة وأكمل الحجم إلى ١٣ مل بالماء واخلط واتركه ليلة . اطرد مركزياً ١٠ دقائق وأهمل الراسب، وانقل ١ مل من الرائق العلوي إلى أنبوبة طرد مركزي + ٣ مل ماء + ١ مل فوسفات أمونيوم (٢٪) + ٢ مل هيدروكسيد أمونيوم (١٠٪) . اخلط واتركه ليلة . اطرد مركزياً ٧ دقائق ، وأهمل الرائق ثم اخلط الراسب مع ٥ مل هيدروكسيد أمونيوم (١٠٪) واطرد مركزياً ثانية ٧ دقائق ، وأهمل الرائق وجفف الراسب بوضع الأنابيب في إناء ماء ساخن . أضف ١ مل حمض هيدروكلوريك (٠,١ عياري) + ٥ مل ماء لإذابة الراسب ثم أضف ١ مل حمض موليبيديك (أذب ٢٥ جم موليبيدات أمونيوم في ٣٠٠ مل ماء بدون تسخين ، خفف ٣٧ مل حمض كبريتيك إلى ٢٠٠ مل ماء ثم أضفها إلى محلول موليبيدات الأمونيوم واحفظها في إناء بني اللون) ثم ٠,٥ مل هيدروكينون (٢٪ مع نقطة حمض كبريتيك لكل ١٠٠ مل) ثم ٠,٥ مل كبريتيت

صوديوم (١٠٪ يحضر أسبوعياً) ، اخلط واتركه نصف ساعة ثم اقرأ الكثافة الضوئية (ضد ماء كعينة خاوية) للعينات والمحلول القياسي (أذب ٤٣٨٩ ، ٠ جم بوتاسيوم هيدروجين فوسفات KH_2PO_4 في ماء وأكمل إلى لتر فيكون فيه كل مل = ٠,١ مجم فوسفور = ٠,٠٧٨٤ مجم ماغنسيوم) على طول موجة ٦٥٠ نانومتر .

١٥ - المعادن الثقيلة Heavy Metals :

تركيزاتها في المياه الطبيعية عادة ضئيلة ، مما يجعل تحليلها صعباً خاصة وأن التقديرات خطواتها عديدة مما يخفف من دقة التقدير ، إلا أن مقياس الطيف الضوئي ذي اللهب لقياس الامتصاص الذري Atomic Absorption Flame Spectrophotometry (AAS) يستخدم بخطوات أقل من الطرق الوزنية أو الحجمية أو اللونية ، كما أنه يقدر المعادن الثقيلة كلها في العينة فهو المفضل لهذه التحاليل . إلا أن المهم بالنسبة للسمك هو إذا ما كانت المياه ملوثة بتركيزات مميته من هذه المعادن وعليه فالطرق الضوئية تكفي للحساسية المطلوبة لهذه التقديرات .

ويجب الحرص أثناء التقديرات لخفض تلوث العينات ؛ لذلك تجمع العينات في أواني بولي إيثيلين سبق غسلها بحمض هيدروكلوريك مركز أو حمض نيتريك تركيز ٥٠٪ ثم بماء مقطر ثم بالعينة ذاتها مرتين قبل ملئها بالعينات . ولحفظ العينات من امتصاص البكتريا أو ترسيبها على جدران الأواني ، يضاف ٥ مل حمض نيتريك مركزاً لكل لتر عينة . وترشح العينات قبل حفظها إذا كان المستهدف قياس تركيزات المعادن الذائبة . وقد تتطلب العينات أحياناً الهضم خاصة إذا احتوت طمياً .

وفي دراسة على مياه الخليج العربي عام ١٩٨٠ لبعض العناصر وجد أعلى تركيز في الماء كان للزئبق يليه النحاس ، بينما أعلى تراكم كان في الحمار من الخارصين يليه النحاس ، وذلك كالتالي :

المنصر	تركيزه في الماء ميكروجرام/لتر	تركيزه في أنسجة الحمار ميكروجرام/كجم	معامل التراكم الحيوي
زئبق	٢,٠٠٠	٢٥٠٠	١٢٥٠٠
نحاس	٠,٥١٠	٧١٠٠	١٣٩٢١
خارصين	٠,٣٤٠	٣٦٠٠٠	١٠٥٨٨٢
زئبق	٠,١٦٠	١٥٠	٩٣٧٥
رصاص	٠,٠٧٦	١٢٠	١٥٧٩
كاديوم	٠,٠٢٠	٥٣	٢٦٥٠

ولتقدير المادان الثقيلة يجرى هضم العينة (٤٠ مل ماء أو ١ جم رواسب) في ١٠ مل محلول حامض (هيدروكلوريك مركز / نيتريك مركز ١/٣ بالحجم) على حمام مائي ٩٠م لمدة نصف ساعة (إذا كانت العينة رواسب فتخفف بالماء ٥٠ مل) ثم حلل .

أما إن كانت العينة أنسجة بيولوجية فيؤخذ ٠,٥ - ١ جم مادة جافة أو ١-٥ جم عينة طازجة مع ٣ نقط محلول ص كل (٣٠٪) و ٨ مل محلول حامض (بيركلوريك / نيتريك ٢/١٠ بالحجم) وسخن على ٧٠م لمدة ١٢ ساعة على حمام مائي . أضف ٣ نقط محلول كلوريد هيدروكسيل أمونيوم (٥٠٪) ثم حلل .

أ - النحاس Copper :

يتم فصله وتقدير لونه ضوئياً في صورة دي إيثيل دي ثيوكاربامات النحاس على PH ٨,٥ في وجود ملح EDTA . فالنحاس يتفاعل مع محلول دي إيثيل دي ثيوكاربامات في وسط قلوي منتجاً لونا أصفر إلى بني طبقاً لتركيز المعدن . واللون ذائب في المذيبات العضوية ؛ لذا ينقل من المحلول المائي باستخدام رابع كلوريد الكربون ويقاس لونه .

المحاليل :

١ - دي إيثيل دي ثيوكاربامات الصوديوم $(C_2H_5)_2NCS_2Na$: أذب ١ جم من الملح في ماء ، وخفف إلى ١٠٠ مل ، ورشح واحفظ في ثلاجة ويحضر أسبوعياً .

٢ - محلول ملح سترات حمض EDTA : أذب ٢٠ جم $H_2C_6H_5O_7(NH_4)_2 + ٥$ جم Na_2EDTA في ماء وخفف إلى ١٠٠ مل ، وأذل آثار النحاس بإضافة ٠,١ مل محلول كاربامات ، واستخلص بمقدار ١٠ مل رابع كلوريد الكربون وكرر الاستخلاص حتى يصير رابع كلوريد الكربون عديم اللون .

٣ - هيدروكسيد أمونيوم ٦ عياري : خفف ٣٤٩,٧ مل أمونيا إلى لتر بالماء .

٤ - أزرق نيمول ٠,١ ٪ : أذب ٠,١ جم في ماء مع كفاية من ص أ يد ٠,١ عياري لتغير اللون للصبغة إلى الأزرق وخفف إلى ١٠٠ مل .

٥ - حمض كبريتيك ٢ عياري : خفف ٥٦,٨ مل حمض نقي إلى لتر .

٦ - رابع كلوريد كربون معاد تقطيره .

٧ - محلول نحاس قياسي : أذب ٠,٢٥ جم سلك أو رقائق نحاس نقي في ١٥ مل حمض نيتريك في دورق مخروطي ، وغط فوهة الدورق بزجاجة ساعة ، ودفئ لإتمام الذوبان . واغل ثم برد وخفف إلى ٢٥٠ مل (محلول أ) . خفف ٢٥ مل من محلول أ إلى ٢٥٠ مل (١ مل = ٠,١ مجم) (محلول ب) . ولعمل محلول قياسي للعمل خفف ٥ مل من محلول (ب) إلى ٢٥٠ مل بحمض كبريتيك ٢ عياري (١ مل = ٢ ميكروجرام نحاس) وكبديل يمكن إذابة ٠,٣٩٢٨ جم كبريتات نحاس $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

في ماء وأكمل إلى لتر ، ثم خفف منه ٢ مل إلى ١٠٠ مل قبل الاستخدام (١ مل = ٢ ميكروجرام نحاس) .
التقدير :

بماسة انقل ٢٥ مل إلى قمع فصل + ١٠ مل سترات EDTA ثم نقطتان من دليل أزرق ثيمول ونقط من هيدروكسيد أمونيوم ٦ عياري حتى يتحول اللون إلى الأخضر أو الأزرق المخضر . برد ثم أضف ١ مل محلول كاربامات + ١٥ مل رابع كلوريد كربون . رج بشدة دقيقتين ، واترك لفصل الطبقات واسحب طبقات رابع كلوريد الكربون ، ورشه على قطن إلى أنبوية أو دورق بسدادة ، وقس اللون على ٤٠٠ نانومتر للمعينة والمحلول القياسي ضد عينة خاوية أجر عليها نفس الخطوات .

ب - الزنك Zinc :

يتوقف التقدير على عزل العناصر الأخرى في صور كبريتيد أو معقد الفانثيتروزبيتا نافثول ، أو معقد دي ميثيل جليوكسيم ، ثم استخلاص الزنك كزنك دي ثيونات يقدر لونه ضوئياً .

الكيمويات :

- ١ - حمض نيتريك مركزاً .
- ٢ - حمض كبريتيك مركزاً .
- ٣ - أمونيا مركزة .
- ٤ - كلوروفورم معاد تقطيره .
- ٥ - محلول دي ثيزون Diphenylthiocarbazon : أذب ٣٠ مجم دي ثيزون في ٢ مل أمونيا + ١٠٠ مل ماء واستخلص برابع كلوريد الكربون حتى تصير طبقة المذيب راتقة خضراء فاتح . اعمل طبقة المذيب ، ورشح الطبقة المائية خلال ورق ترشيح عديم الرماد مغسول وحضره أولاً بأول .
- ٦ - رابع كلوريد كربون معاد تقطيره .
- ٧ - حمض هيدروكلوريك ٠,٠٤ عياري .
- ٨ - محلول زنك قياسي : ٠,٥ جم حبيبات زنك نقي في حمض هيدروكلوريك مخفف وخفف إلى لتر . وللعمل خفف ١٠ مل منه إلى لتر بـحمض هيدروكلوريك ٠,٠٤ عياري (١ مل = ٥ ميكروجرام زنك) .
- ٩ - محلول كبريتات نحاس : أذب ٨ جم $Cu SO_4 \cdot 5H_2O$ في ماء وخفف إلى لتر (١ مل = ٢ مجم نحاس) .

