

## الطرق الشائعة لتحليل المياه

### (٩,١) طرق التحليل

من الواضح أنه يجب تحليل عينات مصدر الماء قبل التخطيط باستخدامها للري أو الشرب الآدمي أو الحيواني أو أي استخدام آخر. ويتبع في تحليل عينات الماء أجهزة متخصصة بعضها يسهل حمله واستخدامه في التحليل في مكان أخذ العينات مثل قياس درجة الحرارة والأكسجين الذائب والعكارة والتوصيل الكهربائي.

وفي المعمل يمكن استخدام أجهزة ذات تقنيات حديثة مثل جهاز القياس باللهب (Flame-photometer)، وجهاز الامتصاص الذري (Atomic absorption spectrophotometer) أو أجهزة القياس بالجهد والتي تستخدم إلكترونيات نوعية للأيونات (Specific ion electrodes) وجهاز الكروماتوجراف الغازي (Gas-mass spectrometry chromatograph) لتحليل المركبات العضوية.

ونتيجة لهذا التطور في أجهزة التحليل فإنه يمكن إجراء عدد كبير من التحليلات بسرعة وبدقة عالية. وسوف يكون التركيز في هذا الفصل على الطرق العملية الشائعة لقياس مكونات الماء المختلفة والتي يمكن قياسها بأبسط الأجهزة وبأقل

التكاليف مع توضيح الأساس العلمي لطرق القياس المختلفة بقدر الإمكان. وتنحصر التحليلات المختلفة التي يمكن إجراؤها على المياه فيما يلي:

١- تحليلات فيزيائية.

٢- تحليلات كيميائية.

٣- تحليلات حيوية.

والتقديرات العملية المختلفة التي يمكن إجراؤها على المياه، يمكن استخدامها في تقويم المياه للاستخدامات المختلفة حسب المعايير الموصى بها لكل استخدام.

#### (٩,٢) الخواص الفيزيائية للماء

(٩,٢,١) الملوحة

(٩,٢,١,١) التوصيل الكهربائي Electrical conductivity

يختلف نوع وتركيز الأملاح في الماء على حسب مصدر الماء (الأمطار، المياه الجوفية... وغيرها). وتعتبر مياه الأمطار هي أقل مصادر المياه من حيث احتوائها على الأملاح، يليها مياه الأنهار ثم المياه الجوفية. وتختلف طريقة الحكم على مدى صلاحية الماء تبعاً للغرض المستخدمة من أجله، مثل الاستخدام الآدمي للشرب أو الاستخدام الصناعي، أو للري... وغيرها.

وتوجد عدة طرق يمكن بها تقدير التركيز الكلي للأملاح الذائبة في الماء وأهم هذه الطرق طريقة قياس التوصيل الكهربائي. وتعتبر من أفضل طرق قياس الملوحة لدقتها وسرعتها بالإضافة إلى أنها غير مكلفة ولا تغير أو تستهلك أي جزء من العينة. ويستخدم في قياس التوصيل الكهربائي أجهزة تسمى أجهزة قياس درجة التوصيل الكهربائي (Electrical Conductance-meters) (الصورة ٩,١).



الصورة (٩، ١). جهاز قياس التوصيل الكهربائي سيبيكترولوفوتومتر EC-meter الموجود بمختبرات قسم علوم التربة.

### طريقة عمل الجهاز

ويتم قياس درجة التوصيل الكهربائي للماء حسب الخطوات التالية :

- ١- يوصل الجهاز بتيار كهربائي مناسب ذات شدة ثابتة.
- ٢- يضبط الجهاز باستخدام محلول قياسي من كلوريد الصوديوم.
- ٣- تملأ خلية التوصيل بالمحلول المراد قياسه بحيث يغمر تماماً، وتسجل درجة حرارة المحلول المقاس.
- ٤- تحسب درجة التوصيل الكهربائي (EC) للمحلول المراد قياسه معدلة على درجة حرارة ٢٥°م.

٥- عند الانتهاء من التقدير تغسل الخلية بالماء المقطر جيداً مع غمس القطبين في ماء مقطر.

ويقدر التوصيل الكهربى بوحدة الملليموز (millimohs) أو الميكروموز (micromohs). وقد استبدلت هذه الوحدة بالوحدة القياسية العالمية SI Units حيث إن:

$$1 \text{ millimohs} / \text{cm} = 1 \text{ dSm}^{-1}$$

ويمكن تحويل رقم التوصيل بالمليموز / سم (ديسيمنز / م) إلى ملليمكافئ / لتر وذلك بضرب هذا الرقم في ١٠ والرقم الناتج تقريبي ولكنه يعطي تقديراً مناسباً لتركيز الأملاح الذائبة بالملليمكافئ / لتر. كما يمكن تحويل رقم التوصيل بالمليموز / سم إلى جرام / لتر بضرب هذا الرقم في ٠.٦٤. وهذه العلاقة غير ثابتة تتغير حسب نوع الأملاح وهي علاقة خطية بالنسبة لدرجات الـ EC المنخفضة (٠.١ إلى ٥ ديسيمنز / م) وبارتفاع قيمة الـ EC عن هذا الرقم يميل الخط للانحناء.

(١, ٢, ٩) تعيين ثابت الخلية Kc لجهاز التوصيل الكهربى

بتطبيق المعادلة التالية:

$$Kc = \left( \frac{1412}{C_{KCl}} \right) \times [(1+0.019)(t-25)] \quad (٩, ١)$$

حيث:

$C_{KCl}$  = التوصيل الكهربى ميكروموز / سم

$Kc$  = ثابت الخلية ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$t$  = درجة حرارة المحلول

المحلول القياسي:

٠.٠١ مولر من ملح KCl.

$L =$  التوصيل النوعي المعروف للمحلول القياسي ، ويساوي ١٤١١٨ ميكروموز / سم عند ٢٥°م.

(٣, ١, ٢, ٩) العوامل التي تسبب تغير ثابت الخلية (K)

- ١- تراكم بعض الرواسب على سطح القطبين مما يقلل من المساحة الفعالة.
- ٢- قد يحدث إزاحة في وضع الألكترود عندما تصدم الخلية بعائق صلب من العينة ويمكن تصحيح القراءة بالمعادلة.

$$R_{25} = R_T (1 + 0.02\Delta T) \dots\dots\dots (٢, ٩)$$

حيث

$$R_{25} = EC \text{ عند } ٢٥^\circ \text{ م.}$$

$$R_T = \text{المقاومة النوعية المقاسة على درجة حرارة أعلى أو أقل من } ٢٥^\circ \text{ م.}$$

$$\Delta T = \text{الفرق بين درجة الحرارة } ٢٥^\circ \text{ م ودرجة حرارة المحلول.}$$

أ) تقدير المواد الصلبة الذائبة (TDS) Total Dissolved Solid

يحتوي الماء على مواد صلبة تكون ذائبة أو معلقة. وتعتبر المواد الصلبة ذائبة بمرورها خلال فلتر من الفيبيرجلاس سعة مسامه ٠,١ ميكرومتر. والطريقة المعتمدة لتقدير المواد الصلبة الذائبة فيكون عن طريق التجفيف الذي يمر من عينة معلومة الحجم خلال فلتر سعة مسامه ٠,١ ميكرومتر في وعاء معلوم الوزن عند درجة حرارة ١٨٠°م.

ولإجراء هذا الاختبار، تؤخذ عينة من الماء المطلوب تعيين الـ (TDS) له ويتم معادلتها باستخدام محلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك HCl أو هيدروكسيد الأمونيوم NH<sub>4</sub>OH بالجرام أو المليلجرام في اللتر. وتعتبر هذه الطريقة تقريبية حيث إن بعض المواد العضوية يمكن أن تذوب في الماء بدون أن ينتج عنها أيونات مثل السكر الذائب ولا يمكن تقديره بهذه الطريقة.

## (٩,٢,٢) تقدير اللون Color

يعتبر اللون مدلولاً لطبيعة المياه، والمياه بصفة عامة يمكنها اكتساب أي لون. ويعبر مدلول لون المياه باللون البني عن زيادة نسبة المواد الدبالية. بينما اللون البني المخضر يعبر عن زيادة نسبة المواد الدبالية والطحالب، بالإضافة إلى وجود نسبة من بقايا النباتات في حين يعبر اللون الأخضر للمياه عن زيادة نسبة الطحالب. كما يعبر اللون الأحمر عن زيادة نسبة بعض الأملاح وقد يرجع أيضاً إلى وجود أنواع خاصة من البكتيريا. ويدل أيضاً لون المياه المائل إلى الزرقة إلى وجود الطحالب الزرقاء. ويمكن تقدير لون الماء باستخدام مقياس ضوئي (Photo-meter) (الصورة ٩,٢) معايير على أساس وحدات لونية تعتمد على محلول قياسي يكون فيه كل وحدة لون تساوي ١ ملجم / لتر بلاتين على صورة أيون كلوروبلاتينات (Maiti, 2004). وهناك نوعان من طرق تقدير لون الماء، تقدير حقيقي وفيه يتم ترشيح عينة الماء باستخدام فلتر غشائي (Filter membrane). وتقدير ظاهري وفيه لا يتم ترشيح عينة الماء باستخدام الفلتر الغشائي، كما تستخدم الكواشف في تقدير لون الماء.