١٠ - محلول سترات أمونيوم : أذب ٢٢٥ جم $(NH_4)_2 HC_6 H_5 O_7$ في ماء ، وأضف نقطة قليلة من دليل أحمر فينول PH ٧,٤ ، وعادل بالأمونيا حتى يتغير اللون بوضوح . أضف ٧٥ مل زيادة وأكمل إلى ٢ لتر ، واستخلص هذا المحلول في الحال قبل الاستخدام كالتالي :

أضف زيادة من الـدي ثيزون ، واستخلص برابع كلوريد الكربون حتى تصير طبقة المذيب خضراء فاتحة راتقة ، وأزل الزيادة من الـدي ثيزون بالاستخلاص المتكرر بالكلوروفورم ، ثم أخيرا استخلص مرة واحدة برابع كلوريد الكربون (أزل الـدي ثيزون تماما وإلا يفقد الزنك عند فصل الكوبالت والنيكل) .

١١ - محلول دي ميثيل جليوكسيم : أذب ٢ جم في ١٠ مل أمونيا + ٢٠٠-٣٠٠ مل ماء ودرشع ويخفف إلى لتر .

١٢ - محلول الفانيتروزيتا نافثول : أذب ٠,٢٥ جم في كلوروفورم وخفف إلى ٥٠٠ مل .

التقدير :

يؤخذ حجم من العينة + نقطتان من دليل أحمر ميثيل + ١ مل محلول كبريتات نحاس . عادل بالأمونيا لو لزم الأمر ، وأضف حمض هيدروكلوريك لجعل المحلول ٠,١٥ عياري تقريبا بالنسبة لهذا الحمض (٠,٥ مل هيدروكلوريك لكل ٥٠ مل محلول تقريبا) . مرر H_2S في المحلول حتى تمام الترسيب ، ودرشع على ورق واتمان رقم ٤٢ على كأس ٢٥٠ مل ، واغسل الدورق وورق الترشيح ٣-٤ مرات بكميات بسيطة من الماء . اغل الراشح بهدوء حتى تنعدم رائحة كبريتيد الهيدروجين ، ثم أضف ٥ مل ماء بروم مشبع ، وأكمل الغليان حتى يطرد البروم . برد وعادل بالأمونيا مع وجود دليل أحمر فينول . حمض باستخدام الهيدروكلوريك ٧,٥ % ، ثم أضف زيادة (٠,٢ مل) من الهيدروكلوريك ١ : ١ ، خفف المحلول إلى حجم معلوم .

لفصل النيكل والكوبالت اسحب ٢٠ مل إلى قمع فصل ١٢٥ مل وأضف ٥ مل محلول سترات أمونيوم + ٢ مل محلول دي ميثيل جليوكسيم + ١٠ مل محلول الفا- نيتروزو- بيتا - نافثول ورج دقيقتين . اهمل طبقة المذيب واستخلص الطبقة المائية بمقدار ١٠ مل كلوروفورم لإزالة باقي الفا- نيتروزو- بيتا - نافثول . اهمل طبقة المذيب .

ولفصل الزنك وتقديره أضف إلى الطبقة المائية (المزال منها النيكل والكوبالت) ٢٠ مل محلول دي ثيزون + ١٠ مل رابع كلوريد كربون ورج دقيقتين ، واترك لفصل الطبقات ، واسحب الطبقة المائية بماصة . اغسل جدران القمع بحوالي ٢٥ مل ماء ثم اسحب الطبقة المائية ثانية بدون رج . أضف ٢٥ مل يد كل ٠,٠٤ عياري لطبقة المذيب

في القمع ، ورج دقيقة لنقل الزنك للطبقة المائية الحامضية ، واهمل طبقة المذيب .
بحرص أزل النقطة المعتمة على سطح المحلول الحامضي المحتوى على الزنك ، وأضف ٥ مل
محلول سيترات أمونيوم + ١٠ مل رابع كلوريد الكربون (PH ٨,٨ - ٩,٠) ، ثم أضف
١,٥ مرة قدر الذي نيزون المتطلب لاستخلاص ٢٠ ميكروجرام زنك . رج دقيقتين واترك
لفصل الطبقات ، واسحب طبقة رابع كلوريد الكربون ، وخفف منها ٥ مل بمقدار ١٠ مل
رابع كلوريد الكربون ، وقس اللون على ٥٤٠ نانومتر . أجر نفس الخطوات على محلول
قياسي وعلى عينة خاوية .

ويحتوي الماء السطحي للمحيطات على ٠,٤ - ٣,٠ جزء / بليون زنك ، ويزيد التركيز
إلى ٠,٦ - ١٢,٦ جزء / بليون في المياه قرب الشواطئ ، بينما ماء الشرب قد يحتوي
٠,٢ - ٥,٠ جزء / بليون .

جـ - النحاس والزنك Copper and Zinc :

عبارة عن مغذيات دقيقة ضرورية لنمو البلاكتون النباتي لكن بتركيزات بسيطة جدا .
والأهم هو سمية هذه المعادن حتى بتركيزاتها المنخفضة (ميكروجرام / لتر) ، خاصة
لبيض ويرقات السمك والأصداف . وعادة لا تحدث مشاكل في المياه الطبيعية ، لكن
المشاكل في مياه الأحواض وإعادة تداولها Recirculating التي يمكن أن تلوث بالنحاس
والزنك من مواسير المياه أو التانكات المجلفة Galvanized Tanks . وتعتمد سمية المعدنين
للسمك على عسر الماء (مستوى الكالسيوم والمغنسيوم) ووجود المادة العضوية و PH
ودرجة الحرارة ، فتكون أكثر سمية بانخفاض العسر والمادة العضوية و PH وارتفاع درجة
الحرارة .

وأساس التقدير هو تكوين معقدات زرقاء اللون من الزنك والنحاس مع الزينكون (2-1-
Hydroxy -5- Sulphophenyl) -3- Phenyl -5- (2 Carboxy-Phenyl) Formazan (Zincon)
في وسط قلوي وتميز بشتاتها لمحلول EDTA وتقاس ضوئيا .

الكيمائيات :

١ - محلول الزينكون : أضف ٠,١ جم زينكون إلى ١٠ مل صودا كاوية ١ مولر في
دورق معياري ١٠٠ مل ، وأضف ميثانول ورج للذوبان ، وأكمل بالميثانول إلى العلامة .

٢ - محلول منظم : أضف ٣,١ جم حمض بوريك H_3BO_3 مع ٣,٧ جم كلوريد
بوتاسيوم مع ٢١,٤ مل صودا كاوية ١ مولر وأكمل إلى لتر بالماء المقطر .

٣ - محلول EDTA : أذب ٣,٧٢ جم Na_2EDTA في ماء مقطر وأكمل إلى ١٠٠ مل .

٤ - محلول زنك قياسي : أذب ١,٠٠ جم حبيبات زنك في حوالي ١٠ مل حمض
هيدروكلوريك ٤ مولر ، وأكمل إلى لتر بالماء المقطر ، فيحتوي هذا المحلول على ١٠٠٠

مجسم / لتر زنك .

٥ - محلول نحاس قياسي : أذب ٠,٣١٢ جم بلورات كبريتات نحاس $Cu SO_4 \cdot 5H_2O$ نقية في ماء ، وأضف ١٠ مل حمض كبريتيك ٣,٦ مولر ، وأكمل إلى لتر بالماء المقطر فيحتوي هذا المحلول على ١٠٠ مجسم / لتر .
التقدير :

٤٠ مل عينة (تحتوي أقل من ٢٠ ميكروجرام من كل معدن) في دورق معياري ٥٠ مل + ٢ مل محلول منظم واخلط جيدا . أضف ٠,٥ مل محلول زينكون ، واخلط وأكمل إلى ٥٠ مل بالماء المقطر ، رج جيدا وبعد ٥ دقائق اقرأ امتصاص الضوء على ٦١٠ نانومتر ضد عينة خاوية (ماء) معدة بنفس الطريقة . أضف ٠,٥ مل محلول EDTA إلى المحلول المتبقي في الدورق واخلط وأعد قراءة الامتصاص الضوئي ضد العينة الخاوية بعد دقيقتين . فالقراءة الثانية ترجع للنحاس بمفرده ، وعليه فالامتصاص الضوئي الخاص بالزنك يحصل عليه بطرح القراءة الثانية من الأولى . تعد منحنيات قياس لمحاليل من كل من النحاس والزنك القياسيين .

د - الحديد Iron :

يقدر الحديد بتحويله إلى حديدك باستخدام مادة مؤكسدة مثل بوتاسيوم بيرسلفات ، أو فوق أوكسيد الهيدروجين ، ثم يعامل بشيوسيانات البوتاسيوم لتكوين مركب ثيوسيانات الحديدك ذي اللون الأحمر فيقدر اللون ضوئيا .

الكيماءويات :

١ - حمض كبريتيك مركز خالي الحديد .

٢ - محلول مشبع من بوتاسيوم بيرسلفات $K_2 S_2 O_8$: برج ٧-٨ جم من هذا المركب خالي الحديد مع ١٠٠ مل ماء في إناء زجاج بغطاء ، رج قليلا قبل الاستخدام ، واحفظه في ثلاجة .

٣ - محلول ثيوسيانات بوتاسيوم ٣ عياري KSCN : أذب ١٤٦ جم في ماء وخفف إلى ٥٠٠ مل مع إضافة ٢٠ مل أسيتون للحفاظ .

٤ - محلول حديد قياسي : أذب ٠,٧٠٢ جم كبريتات أمونيوم حديدوز $Fe SO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6H_2O$ في ١٠٠ مل ماء ، أضف ٥ مل حمض كبريتيك مركزا ، وسخن ببطء وأضف برمنجنات بوتاسيوم مركزة نقطة نقطة حتى النقطة التي تحدث لونا ثابتا ، هذا المحلول يحتوي المليونتر منه على ١,٠ مجسم حديدك والمحلول ثابت .

التقدير :

استخدم ٣ مخابير مدرجة ذى سدادات الأول للعينة الخاوية والثاني للمحلول القياسي

والثالث للعينة كالاتي :

عينة	قياسي	بلانك	
—	١ مل	—	محلول قياسي
٥ مل	—	—	العينة
—	٤ مل	٥ مل	ماء
٠,٥ مل	٠,٥ مل	٠,٥ مل	حمض كبريتيك مركز
١ مل	١ مل	١ مل	بوتاسيوم بيرسلفات
٢ مل	٢ مل	٢ مل	ثيوسيانات بوتاسيوم

أكمل الحجم إلى ١٥ مل بالماء ، وقدر اللون على ٤٨٠ نانومتر ، واحسب تركيز الحديد مجمم حديد / لتر = $\frac{\text{الكثافة الضوئية للعينة} \times ٠,١ \times ١٠٠٠}{\text{الكثافة الضوئية للمحلول القياسي} \times ٥}$.
والحديد أحد العناصر المغذية الدقيقة الهامة للبلانكتون النباتي ، ويوجد في المياه الطبيعية على حالتين المؤكسدة (حديديك) والمختزلة (حديدوز) . والصورة المختزلة أكثر انتشارا في المياه الفقيرة في الأوكسجين . المياه الأرضية غالبا مشبعة بحديدوز ذائب (غير سام) يتجه للتفاعل مع الهواء لتكوين أوكسيد حديديك مائي يغطس بيض ويرقات السمك النامية .

ويقدر الحديد الكلي باختزال حديد العينة إلى حديدوز بالغلان مع حامض وهيدروكسيل أمين والمعاملة بالفينانثرولين في وسط حامضي (PH ٢-٣,٣) . فإن ٣ جزئيات من الفينانثرولين تحدث جيل Chelate لذره حديدوز لتكوين معقد أحمر - برتقالي يقاس ضوئيا .

الكيمويات :

- ١ - حمض هيدروكلوريك مركز يحتوي على أقل من ٠,٥ جزء في المليون حديد .
- ٢ - محلول هيدروكسيل أمين : أذب ١٠ جم NH₂ OH . HCl في ١٠٠ مل ماء مقطرا .
- ٣ - محلول منظم : أذب ٢٥٠ جم خلاص أمونيوم NH₄ C₂ H₃ O₂ في ١٥٠ مل ماء مقطرا ، وأضف ٧٠٠ مل حمض خليك ثلجيا مركزا .
- ٤ - محلول فينانثرولين : أذب ١٠٠ مجم C₁₂ H₈ N₂ . H₂O في ١٠٠ مل ماء مقطرا (يحتوي نقتطين من حمض الهيدروكلوريك المركز) بالتقليب والتسخين دون الغليان .

٥ - محلول حديد قياسي : أضف ببطء ٢٠ مل حمض كبريتيك مركزا لمقدار ٥٠ مل ماء مقطرا ، ثم أذب ١,٤٠٤ جم كبريتات أمونيوم هيدروز $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. أضف محلول برمنجنات بوتاسيوم $KMnO_4$ يحتوي ٣,٢ جم / لتر بواسطة التنقيط حتى يوجد لون خافت ، خفف إلى لتر بماء مقطر خالي الحديد واخلط ، المحلول يحتوي ٢٠٠ مجم / لتر .

التقدير :

انقل ٥٠ مل عينة إلى دورق مخروطي ١٢٥ مل . أجز عينة خاوية ومحاليل قياسية بنفس الطريقة . أضف ٢ مل حمض هيدروكلوريك مركزا + ١ مل محلول هيدروكسيل أمين . أضف بضع كرات مانعة للفرقة ، وسخن للغليان واستمر حتى ينخفض حجم العينة إلى ٢٥-٢٠ مل ، برد إلى حرارة الغرفة ، ثم انقل إلى دورق معياري ٥٠ مل . أضف ١٠ مل محلول منظما + ٢ مل محلول فينانشرولين وخفف إلى العلامة بماء مقطر . اخلط واتركها بعيدا عن ضوء الشمس لمدة ١٥ دقيقة ثم قس امتصاص الضوء ضد عينة خاوية (لنفس المحاليل المستخدمة) على ٥٠٨ نانومتر .

هـ - الكروم في الماء Chromium :

يوجد الكروم في ماء البحر بتركيز ١ جزء / بليون ، وفي الأنهار ١-١٠ جزء / بليون ، وفي مياه المجاري بتركيز حتى ٣٥ جزء / بليون .

ولتقدير كروم الماء يجرى فصله بالتبادل الأيوني ، أو يستخلص إلى طبقة عضوية كما في ثلاثي أوكتيل ميثيل أمونيوم كلوريد في كلوروفورم ، أو بمثيل أيزوبيوتيل كيتون ، أو يفصل باستخدام كبرون ثم يستخلص معقد الكيفرون - كروم بالكلوروفورم . أما تقدير الكروم فيتم بوضع ٢ مل محلول دي فينيل كاربازيد (٠,٢٥ ، ٠,٧ ، ٥٠ مجم في ٢٥ مل أسيتون تخضر يوميا طازجا) في دورق معياري مع ١٠ مل حمض كبريتيك ١ عياري مع ٢-١٠ مل عينة ، خفف إلى العلامة ١٠٠ مل ، وانتظر ٥ دقائق ، ثم قدر الكثافة الضوئية على ٥٤٠ نانومتر ضد بلانك من الماء ، وأجز تقدير مماثل على محلول قياسي (٢,٨٢ جم ثاني كرومات بوتاسيوم في لتر ماء تعطي محلول تركيزه ١ جم / لتر) .

و- الرصاص Lead :

يوجد الرصاص في الأسماك عادة بتركيز حوالي ٠,٠١ جزء في المليون ، وفي المحار بتركيز ١,٠ جزء في المليون ، وفي الماء تحت ٠,٠٢ جزء في المليون .

ويستخلص الرصاص في وسط قلوي ديشيزون ، كونا معقدا من رصاص - ديشيزون لونه أحمر فيقاس كثافته الضوئية على ٥١٠ نانومتر .

التقدير :

يؤخذ حجم معلوم من العينة ، وتعادل بالأمونيا المركزة إذا لزم الأمر مع إضافة ٠,٥ مل زيادة ، وبدون تأخير يضاف ١ مل سيانيد بوتاسيوم (١٠٪) ، وتنقل إلى قمع فصل ٢٥٠ مل وتستخلص لمدة دقيقة ٣ مرات كل منها بمقدار ١٠ ثم ٥ ثم ٥ مل محلول ديثيزون (١٠٪ في كلوروفورم) وتكرر الاستخلاص حتى يصير لون الديثيزون أخضر ، فتجمع طبقات المستخلص الكلوروفورمي في أنبوبة وتبخر حتى الجفاف ، فيضاف إليها ٠,٧ مل حمض كبريتيك مركز ، ونقط من حمض النيتريك المركز ، وسخن حتى تمام هدم المادة العضوية . برد وخفف بمقدار ٥ مل ماء مقطرًا ، وسخن حتى يبدأ الحامض في التدخين . برد ويحرص أضف ١٥ مل لإيثانول ٣٢٪ ورج واتركه ليلة . رشح على ورق واتمان رقم ٤٤ مبلل بحمض هيدروكلوريك ٢٠٪ . اغسل ٣ مرات بمخلوط (٢٠ مل ماء + ١٠ مل إيثانول + ١ مل حمض كبريتيك مركزًا) . أضف ١٠ مل خلاص أمونيوم ١٠٪ ، واغل ورشح واغسل بمقدار ٥ مل خلاص أمونيوم مخففًا ساخناً . أضف ٣٠ مل من مخلوط (٣٤٠ مل هيدروكسيد أمونيا كثافة ٠,٠٨٨ + ٧٥ مل سلفيت صوديوم ٢٠٪ + ٣٠ مل سيانيد بوتاسيوم ١٠٪ + ٦٠٥ مل ماء مقطرًا) مع ١٠ مل كلوروفورم + ٥ مل ديثيزون . رج بشدة لمدة دقيقة واتركه لفصل الطبقات . استبعد قليلا من طبقة الكلوروفورم ، ثم رشح على قطن / صوف زجاجي ، واستبعد أول قطرة من الراشح واستقبل الراشح في خلية سيكتروفوتومتر ، وقدر الكثافة الضوئية على طول موجة ٥١٠ نانومتر للعينات والمحلول القياسي ضد عينة خاوية من الكلوروفورم . المحلول القياسي يحضر بإذابة ١,٦٠ جم نترات رصاص $Pb(NO_3)_2$ في ماء مع ١٠ مل حمض نيتريك مركز وخفف إلى لتر ثم يخفف منه ١ مل إلى ١٠٠ مل بالماء (١ مل = ١٠ ميكروجرام رصاص) .

وباختصار يؤخذ ٣سم^٣ من عينة الماء ويضاف إليها ١,٥سم^٣ من حمض هيدروكلوريك (٢٤٪) ، ثم يغلي لمدة ٤ دقائق ، برد وعادل بنقط من الأمونيا حتى PH ٢ ، انقل إلى قمع فصل مع ١٠٠سم^٣ من محلول (١٠سم^٣ هيدرازينيوم (١٠ جم كلوريد صوديوم + ٥سم^٣ هيدروكسيد هيدرازينيوم ٢٤٪ + ٣٥سم^٣ حمض هيدروكلوريك ١مول / لتر وأكمل بالماء حتى ٥٠سم^٣) + ١٠سم^٣ سيانيد وطرطرات (٤٠ جم بيكرونات بوتاسيوم + ١٠ جم سيانيد بوتاسيوم + ١٠ جم طرطرات صوديوم وبوتاسيوم + ٤٠سم^٣ نشادر ٢٥٪ ويكمل إلى ٥٠سم^٣) + ٥٠سم^٣ دي ثيزون (٣٠ مجم / لتر كلوروفورم) . رج عدة مرات لمدة ١٠ دقائق واترك لفصل الطبقات ، تقاس شدة الامتصاص لطبقة الكلوروفورم على ٥١٠ نانومتر ضد ماء .