الصورة (٩,٢). جهاز الفوتومتر لتقدير لون الماء الموجود بمختبرات قسم علوم التربة.

## الكواشف

- ١- ماء منزوع الأيونات Deionized water.
- ٢- محلول قياس من بوتاسيوم كلورو بلاتينات ( $K_2PtCl_6$ ) ٥٠٠ ملجم/لتر Pt. وذلك بإذابة ١.٢٤٦ جم من البوتاسيوم كلورو بلاتينات، ١ حم كلوريد كوبالت ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) في ماء مقطر ويضاف إليها ١٠٠ ملليلتر حمض هيدروكلوريك مركز ويكمل المحلول إلى اللتر وهذا المحلول القياسي يحتوي على ٥٠٠ وحدة لون (HZ).  
طريقة العمل

- ١- عمل منحنى قياسي للألوان في أنابيب نسلسر سعة ٥٠ مل بإضافة ٠.٥ ، ١ ، ١.٥ ، ٢ ، ٢.٥ ، ٣ ، ٣.٥ ، ٤ ، ٤.٥ ، ٥ ، ٦ ، ٧ مل من المحلول القياسي ويكمل إلى العلامة بالماء المقطر وهذه المحاليل تعطي ٥ ، ١٠ ، ١٥ ، ٢٠ ، ٢٥ ، ٣٠ ، ٣٥ ، ٤٠ ، ٤٥ ، ٥٠ ، ٦٠ ، ٧٠ (HZ) وهذا المحلول يمكن الاحتفاظ به لعدة أشهر.
- ٢- يضبط الجهاز على طول موجه ٤٥٥ ملليمكرون.
- ٣- ترشح عينات الماء باستخدام ورق ترشيح ذو ثقوب صغيرة جداً (Very Fine)
- ٤- تؤخذ قراءة الجهاز لعينة ماء منزوعة الأيونات (الشاهد) مفلترة (في حالة تقدير اللون الحقيقي) أو غير مفلترة (في حالة تقدير اللون الظاهري) وهي Zero وحدة لون Pt/Co.

- ٥- توضع عينة الماء المراد تقدير لونها الحقيقي أو الظاهري ثم تؤخذ قراءة الجهاز يحدد لون العينة من المنحنى القياسي وفقاً للمعادلة:

$$Color\ Units\ (HZ) = \frac{A \times V}{B} \dots\dots\dots (٩,٣)$$

حيث:

A = تركيز لون العينة من المنحنى.

$B =$  حجم العينة.

$V =$  حجم أنبوبة نسلر

(٩, ٢, ٣) قياس المواد المشعة

التحلل الإشعاعي لعناصر عينة غير مستقرة ينتج إشعاعات المسماة بإشعاعات ألفا ( $\alpha$ ) وبيتا ( $\beta$ ) وجاما ( $\gamma$ ) والجسم البشري حساس جداً للتلف من إشعاعات ألفا وجاما. والتعرض التراكمي للإشعاعات يمكن أن يسبب بياض الدم وعيوب خلقية بالمواليد وتختلف عقلي والأورام السرطانية. إن استخدام الطاقة الذرية يزيد من فرض التعرض للتلوث الإشعاعي لكل من مصادر المياه السطحية والجوفية. يتلوث الماء بالنظائر المشعة وهي عناصر ذات ذرات تحتوي نواتها على العدد الواحد من البروتونات ولكنها تختلف بعدد النيوترونات. وذرات العناصر المشعة غير مستقرة حيث إنها تحتوي على كمية كبيرة من الطاقة. وهي تتجه نحو الاستقرار بفقد فائض الطاقة على هيئة إشعاعات خاصة تصدر من تفكك نواة النظير تلقائياً على نواة أصغر تحمل طاقة أقل. وهذا الفرق في الطاقة يصدر على هيئة جسيمات مشعة هي جسيمات ألفا ( $\alpha$ ) Alpha particles وبيتا ( $\beta$ ) Beta particles وجسيمات جاما ( $\gamma$ ) Gamma rays (Eaton et al., 2005). وتصدر جسيمات ألفا من نواة العناصر الثقيلة كاليورانيوم-٢٣٨ حسب المعادلة التالية:

يورانيوم ٢٣٨ ← ثوريوم ٢٣٤ + جسيمات ألفا.....(٩,٤)

وتنتقل جسيمات بيتا على هيئة أشعة عندما يتحول الكربون-١٤ المشع إلى نظيره الكربون-١٢. أما أشعة جاما هي عبارة عن موجات كهرومغناطيسية لا تحمل أي شحنة ولكنها ذات طاقة كبيرة تستطيع بها اختراق أنسجة الكائن الحي حتى أعماق كبيرة. وتصدر هذه الأشعة من بعض النظائر المشعة مثل سيزيوم-١٣٧ وكوبالت - ٦٠ (Eaton et al., 2005).