والرصاص معدن سام جدا للأسماك واللافقاريات ، ويوجد في ماء البحر (٠,٠٨ - ١,

ميكروجرام / لتر) والماء الأرضي (١,٥ - ٦٠ ميكروجرام / لتر) والماء السطحي (صفر - ٥٥ ميكروجرام / لتر) . ويمكن تقدير الرصاص / كذلك بمطياف الضوء ذي اللهب لقياس الامتصاص النري .

ويمكن حفظ العينات لمدة أشهر على حرارة الغرفة بإضافة ٢ سم^٣ حمض نيتريك / لتر ماء للوصول إلى PH أقل من ٢ .

ز - الكاديوم Cadmium :

يحتوي الماء السطحي في المحيطات على الكاديوم بتركيز ٠,٠١ - ٠,١٨ جزء / بليون، بينما يزيد في الماء الشاطئي إلى ٠,٠٢ - ٠,٣٠ جزء / بليون .

وللتقدير يؤخذ ٢٠ مل ماء ، وتعادل حموضتها بالصودا الكاوية في وجود دليل أزرق الليمون ، ويضبط الحجم إلى ٢٥ مل . أضف ١ مل محلول طرطرات صوديوم بوتاسيوم (٢٥ جم / ١٠٠ مل ماء) واخلط ، ثم ٥ مل محلول سيانيد بوتاسيوم - هيدروكسيد صوديوم (٤٠ جم صودا كاوية + ١ جم سيانيد بوتاسيوم / ١٠٠ مل ماء) واخلط ، ثم ١ مل محلول هيدروكسيل أمونيوم كلوريد (٢٠٪) ، ثم ١٥ مل ديثيزون (٨٠ مجم / لتر كلوروفورم وتحفظ في ثلاجة ويستخدم بارداً) . رج لمدة دقيقة ، اسحب الطبقة السفلى (كلوروفورم) إلى قمع فصل آخر يحتوي ٢٥ مل محلول حمض طرطريك (٢٪) ويحفظ في ثلاجة ويستخدم بارداً) . استخلص ثانية بكلوروفورم (١٠ مل) ، وأضف الطبقة السفلى إلى قمع الفصل الثاني المحتوي على حمض الطرطريك . رج دقيقتين ، واسمح بفصل الطبقات ، وأهمل الطبقة السفلى . أضف ٥ مل كلوروفورم ، رج ثانية لمدة دقيقة ، وأهمل مرة أخرى الطبقة السفلى . كل الكاديوم الآن انتقل إلى محلول حمض الطرطريك . أضف ٠,٠٢٥ مل هيدروكسيل أمونيوم كلوريد + ١٥ مل محلول قياسي ديثيزون (٨ مجم / لتر كلوروفورم وتحفظ في ثلاجة ، وتدفاً على حرارة الغرفة قبل الاستخدام) + ٥ مل محلول صوديوم هيدروكسيد - سيانيد بوتاسيوم (٤٠ جم صودا كاوية + ٠,٠٥ جم سيانيد بوتاسيوم في ١٠٠ مل ماء) ، رج دقيقة للتخلص من المعادن الأخرى . رشح طبقة الكلوروفورم على قمع به سدادة من القطن والصوف . قدر الكثافة الضوئية للعينات وللبلانك (من محاليل التقدير المختلفة) والمحلول القياسي (١٠ مجم / لتر بإذابة ٠,١ جم معدن كاديوم في ٥٠ مل حمض نيتريك ١٠٪ ، وبغلي ثم يخفف إلى لتر ، ثم يخفف منه ١٠ مل إلى ١٠٠ مل بحمض النيتريك ١٪) الذي أجريت عليها نفس الخطوات المتبعة في التقدير للعينات وذلك على طول موجة ٥١٨ نانومتر .

ح - الزئبق Mercury :

تحتوي لحوم الأسماك على الزئبق أساسا في صورة مركبات ميثيل زئبق ، وذلك من

تلوث الماء ومواد العلف بالزئبق . ويفصل الزئبق بالداي ثيزون في وسط حامضي PH أقل من ١ . فتؤخذ عينة من الماء (٢٠٠سم^٣) وتحمض بحمض كبريتيك ٠,٥ عياري حتى تصل PH لأقل من ١ ، ثم تستخلص العينة بالداي ثيزون (٠,٥ جم / لتر رابع كلوريد كربون ، ويغسل هذا المحلول في قمع فصل بالنشادر تركيز ٠,٥% عدة مرات حتى يصير لونه أخضر، ثم يغسل بالماء وقبل الاستعمال مباشرة يخفف بنسبة ١ : ٢٠ رابع كلوريد الكربون) عدة مرات في كل مرة بحجم ٢٠سم^٣ حتى يصير لون المستخلص في آخر مرة أخضر . تفصل الطبقة العضوية وتغسل ٤ مرات بمحلول الأمونيا ٠,٥% بمقدار ٣٠سم^٣ في كل مرة ثم يضاف إليها ٢٥سم^٣ من حمض الخليك ١٥% . تقاس شدة الامتصاص في الطبقة العضوية على طول موجة ٤٨٥ نانومتر ضد مقارنة من الماء . يعمل منحنى قياسي من الزئبق تركيز ٥٠-٥٠٠ ميكروجرام / لتر (المحلول القياسي يمكن تحضيره من إذابة ٠,٣٣٨ جم كلوريد زئبقيك في ٥٠٠سم^٣ من حمض كبريتيك ٠,٥ عياري للحصول على محلول تركيز الزئبق فيه ٥٠٠ ميكروجرام / لتر) .

ط - النيكل Nickel :

رغم أن النيكل في الماء منخفض التركيز (١٢,٠-٦٠ جزء / بليون في ماء البحار) ، إلا أنه يزيد في مياه صرف المناجم . ونظراً لانخفاض تركيزه في المياه عن حدود اكتشافه بالطرق الضوئية ، فيجرى تركيزه واستخلاصه من لتر ماء على عمود ١٠ × ١سم من راتنج مثل دويكس Dowex A1 ذي أقطار جزيئات ٣٠ - ٧٠ Mesh في صورة صوديوم على PH ٦,٥ فيؤكسد أولاً الحديدوز بإضافة فوق أوكسيد الهيدروجين ٣٠% للعينة المحمضة ، والزيادة من فوق أوكسيد الهيدروجين تزال بالغليان . يضبط PH على ٦,٥ بواسطة خلاص صوديوم تركيز ٢ مول / لتر ، ثم تنقل العينة بعد ذلك للعمود بمعدل تدفق ٣,٥ مل / دقيقة ، ويغسل العمود ٣ مرات ١٠ × ١ مل ماء مقطرا ، يسحب النيكل (والعناصر النادرة الأخرى) بغسيل العمود بحمض هيدروكلوريك (٥٠ مل) تركيز ٢ مول / لتر (معدل تدفق ٠,٥-١ مل / دقيقة) . بخر الغسول الأخير في طبق سليكا . أذب المتبقيات بواسطة ٢ مل حمض هيدروكلوريك ١٢ مول / لتر ، وانقل إلى عمود شديد القلوية كمبادل أنيوني (Dowex 1-X8 قطر جزيئاته ٥٠-١٠٠ مش في صورة كلوريد) ١١ × ٠,٧ سم سبق معاملته بحمض هيدروكلوريك ١٢ مول / لتر . يتم الحصول منه على النيكل بغسله بحمض هيدروكلوريك (٣٠ مل) ١٢ مول / لتر . بخر في طبق سليكا وأعد الإذابة في ١٠ مل ماء مقطرا ، وانقل إلى دورق معياري ١٠ مل .

وللتقدير يضاف ٥ مل محلول PAR (٥٠ مجم ٤ - ٢ - بيريد يلازو - ريسوسينول أحادي الصوديوم أحادي الماء نقية تذاب في ماء يحتوي نقط هيدروكسيد صوديوم ١٢

مول / لتر ويخفف إلى ١٠٠ مل) . اترك ١٠ دقائق ، ثم أضف ٥ مل محلول سترات بوتاسيوم (٩٦,٠٦ جم حمض سيتريك في ٢٠٠ مل ماء ثم يضاف إليها ٨٤ جم هيدروكسيد بوتاسيوم بالتقليب والتبريد وتضبط PH على ٩,٦ وخفف بالماء إلى ٢٥٠ مل) + ٥ مل محلول منظم بورات (٦١ جم حمض بوريك في ماء ويضبط PH على ٩,٦ باليوتاسا الكاوية ١٥٪ ويخفف إلى لتر بالماء) + ٢٠ مل محلول EDTA (٤٦,٦ جم إيثيلين دي أمين تترأستيك ثنائي الصوديوم ثنائي الماء في ٤٠٠ مل ماء ويضبط PH على ٩ بالصودا الكاوية ويكمل بالماء إلى ٥٠٠ مل) . خفف إلى ٥٠ مل بالماء ، ثم اقرأ الكثافة الضوئية على ٥٠٠ نانومتر ضد الماء والمحلول القياسي (أذب ٠,٢٥ جم تترات نيكل نقية سداسية الماء في لتر ماء ويخفف منه ١٠ مل إلى ١٠٠ مل ليحتوي تركيز ٥ ميكروجرام / مل) .

ي - الكوبلت Cobalt :

يحتوي الماء السطحي كميات بسيطة من الكوبلت (أقل من ٢ جزء / بليون) لكن يزيد التركيز في المياه المعدنية (٠,٠٢ - ١٢ جزء / بليون) .

ولتقدير الكوبلت يؤخذ ناتج تركيز الماء بعد غسيل عمود المبادل الأيوني (كما في النيكل) في دورق معياري سعة ٢٥ مل ، ويضاف إليها ٢,٥ مل نيوبوريا (٧,٦١ جم في لتر ماء) + ١,٥ مل سترات صوديوم (٩٦,٠٦ جم حمض سيتريك في ماء ويضبط PH على ٨,٢ باستخدام الصودا الكاوية ويخفف إلى ٥٠٠ مل) + ٥ مل بورات (١٥,٤٦ جم حمض بوريك تذاب في صودا كاوية نقية ٣٠٪ لتعطي PH ٨,٩ وتخفف بالماء إلى ٥٠٠ مل) + ٢ مل دليل PAR (أذب ٠,٢٧ جم ٤-٢ بيريديلازو - رسورسينول أحادي الصوديوم أحادي الماء في قليل من الصودا الكاوية المخففة وأكمل إلى ١٠٠ مل بالماء) . اخلط واختبر PH لتكون بين ٨ و ٩ . اترك ٥ دقائق ثم أضف ٢,٥ مل EDTA (٣٧,٢٢ جم في لتر ماء) وخفف إلى ٢٥ مل بالماء . وحضن في حمام مائي على ٨٠م ١٠ دقائق . برد وقرأ الكثافة الضوئية على ٥١٠ نانومتر ضد ماء ، مع تقدير الكثافة الضوئية للمحلول القياسي (٠,١ جم معدن كوبلت تسخن مع مخلوط أحماض نيتريك وهيدروكلوريك مركزة ، وتبخر الزيادة من الهيدروكلوريك ، وتخفف المتبقيات بالماء إلى لتر ليصير تركيز الكوبلت ١٠٠ مجم / لتر) .

ك - الموليبدنوم Molybdenum :

الموليبدنوم كغيره من المعادن الثقيلة لا يوجد في المياه الطبيعية إلا بتركيزات أثرية ، ففي ماء البحر تركيزه ٠,٥ - ٢ جزء / بليون ، وهو في الماء السطحي يتباين ما بين ٠,١ إلى ٦٠ جزء / بليون ، لكنه في نواتج صرف مصانع النحاس مثلا يوجد بتركيز ٤٧ جزء /

بليون .

وللتقدير ينقل ٥ مل عينة إلى قمع فصل ويضاف إليها ٢ مل حمض هيدروكلوريك مركزا + ١ مل محلول كبريتات حديدوز ١٪ (٢ جم كبريتات حديدوز أمونيوم تذاب في ٢٠٠ مل ماء ويضاف إليها ١ مل حمض كبريتيك مركز + ٣ مل محلول ثيوسيانات بوتاسيوم ١٠٪) (أذب ٥٠ جم في ماء وأكمل إلى ٥٠٠ مل) + ٣ مل محلول كلوريد قصديروز (أذب ٣٥٠ جم في ٢٠٠ مل حمض هيدروكلوريك (١+١) ساخن واترك ١٢ ساعة ثم رش وخفف إلى لتر بالماء . المحلول لا يستعمل بعد أسبوع من تحضيره) + ٢٥ مل ماء + ١٠ مل خلاط بيوتيل . رج المخلوط لدقيقتين واترك لفصل الطبقات . انقل الطبقة المائية إلى قمع فصل آخر ، رج دقيقتين مع ٥ مل خلاط بيوتيل أخرى . أضف إلى الطبقات المعضوية ٢٥ مل محلول غسيل (١٠٠ مل حمض كبريتيك مركزا تضاف إلى ٧٠٠ مل ماء ، وتبرد ثم يضاف ١٠ مل محلول كلوريد قصديروز + ١٠ مل محلول بوتاسيوم ثيوسيانات وأكمل بالماء إلى لتر) رج دقيقة . اعمل الطبقة المائية ، وانقل الطبقة المعضوية إلى دورق معياري ٢٥ مل يحتوي ٠,٥ جم كبريتات صوديوم لامائية ، وأكمل بخلات البيوتيل إلى العلامة . اقرأ الكثافة الضوئية على ٤٧٥ نانومتر خلال ١٥ دقيقة من إضافة الثيوسيانات . يلاحظ تبريد الدلائل على ١٥م قبل الاستخدام إذ أن الحرارة الأعلى تؤثر على الكثافة اللونية . يجرى التقدير على محلول قياسي (أذب ١,٥ جم ثلاثي أوكسيد الموليبدنم في ٢٥ مل صودا كاوية ٢ مول / لتر ، حمض بقليل من حمض الهيدروكلوريك وخفف إلى لتر بالماء ، ثم خفف منه ١٠ مل إلى لتر بالماء فيكون تركيز الموليبدنم ١٠ مجم / لتر) .

ل - السلينيوم Selenium :

يوجد السلينيوم في المياه الصالحة للشرب بتركيز أقل من ١٠ جزء / بليون ، وفي مياه النز من تربة غنية بالحديد والسلينيوم بتركيز حتى ٥٠٠ جزء / بليون ، وفي مياه الأنهار بتركيزات ١٠ - ٣٥٠ جزء / بليون ، وعند مصبات الأنهار حتى ٤٠٠ جزء / بليون ، بينما في ماء البحار حتى ٥٠ جزء / بليون .

وللتقدير السلينيوم في الماء يؤخذ لتر ماء في كأس سعة ٢ لتر ، ويضاف إليه ١٠ نقط دليل برتقالي ميثيل (٥٠٠ مجم في لتر ماء) ، وعاير بحمض هيدروكلوريك ٠,١ مول / لتر مع إضافة ٢ مل زيادة . أضف ٣ نقط محلول برمنجنات بوتاسيوم ٠,٠٢ مول / لتر (٣,٢ جم / لتر ماء) + ٥ مل محلول كالسيوم كلوريد (٣٠ جم ثنائي الماء / لتر) وسخن حتى الغليان ، وأضف مزيدا من البرمنجنات لحفظ دوام اللون الأرجواني . ركز حتى حجم ٢٥٠ مل ، وانقل كميا إلى دورق مخروطي سعة ٥٠٠ مل . أضف ٥ مل صودا

كأوية ١ ، ٠ مول / لتر وبخر حتى الجفاف . برد وأضف ٥ مل حمض هيدروكلوريك مركزا + ١٠ مل محلول كلوريد أمونيوم واغل على حمام مائي ١٠ دقائق . انقل كمية إلى كأس سعة ١٠٠ مل بواسطة ٥ مل دليل كبريتات EDTA (١٠٠ جم ملح ثنائي صوديوم EDTA ثنائي الماء + ٢٠٠ جم كبريتات صوديوم في لتر ماء ، وأضف بالتنقيط أمونيا مركزة لتتمام الذوبان) + ٥ مل أمونيا ٥ مول / لتر (أمونيا ٢:١) ، واضبط PH إلى ١,٥ بمحلول الأمونيا . أضف ١ مل دليل ثنائي أمينو بنزين (١٠٠ مجم ٣-٣-دي أمينوبنزين هيدروكلوريد في ١٠ مل ماء تخضر طازجا ليس أطول من ٨ ساعات) بواسطة ماصة أوتوماتك ، وسخن في حمام ماء يغلي ٥ دقائق . برد وأضف أمونيا مركزة واضبط PH إلى ٨ وأذب أي رواسب تتواجد .

حضر محلول قياسي (١ جم سلتيوم في كأس مع ٥ مل حمض نيتريك مركزا ، وسخن لتتمام التفاعل حتى الجفاف وانقل كمية في دورق معياري سعة لتر وخفف إلى العلامة بالماء ، ثم خفف ١ مل إلى لتر بالماء (طازج يوميا) فيحتوي المحلول الأخير ١ مجم / لتر) وخذ منه حجما معلوما وخففه إلى ٢٥٠ مل بالماء ، وأضف ١٠ نقط دليل برتقالي ميشيل + ٢ مل حمض هيدروكلوريك ٠,١ مول / لتر + ٥ مل محلول كلوريد كالسيوم + ٣ نقط محلول برمنجنات بوتاسيوم ٠,٠٢ مول / لتر واغل ٥ دقائق .

انقل كل من العينة والمحلول القياسي إلى مخابير مدرجة سعة ٥٠ مل ، واضبط الحجم إلى ٥٠ مل ، ثم انقل محتويات كل مخبار إلى قمع فصل مع ١٠ مل تولوين درج ٣٠ ثانية ، وافصل الطبقات ، واهمل الطبقة المائية ، وانقل الطبقة العضوية إلى أنبوبة طرد مركزي ، واطرد مركزها لترويق المستخلص التولويني من قطرات الماء (أو رش على كبريتات صوديوم لامائية ٠,١ جم) وقدر الكثافة الضوئية على ٤٢٠ نانومتر .

١٦ - الكبريتيد Sulphide والكبريتات Sulphate :

يوجد الكبريتيد في الماء فقير الأوكسجين Anoxic Water ، أي منخفضة المحتوى من الأوكسجين الذائب ، وذلك في ثلاثة صور : إما غير متأين H_2S ، أو أيونات HS ، أو أيونات S^{2-} . وهو سام جدا للأسماك وربما مصدره طين الحوض فقير الأوكسجين ، خاصة في التربة المحتوية على الكبريتات الحامضية ومستقعات صرف الماء . وتقدر الكبريتيد بتفاعلها مع مركب بارافينيلين دي أمين P-Phenylene diamine في وجود أيون الحديدك فتنتج صبغة زرقاء تقاس بأجهزة قياس الألوان الكهربية .

ونظراً لأن كبريتيد الهيدروجين سريع التأكسد بالهواء أو الأوكسجين الذائب ، كما أنه سريع التطاير ، لذا يجب الحذر عند جمع العينة وفي تقديره ، بحيث يطرد الهواء . فتجمع العينات في أواني تملأ كاملا بحجم ١٠٠-١٢٥ مل ولها سدادات زجاج مع سرعة

تقديره بدون تأخير . ويمكن للمحفظ أن يرسب الكبريتيد بإضافة ٢ مل محلول ١-مولر من
خلات الزنك (٢٤٠ جم / لتر $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) لكل لتر عينة. وتفصل جزيئات
الكبريتيد عن الكبريتيد الذائب بالطرد المركزي ثم يحلل كل من الرائق والراسب .

الكيمويات :

أ - ن - ن - دي إيثيل - بارا - فينيلين دي أمين كبريتات N,N-Diethyl -P- Phenylene
Li-amine Sulphate : يذاب ٢ جم من هذا الملح في ١٠٠ مل حمض كبريتيك
تركيز ٥٠٪ حجم / حجم ، ويمكن حفظ هذا الدليل في الظلام لمدة شهر .

ب - كبريتات حديدك أمونيوم Ammonium Ferric Sulphate : يذاب ١٨ جم $NH_4 Fe$
 $(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ في ماء ويكمل حتى ١٠٠ مل .