ويقاس التلوث بالمواد المشعة باستخدام أجهزة تبعاً للغرض ونوع الأشعة الملوثة المراد قياسها. ومن هذه الأجهزة عداد ألفا Alpha Counter وعداد بيتا Beta Counter وعداد جاما Gamma Counter.

كما يستخدم عداد جيجر Geiger Counter للكشف على وجود المواد المشعة ووحدات قياس التلوث بالمواد المشعة عديدة منها البكريل وهي إشعاعية المادة المشعة لكل ثانية. كما تستخدم أيضاً وحدة الكوري كوحدات مستخدمة لقياس شدة الإشعاع.

#### (٩, ٢, ٤) قياس الرائحة Odor

وهذا اختبار لا أهمية له من الناحية الصحية إلا أنه يفضل أن تكون المياه لا رائحة لها. وتقاس رائحة الماء بتحضير عينات من الماء تحت الاختبار مخففة عدة درجات ويحدد بواسطة حاسة الشم التخفيف الذي تنعدم عنده ظهور الرائحة وهذا ما يسمى Threshold odor value (Eaton et al., 2005).

#### (٩, ٢, ٥) تقدير رقم الأس الهيدروجيني (pH)

إن درجة حموضة أو قلوية الماء تقدر بمعرفة تركيز أيو الهيدروجين ( $H^+$ ) فالماء الحمضي يحتوي على تركيز أعلى من أيونات الهيدروجين عن أيونات الهيدروكسيل ( $OH^-$ )، بينما الماء القاعدي أو القلوي يحتوي على تركيز أعلى من أيونات الهيدروكسيل عن أيونات الهيدروجين. ولوصف هذه الظروف فيستخدم اصطلاح pH الذي اقترحه سورنسن Sorenson سنة ١٩٠٩م ويعرف كما يلي:

$$pH = -\log[H^+] = \log 1/[H^+] \dots\dots\dots (٩, ٥)$$

وفي هذه المعادلات فإن الحرف p يعبر عن اللوغاريتم السالب و  $[H^+]$  هو تركيز أيون الهيدروجين. والوحدة  $[H^+]$  تقاس بالنشاط Activity أو بالمول في اللتر moles/L والنشاط يعرف أيضاً بأنه التركيز الفعال، وهو الجزء الفعلي من تركيز أيون

الهيدروجين والذي يشترك في التفاعلات الكيميائية. وفي المحاليل المخففة، فالنشاط يساوي التركيز الفعلي.

وحيث إن ١ مول من الهيدروجين = ١ جم، فإن وحدة الجرام في اللتر تكون مقلوبة في حساب قيم الـ pH وقيم تركيز أيونات الهيدروجين عادة صغيرة جداً. ففي المحلول المتعادل، والذي يحتوي كميات متساوية من  $H^+$  و  $OH^-$ ، فتركيز أيون الهيدروجين قيمته  $1 \times 10^{-7}$  جرام في اللتر واستخدام هذه الأرقام الصغيرة يمثل مشكلة، ولذلك فيكون من الأنسب استخدام قيم الـ pH الذي يتراوح بين صفر و ١٤. وقيم الـ pH الأعلى تعني انخفاض تركيز أيونات الهيدروجين، أو بمعنى آخر الأقل حموضة، ومن ثم يكون تركيز الهيدروكسيل مرتفعاً. ويمكن توضيح ما سبق من

المثال:

مثال

إذا كان تركيز أيونات الهيدروجين في عينة ماء  $1 \times 10^{-6}$  فيكون رقم الـ pH لهذه العينة كما يلي:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log 10^{-6} \\ &= -(-6) = 6 \end{aligned}$$

ومن المعروف أن قانون فعل الكتلة ينص على أن حاصل تركيزي الهيدروجين و الهيدروكسيل دائماً ثابت. وهذا القانون يمكن كتابته كما يلي:

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

وبأخذ اللوغاريتم السالب لكلا الجانبين في المعادلة السابقة، فإن المعادلة تصبح كما يلي:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

حيث إن حاصل جمع الـ pH والـ pOH ثابت (١٤) فيكون هناك علاقة بين تركيزي أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل في المحلول وعلى ذلك يكون تقدير تركيز أحدهما بمعرفة تركيز الآخر.