ج - محلول يود قياسي تركيز ٠,٠٢٥ مولر ، بتخفيف ٥٠ مل من محلول يود ٠,١٠٠
مولر بالماء إلى ٢٠٠ مل .

د - محلول ثيوكبريتات صوديوم قياسي تركيز ٠,٠٢٥٠ مولر : بإذابة ٦,٢٠٥ جم Na_2
 $S_2O_3 \cdot 5H_2O$ في لتر ماء مقطرا . ويمايز بمحلول يودات كما سبق ذكره في تقدير
الأوكسجين الذائب ١ مل من هذا المحلول تكافئ ٠,٤٠ مجم S^{2-} .

هـ - محلول النشا يذاب ١ جم نشا ذائب في ١٠٠ مل ماء مقطرا ، ويشرح إذا لزم الأمر .
و - حمض هيدروكلوريك ١ مولر .

ل - محلول كبريتيد صوديوم قياسي : حوالي ١ جم $Na_2 S \cdot 9H_2O$ تضاف إلى حوالي
٨٠٠ مل ماء خالي الأوكسجين ويكمل إلى لتر وهذا المحلول غير ثابت فلا يخزن .

الماء خالي الأوكسجين يحضر بضغط غاز خامل (كالنيتروجين) في ماء مقطر لمدة ساعة
على الأقل .

وبمايز محلول كبريتيد الصوديوم باستخدام دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل به حوالي ٨٠
مل ماء مقطرا ثم يضاف إليها ١٠ مل حمض هيدروكلوريك ١ مولر ، ثم ١٠,٠ مل
محلول يود تركيز ٠,٠٢٥ مولر ، ويخلط . تملأ سحاحة سعة ١٠ مل بمحلول ثيوكبريتات
الصوديوم تركيز ٠,٠٢٥٠ مولر ، وينقط منها على المخلوط بالدورق المخروطي حتى يصير
لونه أصفر باهتا ، فيضاف بضع نقط من دليل النشا ويستمر التنقيط حتى يختفي اللون
الأزرق . سجل حجم الثيوكبريتات المستعمل في التنقيط (ح) . حضر دورقا آخر به الماء
المقطر وحمض الهيدروكلوريك ومحلول اليود وبعد الخلط أضف ١٠,٠ مل محلول
كبريتيد قياسي (سابق التحضير) . اخلط وسد الدورق واتركه دقيقتين ، ثم نقط باقي
اليود بالثيوكبريتات كما سبق وسجل حجم الثيوكبريتات (ح) ، واحسب تركيز محلول
الكبريتيد القياسي من المعادلة :

$$\text{مجم } S^{2-} \text{ لكل مل} = \frac{2C - 1C}{1.40} \times 0.40$$

حضر محلولاً مخففاً للعمل بأخذ ١٠,٠ مل محلول كبريتيد قياسي وتخفيفه في دورق معياري ٥٠٠ مل إلى العلامة بالماء خالي الأوكسجين ، ثم املاً زجاجة عينات بسدادة بهذا المحلول المخفف وشمعها متفادياً حسب أي فقاعات هواء . اطرد مركزياً ١٥ دقيقة على ٢٥٠٠ لفة في الدقيقة ، املاً ثلاث دورق معيارية سعة كل منها ١٠٠ مل بالماء خالي الأوكسجين إلى العلامة ، ثم اسحب من كل منها ٥,٠ ، ١٠,٠ ، ٢٥,٠ مل بالترتيب وحل محلها بنفس الكميات من المحلول المخفف للكبريتيد وأعد سد الدورق واخلطها .

التقدير :

اطرد مركزياً العينات في زجاجاتها لمدة ١٥ دقيقة على ٢٥٠٠ لفة / دقيقة . إذا كان تركيز الكبريتيد أقل من ٢٥٠ ميكروجرام / لتر فانقل ١٠٠ مل من العينة المطرودة مركزياً إلى دورق معياري سعة ١٠٠ مل وسده مباشرة ، أما إذا كان التركيز أعلى فيخفف العينة بماء خالي الأوكسجين بنفس طريقة تخفيف المحاليل القياسية أي يملأ الدورق بالماء ثم يسحب منه حجم معين ويستبدل بالعينة (بدل المحلول القياسي) .

يضاف إلى كل دورق من دورق العينات والمحاليل القياسية ١ مل من دليل كبريتيد الفينيلين دي أمين ويغطى بسرعة ويخلط ، وبعد ٥ دقائق يضاف ١ مل من دليل كبريتات حديدك الأمونيوم ويخلط ، وبعد ١٥ دقيقة يقاس الامتصاص الضوئي على ٦٧٠ نانومتر ، وبعد منحى قياسي لمحاليل كبريتيد لحساب تركيز العينات منه .

وتتلوث المياه بالكبريتات الناتجة من الصرف الصناعي ، ويتم تقدير الكبريتات بترسيبها في صورة كبريتات باريوم ، فيضاف ١ سم^٣ من حمض هيدروكلوريك إلى ١٠٠ سم^٣ من عينة الماء ، وتسخن حتى الغليان ، يضاف محلول كلوريد باريوم (١٠ جم / ٩٠ سم^٣ ماء) نقطة نقطة حتى يتوقف تكوين الراسب ، رشح بعد أن يبرد على ورق ترشيح خالي الرماد ، انقل ورق الترشيح إلى جفنة موزونة ، احرق على ٨٠٠ م لمدة نصف ساعة ، برد الجفنة وأعد وزنها لحساب وزن كبريتات الباريوم ، احسب تركيز الكبريتات

$$\text{(مجم / لتر)} = \frac{\text{وزن كبريتات الباريوم جم} \times 41.5}{\text{حجم العينة}}$$

ثانيا : الهوائيم النباتية

ترتبط صبغات التمثيل الضوئي Determination of Photosynthetic Pigments : خاصة كلوروفيل (أ) بمحصول البلاكتون النباتي في الماء ، وعليه فيمكن تقدير الأخير لو قدر الكلوروفيل (أ) ، خاصة وأن تقدير الكلوروفيل أسرع من العد الفردي لخلايا البلاكتون النباتي . فوزن البلاكتون النباتي في وحدة الحجم أو في عينة ما دليل جيد للإنتاجية الأولية وبالتالي لإنتاج السمك المتحصل عليه في المزارع السمكية والبحيرات الطبيعية . كما أن البلاكتون النباتي كغذاء أساسي للمحار المرشح للغذاء Fitter - Feeding Molluscs وعليه فمعدل نمو هذه المحار يرتبط بمستوى الكلوروفيل في الماء . كما يرتبط تركيز الكلوروفيل بمستوى الفوسفور والنيتروجين والغنى الغذائي للماء ، كما يرتبط عكسيا مع شفافية الماء . Water Transparency .

وأهم صبغات البناء الضوئي في النباتات الخضراء بما فيها الطحالب هي / كلوروفيل (أ ، ب ، ج) إلا أن كلوروفيل (أ) أهمها وظيفيا وكما إذ يصل تركيزها في البلاكتون النباتي حوالي ٥ أضعاف كلوروفيل (ب) .

ولتقدير الكلوروفيل يؤخذ ٥,٥ لتر من ماء الشواطئ ، أو الماء الغني غذائيا ، أو حتى ٥ لتر من الماء الأقل غذاء البعيد عن الشاطئ ويرشح على شبكة نيلون سعة ثقبها ٣٠٠ ميكرومتر لإزالة البلاكتون الحيواني الكبير ، ثم تحفظ العينة في أواني بولي ثين في مكان بارد مظلم حتى ٨ ساعات مع ٢ - ٣ نقط من معلق كربونات ماغنسيوم ١٠ جم / لتر .

الكيمائيات :

أ - أسيتون ٩٠٪ : بماصة انقل ١٠٠ مل ماء مقطرا إلى دورق معياري ، وأكمل إلى لتر بأسيتون نقي ، واحفظه في إناء زجاجي معتم .

ب - معلق كربونات ماغنسيوم : أضف ١ جم كربونات ماغنسيوم نقية ناعمة إلى ١٠٠ مل ماء مقطرا ورج بشدة قبل الاستخدام .

ج - حمض هيدروكلوريك ١,٢ مولر تقريبا : خفف ١٠ مل حمض مركزا إلى ١٠٠ مل بالماء المقطر .

التقدير :

رج إناء العينة جيدا ، ورشح حجما معلوما من العينة خلال ورق ترشيح غشائي قطره ٤,٥ سم (مثل Millepore HA) ، أو ورق ترشيح ألياف زجاج (Whatman GF/ C) ،

وأضف ١ مل معلق كربونات ماغنسيوم (إذا لم يكن قد أضيف من قبل أثناء تحضير العينة) إلى العينة عند ترشيحها . وإذا استخدم ورق GF/C في الترشيح فيطحن ويغسل بمليمترات قليلة من الأسيتون ٩٠٪ وكذا مطحنة الأنسجة ، وينقل الأسيتون إلى أنبوبة طرد مركزي ١٥ مل . أما إذا استخدم الورق الغشائي فينقل كاملا لأنبوبة الطرد المركزي المحتوية ١٥ مل أسيتون ٩٠٪ فيذوب الغشاء كاملا . ضع أنبوبة الطرد المركزي في ثلاجة مظلمة تماما لمدة ٢٠ ساعة تقريبا لاستخلاص الصبغات . انقلها إلى حرارة الغرفة في الظلام ، وأكمل الحجم للمستخلص إلى ١٠,٠ مل بالأسيتون ٩٠٪ واطرد مركزيا ٥-١٠ دقائق . انقل الطبقة العليا الراققة إلى خلية سيكتروفوتومتر وقس امتصاص الضوء دون تأخير على ٦٦٥ ، ٧٥٠ نانومتر باستخدام أسيتون ٩٠٪ كعينة خاوية (القراءة الأخيرة للتصحيح للمركبات الملونة الأخرى والمكارة غير العضوية التي قد توجد ، إذ أن الكلوروفيل وصبغات الفيو Phaeo - Pigments لا تمتص تقريبا ضوء على ٧٥٠ نانومتر ، وصبغات الفيو ناخ هضم البلاكتون الحيواني للبلاكتون النباتي ، وتداخل صبغات الفيو مع تقدير صبغات الكلوروفيل في البلاكتون النباتي الحي ، بينما يهدم الكلوروفيل إلى كلوروفيليد Chloro-phyllide في البلاكتون النباتي الميت إلا أن هذا الكلوروفيليد لا يمكن تمييزه من الكلوروفيل النشط بطرق سيكتروفوتومترية ، بينما صبغات الفيو تقدر منفصلة بقياس التغيير الحادث في امتصاص الضوء قبل وبعد التحميض لمستخلص الصبغة ، إذ يحول الحامض الكلوروفيل إلى فيوفيتين Phaeophytin بإزالة الماغنسيوم من جزيء الكلوروفيل) . ولتقدير الفيوفيتين أضف نقطتين من حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى خلية الجهاز ، واخلط بقلب الخلية عدة مرات بتغطية فوهة الخلية بورق ألومنيوم ، واركها في الظلام ١٠ دقائق وأعد قياس امتصاص الضوء على ٧٥٠ ، ٦٦٥ نانومتر .