## (١, ٢, ٥, ٩) طريقة قياس الـ pH باستخدام الجهاز

في هذه الطريقة تستخدم أقطاب لقياس تركيز أيون الهيدروجين في محلول التربة. وبالرغم من أنه يوجد عدد كبير من الأقطاب، إلا أنه يستخدم عادة ثلاثة فقط في قياس رقم الـ pH. فهناك القطب الزجاجي Glasses electrode، ويسمى هذا بالقطب الدليل Indicator electrode (نظراً لأن جهده يعتبر كدالة لتركيز الأيونات الذائبة) وقطب الكالوميل Calomel electrode، وهو يعرف بالقطب المرجع Reference electrode وقطب الزجاج المزوج Combination glass electrode وهو يجمع بين القطب الدليل والقطب المرجع في قطب واحد (الصورتان ٩.٣ - ٩.٤). وعند وضع القطب في المحلول يتولد فرق في الجهد بين قطبي الدليل والمرجع (أو القطب المزوج) وبين المحلول (Eaton et al., 2005). وتناسب الفرق فالجهد مع تركيز أيون الهيدروجين والذي يمكن تحويله إلى وحدات الـ pH.



الصورة (٩,٣). جهاز تقدير رقم الحموضة pH-meter .



الصورة (٩،٤). مجموعة أقطب قياس تركيز الهيدروجين.

وعندما تمر تيار كهربائي خلال القطبين والمحلول، يستطيع جهاز قياس رقم الـ pH قياس هذا التيار وتحويله إلى قراءة للرقم الهيدروجيني (pH) ويمكن الحصول على قراءة تقترب من ٠.٠٥ وحدة. كما أن بعض الأجهزة يمكنه القراءة إلى ٠.٠١ وحدة من رقم الأس الهيدروجيني (pH) وتسجل القيم في العادة إلى أقرب ٠.١ وحدة من رقم الأس الهيدروجيني.

#### الكواشف

وهي محاليل منظمة ذات رقم أس هيدروجيني (٩، ٧، ٤) وذلك لمعايرة جهاز قياس الأس الهيدروجيني pH-meter.

#### طريقة العمل

١- يضبط جهاز القياس بوضع القطب الزجاجي المزدوج في محلول منظم Buffer solution رقم أسه الهيدروجيني ٧. ثم يضبط الجهاز حتى يقرأ  $\text{pH} = 7$ . ويرفع

القطب ويغسل بالماء المقطر ويوضع مرة أخرى في محلول منظم أسه الهيدروجيني ٤ ليقراً الجهاز  $\text{pH} = 4$  ، ويزال القطب من المحلول المنظم ، ويغسل بالماء المقطر ويجفف. ويجب مراجعة قراءة الجهاز باستعمال المحلول المنظم قبل البدء في قراءة أية مجموعة من العينات ، وكذلك بعد اختبار عدة عينات من المجموعة نفسها.

٢- يوضع القطب في عينة الماء ويقراً رقم الأس الهيدروجيني عند ثبات القراءة على الجهاز.

٣- بعد الانتهاء من القياس ، يغسل القطب بالماء المقطر ، ثم يوضع في محلول منظم أسه الهيدروجيني ٧. ثم يحفظ مغموراً في ماء مقطر ويفضل في محلول منظم أسه الهيدروجيني ٧ للاستعمال فيما بعد.

(٢, ٥, ٢, ٩) تقدير الحموضة الكلية بالمعايرة

يعبر عنها بعدد ملليجرامات هيدروكسيد الصوديوم المستهلكة لمعايرة لتر واحد من الماء. وحموضة الماء دليل على تلوث الماء بأحماض عضوية كحمض الكربونيك أو أحماض معدنية أخرى كحمض الكبريتيك أو زيادة في تركيز غاز ثاني أكسيد الكربون الذائب في هذه المياه. كما أن حموضة الماء دليل على تأثيرها التآكلي (Eaton et al., 2005).

#### الكواشف

- دليل برتقالي الميثيل Methyl orange ويحضر بتركيز ٠,٠٢٪ في الماء.
- محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH ٠,١ ع ويحضر بإذابة ٤ جم من هيدروكسيد الصوديوم في ١ لتر ماء مقطر ونضبط قوته باستخدام محلول قياسي من حمض معلوم العيارية (0.1 N HCl).