الحساب :

اطرح كل قراءة على ٧٥٠ نانومتر من القراءة على ٦٦٥ نانومتر قبل وبعد التحميض لتعطي قيم الامتصاص الصحيحة .

تركيز كلوروفيل (أ) بالميكروجرام / لتر = ٢٦,٧ (الامتصاص المصحح قبل التحميض - الامتصاص المصحح بعد التحميض) ×

حجم مستخلص الأسيتون النهائي بالمليتر

حجم عينة الماء المرشحة باللتر × طول ممر الضوء في خلية الجهاز بالستيمتر

تركيز صبغات الفيو (فيوفيتين) بالميكروجرام / لتر = ٢٦,٧ [(١,٧ × الامتصاص

المصحح بعد التحميض) - الامتصاص المصحح قبل التحميض] ×

حجم مستخلص الأسيتون بالمليتر

حجم عينة الماء المرشحة باللتر × طول ممر الضوء في خلية الجهاز بالستيمتر

ولقياس كلوروفيل (أ، ب، ج) تجرى نفس الخطوات بدون تصحيح لصبغات الفيو ،
ويقرأ الامتصاص للمستخلص على ٦٣٠، ٦٤٧، ٦٦٤ ، ٧٥٠ نانومتر وتطرح الأخيرة من
القراءات الثلاثة الأولى فيكون تركيز كلوروفيل (أ) بالميكروجرام / لتر = ١١,٨٥ (القراءة
المصححة على ٦٦٤ نانومتر) - ١,٤٥ (القراءة المصححة على ٦٤٧ نانومتر) - ٠,٠٨
(القراءة المصححة على ٦٣٠ نانومتر) ×

حجم مستخلص الأسيتون بالمليتر

حجم عينة الماء المرشحة بالتر × طول ممر الضوء في خلية الجهاز بالسنتيمتر

وتركيز كلوروفيل (ب) ميكروجرام / لتر = ٢١,٠٣٠ (القراءة المصححة على ٦٤٧
نانومتر) - ٥,٤٣ (القراءة المصححة على ٦٦٤ نانومتر) - ٢,٦٦ (القراءة المصححة
على ٦٣٠ نانومتر) ×

حجم مستخلص الأسيتون بالمليتر

حجم عينة الماء بالتر × طول ممر الضوء في خلية الجهاز بالسنتيمتر

وتركيز كلوروفيل (ج) ميكروجرام / لتر = ٢٤,٥٢ (القراءة المصححة على ٦٣٠
نانومتر) - ١,٦٧ (القراءة المصححة على ٦٦٤ نانومتر) - ٧,٦٠ (القراءة المصححة
على ٦٤٧ نانومتر) ×

حجم مستخلص الأسيتون بالمليتر

حجم عينة الماء بالتر × طول ممر الضوء في خلية الجهاز بالسنتيمتر

ثالثاً : تحليل التربة

الغرض منه تقدير الكاتيونات والأيونات الذائبة في المحلول الأرضي كما يقدر الكاتيونات التبادلية على معقد الطين وأهمها (الكالسيوم - المغنسيوم - الصوديوم - البوتاسيوم) . كما أنه يجب قياس درجة تركيز أو نشاط أيون الأيدروجين ، ويجرى التحليل أو التقدير الكيميائي على المستخلص المائي أو مستخلص عجينة التربة المشبعة .

طريقة عمل المستخلص المائي :

- تؤخذ وزنة في حدود : ٥٠ جم تربة جافة تماماً .
- يضاف إليها ٢٥٠ سم^٣ ماء مقطراً والرج لمدة ٣٠ دقيقة مع التسخين خفيفاً وتترك فترة .

- يرشح من خلال ورقة ترشيح ، وهو في هذه الحالة يحتوي على العناصر الذائبة ، ونسبة التربة إلى الماء ١ : ٥ .

أهم ما يجب قياسه :

- تقدير المادة العضوية .
- تقدير الكالسيوم المتبادل .
- تقدير الكالسيوم الذائب .
- تقدير الكالسيوم والمغنسيوم الذائبين .
- تقدير الصوديوم والبوتاسيوم لونيا .
- تقدير الكلوريد .
- تقدير الكربونات والبيكربونات .
- تقدير الكبريتات .
- النسبة المئوية للأملاح الذائبة .

تقدير المادة العضوية في الأرض :

الفكرة :

أكسدة كمية بسيطة من الأرض بواسطة كمية معلومة الحجم والعيارية من محلول فوق كرومات البوتاسيوم بعد الأكسدة بواسطة محلول كبريتات الحديدوز والأمونيوم .

طريقة العمل :

١ - يوزن حوالي ٢ جم أرض وتوضع في دورق مخروطي سعة ٢٥٠ سم^٣ .

٢ - يضاف ١٠ سم^٣ من محلول فوق كرومات البوتاسيوم العياري ثم يضاف ٣٠ سم^٣ من حامض كبريتيك مركز نقي ويرج لمدة دقيقة ، ويترك ٠,٥ ساعة فيحول حمض يدكس إلى فوق كرومات البوتاسيوم إلى حمض كروميك الذي بدوره يؤكسد المادة العضوية ويحولها إلى ك^٦ .

٣ - يضاف ٥ جم من كلوريد صوديوم ثم الرج (لإظهار نقطة التعادل) .

٤ - يضاف ١٠-٢٠ نقطة دليل داي فينيل أمين ، إذا لم يتكون اللون الأزرق يضاف ١ سم^٣ بالضبط فوق كرومات البوتاسيوم العياري حتى يزرق .

٥ - ينقط بمحلول كبريتات الحديدوز والأمونيوم العياري حتى يتحول إلى أخضر زاهي .

٦ - يلاحظ أن حوالي ٧٦٪ من المادة العضوية هي التي تم أكسدتها إلى ك^٦ .

$$\text{نسبة الكربون} = \frac{\text{مليماكافات المؤكسد} - \text{مليماكافات المختزل}}{\text{وزن العينة} \times ٠,٧٦٥} \times ٠,٠٠٣ \times ١٠٠$$

حيث مليماكافات المؤكسد = حجم المحلول × قوته

ومليماكافات المختزل = حجم كبريتات الحديدوز النشادرية × قوتها .

النسبة المثوية للمادة العضوية في الأرض = ٪ للكربون × ١,٧٢٤ . حيث ١,٧٢٤ = معامل تحويل الكربون لحساب المادة العضوية ، حيث إن نسبة الكربون للمادة العضوية ٥٨٪.

تقدير الكالسيوم المتبادل :

١ - يؤخذ ٥ جم تربة + ٢ جم كالك^٢ نقية + ١٠٠ سم^٣ كاكل^٢ (عياريته ١) بكأس .

٢ - يقلب المخلوط على فترات لمدة ٠,٥ ساعة ويوضع الكأس على حمام مائي لمدة ٠,٥ ساعة مع مراعاة التقليل من وقت لآخر وتركه ليلة في المعمل .

٣ - ينقل المخلوط في اليوم التالي إلى قمع غسيل بواسطة محلول ص كل عياري بحيث يستقبل الراشح في دورق معياري سعة ٥٠٠ سم^٣ .

٤ - يؤخذ ٢٥ سم^٣ من الدورق المعياري + ٥٠ سم^٣ ماء مقطراً + ٢٠ سم^٣ أكسالات أمونيوم ثم يضاف من ٢-٣ نقط من دليل الميثيل البرتقالي والتسخين على ٦٠-٧٠ م ثم ينقط بمحلول النشادر (١:١) حتى يتحول لون الدليل إلى البرتقالي الخفيف ثم يسخن دقيقتين أو ٣ دقائق حتى يرسب الراسب بالقاع PH ٦,٣ .

٥ - يترك الكأس لمدة ساعة على حمام مائي ثم يختبر لتمام الترسيب بوضع نقطة أكسالات .

٦ - ينقل محتويات الكأس إلى ورقة ترشيح مع غسيل الراسب في الكأس وعلى ورقة الترشيح بماء مقطر ساخن حتى تمام التخلص من الكلورين والأكسالات .

٧ - يضاف ٣٠ سم^٣ يد^٢ كب أء مخفف ساخن لإزالة راسب أكسالات الكالسيوم على ورقة الترشيح مع استقبال المذاب في الكأس السابق الترميب فيه ثم تغسل ورقة الترشيح بماء مقطر .

٨ - يسخن حتى ظهور أول فقاعة قبل الغليان ثم المعادلة بمحلول برمنجنات معلوم العيارية حتى يتحول اللون إلى وردي خفيف .

٩ - توضع ورقة الترشيح في الكأس مع الغسيل بقليل من الماء حتى يزول اللون الوردي .

١٠ - استمر في التنقيط بمحلول برمنجنات على الكأس حتى اللون الوردي الضعيفة .

١١ - من حجم البرمنجنات المستعملة يمكن حساب كمية الكالسيوم على أساس :
١ سم^٣ من برمنجنات البوتاسيوم العيارية = ٠.٢ جم كالسيوم .

تقدير الكالسيوم الذائب :

١ - يؤخذ ٥ سم^٣ من المحلول في جفنة .

٢ - يخفف المحلول بحوالي ١٠ سم^٣ ماء مقطرًا .