#### طريقة العمل

- ١- يوضع ١٠٠ مل من عينة الماء في دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مليلتر ثم يضاف إليها عدة نقط من دليل برتقالي الميثيل ، وفي حالة عدم وجود الدليل يغمس القطب الكهربائي لجهاز قياس الأس الهيدروجيني في عينة الماء.

- ٢- معاير العينة باستخدام هيدروكسيد الصوديوم حتى ظهور اللون الأصفر الباهت مع رج العينة أثناء المعايرة أو تعطى قراءة جهاز الأس الهيدروجيني قراءة = ٤,٣ .
- ٣- تحسب حموضة الماء من المعادلة التالية :

$$\frac{ح \times ع \times ١٠٠٠}{حجم العينة} = \text{حموضة الماء (ملليمكافئ أو ملليمول/لتر)}$$

حموضة الماء (ملليجرام هيدروكسيد صوديوم / لتر)

$$= ((ح \times ع \times \text{الوزن المكافئ لهيدروكسيد الصوديوم}) \times (١٠٠٠ \div \text{حجم العينة}))$$

حيث :

ح = حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المستهلك في المعايرة.

ع = عيارية هيدروكسيد الصوديوم المستخدم.

مثال

حجم عينة الماء ٥٠ مل وحجم هيدروكسيد الصوديوم (٠,٠١ ع) اللازم لمعايرة حموضة الماء حتى pH ٤,٣ هو ٢٠,٢ مليلتر. أحسب حموضة الماء؟

الحل

$$\text{حموضة الماء} = ((٠,١ \times ٢٠,٢) \times (٥٠/١٠٠٠))$$

$$= ٤,٠٤ \text{ ملليمكافئ هيدروكسيد صوديوم / لتر}$$

$$= ٤٠ \times ٤,٠٤ = ١٦١,٦ \text{ مليجرام هيدروكسيد صوديوم / لتر}$$

(٩,٢,٦) تقدير قاعدية الماء بالمعايرة Water Alkalinity

تعد قاعدية الماء مؤشراً على تلوث المياه بالمخلفات البيولوجية والكيميائية وتعتبر مياه المجاري والمخلفات الصناعية من أهم المصادر المسببة لقاعدية الماء. وتعرف قاعدية الماء بأنها عدد مللي مولات أو ملليمكافئات حمض الهيدروكلوريك المستهلكة

في معايرة لتر واحد من عينة الماء تحت الدراسة. وأهم الملوثات القاعدية هي الكربونات والبيكربونات والهيدروكسيدات.

### الكواشف

١- دليل الفينول فتالين (phph) ١٪ في ٦٠٪ كحول إيثانول.

٢- دليل برتقالي الميثيل (MO) ٠,٠٢٪ في الماء.

٣- حمض الهيدروكلوريك ٠,٠١ ع.

### طريقة العمل

١- يؤخذ ٢٠٠ سم<sup>٣</sup> من عينة الماء في دورق مخروطي، ثم يضاف عدة نقط من دليل الفينول فتالين. وفي حالة عدم توفر هذا الدليل فيمكن استخدام جهاز الأس الهيدروجيني pH meter وذلك بغمس قطب الجهاز في عينة الماء.

٢- تعابير العينة بواسطة حمض الهيدروكلوريك حتى يتحول اللون من الوردى إلى عديم اللون أو يعطي جهاز قياس الأس الهيدروجيني قراءة ٨,٣.

٣- حساب القاعدية الجزئية الناتج عن وجود الهيدروكسيدات والبيكربونات الملوثة للماء حسب المعادلة التالية:

$$\frac{\text{حجم الحمض} \times \text{عيارية الحمض} \times ١٠٠٠}{\text{حجم العينة}} = \text{القاعدية الجزئية (ملليمكافئ / لتر)}$$

$$\text{القاعدية الجزئية (ملليجرام / لتر)} = \text{القاعدية الجزئية} \times ٥٨,٥$$

٤- يضاف على نفس العينة عدة نقاط من برتقالي الميثيل أو يستخدم جهاز قياس الأس الهيدروجيني ثم تعابير العينة حتى يتكون اللون الأصفر الباهت أو يعطي الجهاز قراءة = ٤,٥.

٥- تحسب القاعدية الكلية Total alkalinity لعينة الماء والناتجة عن تلوث الماء بالكربونات والبيكربونات والهيدروكسيدات تبعاً للمعادلة التالية:

$$\frac{\text{حجم الحمض} \times \text{عيارية الحمض} \times 1000}{\text{حجم العينة}} = \text{القاعدية الكلية (ملليمكافئ / لتر)}$$

ويجب ملاحظة أن قاعدية الماء الجزئية هي التي تحدد الأس الهيدروجيني التي تتم عندها المعايرة لحساب القاعدية الكلية. فإذا كانت القاعدية الجزئية أقل من ٣٠ ملليجرام / لتر فتتم المعايرة الكلية حتى الأس الهيدروجيني ٥.١. وإذا كانت بين ٣٠ - ١٥٠ ملليجرام / لتر تعابير حتى الأس الهيدروجيني ٤.٥ ، بينما إذا زادت القاعدية الجزئية عن ٥٠٠ ملليجرام / لتر فإن عينة الماء تعابير كلياً حتى الأس الهيدروجيني = ٢.٧٥.

مثال

إذا كان حجم عينة الماء المستخدم لتقدير قاعدية الماء ٢٠٠ مل وحجم حمض الهيدروكلوريك ٠.٠١ ع اللازم للمعايرة في وجود دليل phph ٥ مل ، المطلوب حساب القاعدية الجزئية والقاعدية الكلية :

الحل

$$\begin{aligned} \text{القاعدية الجزئية للماء} &= ((200/1000) \times 0.01 \times 5) = 2.5 \text{ ملليمكافئ / لتر} \\ \text{القاعدية الجزئية} &= 58.5 \times 2.5 = 146.25 \text{ ملجم / لتر} \\ \text{القاعدية الكلية للماء} &= ((200/1000) \times 0.01 \times 8) = 0.4 \text{ ملليمكافئ / لتر} \\ &= 58.5 \times 0.4 = 23.4 \text{ ملجم / لتر} \end{aligned}$$

(٩, ٢, ٧) تقدير ثاني أكسيد الكربون الذائب في الماء

يجري هذا التقدير على عينات المياه ويجب إجراؤه فور أخذ العينة ، لذلك يجب عند أخذ العينة أن تملأ الزجاجاة كاملة بالمياه مع عدم ترك أي فراغ وتحفظ في الثلاجة أو في مكان بارد (Eaton et al., 2005). ويتواجد ثاني أكسيد الكربون في الماء نتيجة تحلل المواد العضوية أو نتيجة نشاط وتنفس الكائنات الحية الموجودة في الماء ، وهو يشكل خطورة بالغة على الكائنات المائية حيث يؤدي ارتفاع تركيزه إلى هلاك كثير من الأسماك.

## مواد التفاعل

- ١- محلول ٠,٠٢ ع NaOH .
- ٢- دليل الفينول فتالين ١ جم من الدليل في ١٠٠ مل كحول إيثانول.

## طريقة العمل

- ١- يؤخذ حجم مناسب وليكن ٢٥ مل في دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل ويضاف إليها ٥ نقاط من دليل الفينول فتالين.
  - ٢- تعابير العينة بمحلول ٠,٠٢ ع NaOH مع التقليب حتى ظهور اللون الأحمر الفاتح.
- طريقة الحساب

$$\text{تركيز CO}_2 \text{ (ملجم / لتر)} = \text{حجم NaOH } 0,02 \times 44 \times \frac{1000}{\text{حجم العينة}}$$

## مثال

- حجم عينة الماء ٥٠ مل وكان حجم هيدروكسيد الصوديوم (٠,٠٢ ع) اللازم للمعايرة حتى ظهور اللون الأحمر في وجود دليل phph هو ٤ مل.
- الحل

$$\text{تركيز CO}_2 = ((50/1000) \times (4 \times 0,02 \times 44)) = 6,4 \text{ ملجم / لتر}$$

## (٩,٣) الخواص الكيميائية للمياه

## (٩,٣,١) تقدير النيتروجين الكلي

يوجد أربع صور للنيتروجين وهي النيتروجين النتراي (NO<sub>3</sub>-N)، والنيتروجين الأمونيومي (NH<sub>3</sub>-N)، والنيتروجين العضوي ويمكن تقدير كل صور النيتروجين دفعة واحدة بطريقة (TKN) (Total Kjeldahl Nitrogen) فقد وجد Metcalef and Eddy أن

(TKN) لمياه الصرف الصحي الغير معالجة حوالي ٨٥ ملجم / لتر وللمياه المعالجة ٤٠ ملجم / لتر والمياه المنخفضة ٢٠ ملجم / لتر. ثم يتم تقدير النيتروجين الكلي (Maiti, 2004).