٣ - يضاف ١.٥ سم^٣ من ص أ يد أو ن يدء أ يد والدليل الميروكسيد .

٤ - تجرى المعادلة بالتنقيط بواسطة محلول الفرسين EDTAL حتى اللون البنفسجي .

(١) مقدار الكالسيوم ملليمكافئ / لتر = حجم الفرسين × قوته × عامله × ١٠٠٠

مقدار الكالسيوم ملليمكافئ في ١٠٠ جم تربة = حجم الفرسين × قوته × عامله × $\frac{٢٥٠}{١٠٠} \times \frac{١٠٠}{٥٠}$

تقدير الكالسيوم والمغنسيوم الذائبين :

يلزم وجود دليل Eriochrom Black T ويحضر بإذابة ٥ جم من الدليل + ٤.٥ جم هيدروكسيل أمين هيدرو كلوريد في ١٠٠ سم^٣ كحول إيثايل ٩٥٪ مع وجود محلول منظم من ٦٧.٥ كلوريد أمونيوم ذائب في ٥٧٠ جم أمونيوم هيدروكسيد مع معايرته بالفرسين .

الطريقة :

٥ سم^٣ من المحلول المراد قياسه + ١٠ سم^٣ ماء مقطر + ٥ سم^٣ محلولاً منظماً + ٤ نقط من الدليل والتنقيط بالفرسين حتى انتهاء التفاعل وهو اللون الأزرق .

الحساب :

كا + مع = حجم الفرسين × قوته × عامله × $\frac{١٠٠٠}{٥}$ (٢)

كا + مع في ١٠٠ جم تربة = الفرسين × قوته × عامله × $\frac{٢٥٠}{٥} \times \frac{١٠٠}{٥}$

ويمكن حساب كمية الماغنسيوم بطرح (١) من (٢) .

تقدير الصوديوم والبوتاسيوم لونيا :

المحاليل اللازمة :

- ١ - خللات أمونيوم ١ ع .
 - ٢ - أ - كلوريد صوديوم ٠٤ ع في حالة تقدير الصوديوم .
ب - كلوريد بوتاسيوم ٠٢ ع في حالة تقدير البوتاسيوم .
 - ٣ - كلوريد صوديوم أو بوتاسيوم في محلول عياري من خللات الأمونيوم .
 - ٤ - كلوريد الليثيوم ٠٥ ع .
- يحضر محاليل قياسية ومتدرجة التركيز من محلول ١٢ & ٤ أو ٢ب & ٤ تحتوي على نفس التركيز من كلوريد الليثيوم وأفضل تركيز منه هو من ٥-١٠ ملليمكافى .
- طريقة العمل :

- ١ - يؤخذ حجم من المحلول بحيث يحتوي على ٠,٢ ملليمكافى صوديوم أو ١ .
ملليمكافى بوتاسيوم ويوضع في دورق معياري سعته ٥٠سم^٣ .
 - ٢ - يضاف إليها مقدار من محلول الليثيوم بحيث يعطى عند التخفيف إلى ٥٠سم^٣ تركيزاً يساوي بالضبط ما يوجد بالمحلول القياسي من ص كل أو بوكل .
 - ٣ - يخفف بالماء المقطر إلى ٥٠ سم^٣ ويقدر تركيز الصوديوم أو البوتاسيوم باستخدام جهاز الكالريمتر والمنحنى المرسوم .
- $$\text{ملليمكافى ص / لتر محلول} = \frac{\text{ملليمكافى الصوديوم / لتر المقدر من المنحنى}}{\text{حجم العينة المأخوذ}} \times ٥٠$$
- $$\text{ملليمكافى بو / لتر محلول} = \frac{\text{ملليمكافى بو من المنحنى}}{\text{حجم العينة}} \times ٥٠$$
- تقدير الكلوريد :

- ١ - يؤخذ ١٠ سم^٣ من المستخلص بالضبط في جفنة ويخفف بحوالي ١٠ سم^٣ ماء مقطراً ويضاف من ٢-٣ نقطة كرومات البوتاسيوم .
- ٢ - ينقط المحلول بواسطة نترات الفضة ببطء مع التقليب المستمر حتى لون أحمر جلدي لا يدوب بالتقليب .

$$\text{كلوريد التربة} = \text{حجم نترات الفضة} \times \text{ع} \times \frac{٣٥٥}{١٠٠٠} \times \frac{٢٥٠}{١٠} \times \frac{١٠٠}{٥٠} \text{ (وزن الأرض)}$$

تقدير الكبرونات والبيكربونات :

- ١ - يؤخذ بالماء ٢٥ سم^٣ من المستخلص + ٤٠ سم^٣ ماء مقطراً + ١٠ نقط من دليل فينولفيثالين في دورق .
- ٢ - تملأ السحاحة بحمض يدكل معلوم العيارية وينقط منها على الدورق حتى إن نقطة

واحدة منه تزيل اللون الأحمر للفينولفيثالين .

٣ - يصرف الحجم المستهلك من الحمض ثم يضاف ٢-٣ نقطة من دليل الميثيل البرتقالي إلى الدورق ثم المعادلة بالحمض مرة أخرى حتى ظهور اللون الأحمر مرة أخرى .

حجم الحامض المستهلك مع الفينولفيثالين أ وعيارته ٠,١ .

حجم الحامض المستهلك مع الميثيل البرتقالي ب وعيارته ٠,١ .

$$\% \text{ ص ك أم بالتربة} = \text{ح الحمض أ} \times \text{ع} \times ٢ \times \frac{٥٣}{١٠٠٠} \times \frac{٢٥٠}{٢٥} \times \frac{١٠٠}{٥٠}$$

$$\% \text{ ص يدك أم بالتربة} = \text{ح الحمض ب} \times \text{ع} \times ٢ \times \frac{٨٤}{١٠٠٠} \times \frac{٢٥٠}{٢٥} \times \frac{١٠٠}{٥٠}$$

تقدير الكبريتات :

ترسيب الكبريتات بواسطة باريوم كلوريد ثم يحرق الراسب ووزن وتحسب فيه كمية

الكبريتات .

$$١ \text{ جم من الراسب يحتوي على } \frac{٩٦,٠٦}{٢٣٣,٤٢} = ٤١,٥ \text{ , جم كبريتات فقط .}$$

طريقة العمل :

١ - يؤخذ ٢٥ سم^٣ من المستخلص ويخفف بحوالي ٤٠ سم^٣ ماء مقطرًا ثم يضاف قليل من حمض يدكل مخفف ٣ سم^٣ ثم يسخن لقرب الغليان .

٢ - يضاف للمحلول الساخن ٢٥ سم^٣ من محلول باكل ٢ ٥٪ الساخن نقطة نقطة بالتقليب باستمرار .

٣ - يغطى الكأس ويوضع على حمام مائي ويترك ساكنًا لمدة ساعتين حتى يتكون الراسب تمامًا في القاع .

٤ - ينقل الراسب من الكأس على ورقة ترشيح عديمة الرماد مع مراعاة غسيل الراسب في الكأس وعلى ورقة الترشيح بماء مقطر ساخن حتى يخلو الراسب من الكلوريد .

٥ - جفف ورقة الترشيح وما عليها من راسب ثم احرقها في بوتقة ثابتة الوزن مراعيًا أن ترتفع الحرارة بالتدريج حتى بدء الاحمرار .

٦ - برد البوتقة في مجفف ثم الوزن وتكرر هذه العملية حتى ثبات الوزن .

٧ - من وزن راسب كبريتات الباريوم احسب وزن الكبريتات .

الحساب :

$$\% \text{ للكبريتات على صورة ص ك ب} = \text{وزن الراسب} \times ٤١,٥ \times \frac{١٤٢,٠٦}{٩٢,٠٦} \times \frac{٢٥٠}{٢٥} \times \frac{١٠٠}{٥٠}$$

تقدير النسبة المتبقية للأملاح الذائبة الكلية في الأرض :

١ - يؤخذ ٢٥ سم^٣ من المترشح الرائق وتوضع في جفنة معلومة الوزن ثم تبخر على

حمام مائي حتى تمام الجفاف .

٢ - تجفف الجفنة بما فيها في فرن كهربائي على درجة ١٠٥ م وتترك ليلة ثم يكرر التجفيف والتبريد والوزن حتى ثبوت الوزن .

٣ - تحسب نسبة الأملاح في العينة ومنها يمكن حساب النسبة في الأرض .

$$\frac{\text{وزن الأملاح الذائبة بالعينة}}{\text{وزن الأرض}} = \text{وزن العينة بعد ثبات وزنها} \times \frac{250}{100}$$

ويمكن الرجوع لما يلي من مراجع للزيادة :

- كاظم مشجوت عواد (١٩٨٦) مبادئ كيمياء التربة - جامعة الموصل .
- محمود إبراهيم فهمي (وآخرون) : تجارب عملية في أساسيات علم الأرض - دار المعارف بمصر (١٩٦٥) .

- نور طاهر الطيب ، بشير محمود جرار (١٩٨٨) : قياس التلوث البيئي - دار المريخ للنشر - الرياض .

- Boyd , C.E. (1981) Water Quality in Warmwater Fish Ponds Auburn Univ . , Agric - Exper Station - Alabama .

- Carlberg , S. (1967) FAO Fisheries Technical Paper No . 137 .

- Kraay , G.W. Et al (1992) J. Phycol . , 28 : 708 .

- Laevastu , T . (1965) FAO Manuals in Fisheries Science , No .1, Fascicule 1 & 9 , FAO , Rome .

- Lima dos Santos , C.A.M. et al . (1981) FAO Fish . Tech . Pap . No . 210 .

- Rangana, S. (1979) Manual of analysis of fruit and vegetable products . Tata Mc . Graw - Hil , New Delhi .

- Stirling , H.P. (1985) Chemical and Biological Methods of Water analysis For Aquaculturalists. Institute of Aquaculture, Univ of Stirling, Scotland .

- West, T.S. & Nurnberg , H.W. The Late (1988) The Determination of trace metals in natural waters. Blackwell Scientific Publications , Oxford .

- Woyewode ,A.D. et al . (1986) Can . Tech Rep. Fish . and Aquatic Sci. No . 1448 .