### الكواشف

- ١- محلول الهضم: يحضر بإذابة ١٣٤ جم كبريتات بوتاسيوم ، ٧.٣ جم كبريتات نحاس في ٨٠٠ مل ماء مقطر ثم يضاف إليها باحتراس ١٣٤ مل حمض كبريتيك مركز وتترك لتبرد إلى درجة حرارة الغرفة ويكمل الحجم إلى اللتر وتغلق الزجاجاة وتحفظ عن ٢٠م.
- ٢- دليل الفينولفثالين: يحضر بإذابة ٥ جم دليل في ٥٠٠ مل كحول إيثانول ٩٥٪ ثم يضاف ٥٠٠ مل ماء مقطر وبضع نقاط من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٠.٠٢ ع حتى يظهر اللون الزهري الخفيف.
- ٣- محلول هيدروكسيد الصوديوم وثيو سلفات الصوديوم: يحضر بإذابة ٥٠٠ جم هيدروكسيد صوديوم مع ٢٥ جم ثيو سلفات الصوديوم في ماء مقطر ويكمل الحجم إلى اللتر.
- ٤- الدليل المختلط: يحضر بإذابة ٠.٢ جم دليل أحمر الميثيل في ١٠٠ مل كحول إيثانول ٩٥٪ ثم يذاب ٠.٢ جم دليل برومو كريزول الأخضر في ١٠٠ مل كحول إيثانول ٩٥٪ ويخلط بنسبة ٧٠ مل : ١٠٠ مل على التوالي ويضبط رقم الحموضة بإضافة ٢٠ مل هيدروكسيد صوديوم ٠.٠١ ع ويكمل الحجم إلى ٢٥٠ مل في دورق معياري.
- ٥- حمض بوريك ٢٪: يحضر بإذابة ٢٠ جم حمض بوريك في ٨٠٠ مل ماء مقطر ويسخن ثم يترك ليبرد ثم يضاف إليه ١٠ مل دليل مختلط ويكمل الحجم إلى اللتر.

٦- محلول حمض الكبريتيك ٠,٠٢ ع: يحضر محلول حوالي ٠.١ عياري وذلك بتخفيف ٣ مل حمض كبريتيك مركز إلى اللتر بالماء المقطر ويؤخذ منه حجم ٢٠ مل ويخفف إلى ١٠٠ ملل ويتم ضبط عيارية الحمض بواسطة محلول قياسي من كربونات الصوديوم ٠,٠٢ ع (١,٠٦ جم كربونات صوديوم جافة عند ١٤٠م تخفف إلى اللتر).

طريقة العمل

أولاً: هضم العينة

- ١- يؤخذ ٥٠ مل من عينة الماء في دورق كلداهل سعة ٥٠٠ مل ويضاف إليها ٥٠ مل محلول هضم وحوالي ٢٠٠ مل ماء مقطر ثم التسخين.
- ٢- استمرار التسخين حتى نهاية هضم العينة حيث يصبح لونها عند نهاية الهضم أخضر فاتح ثم تبرد وتخفف إلى حوالي ٢٠٠ مل بالماء المقطر.
- ٣- يضاف إلى العينة باحتراس وعناية ٥٠ مل محلول هيدروكسيد الصوديوم وثيو سلفات الصوديوم وترج وتخلط بالعينة.

ثانياً: التقطير

- ١- يؤخذ ٥٠ مل حمض بوريك مضاف إليه الدليل المختلط في دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل ويوضع الدورق أسفل جهاز كلداهل.
- ٢- يتم تشغيل جهاز التقطير بعد ضبط البرنامج المناسب ويتم استقبال ناتج التقطير حتى يصبح حجم المحلول حوالي ١٠٠ مل وتغسل الأنبوبة المغموسة في الحمض بالماء المقطر.
- ٣- يتم معايرة الأمونيا المستقبلية في حمض البوريك باستخدام حمض كبريتيك ٠,٠٢ ع حتى يصبح لون الوسط وردي خفيف.

## الحساب

$$\begin{aligned} & \text{النيتروجين الكلي} = ((\text{حجم الحمض} \times \text{عيارية الحمض} \times 14) \\ & \times (1000 \div \text{حجم العينة})) \\ & = \text{حجم الحمض} \times 0.6 \text{ ملجم / لتر} \\ & \text{(٩, ٣, ٢) تقدير الأمونيا (NH}_3\text{ - N)} \end{aligned}$$

توجد الأمونيا في المياه السطحية ومياه الصرف الصحي، وبصفة عامة تكون منخفضة في المياه الجوفية وذلك بسبب إدمصاصها على حبيبات الطين مما يمنع غسلها لأسفل، وتنتج الأمونيا في مياه الصرف الصحي نتيجة النشاط الميكروبي والتي تحلل المواد العضوية، وتتراوح كمية الأمونيا في المياه السطحية والمياه الجوفية أقل من ١٠ ملجم/لتر وفي مياه الصرف الصحي تكون أكثر من ٣٠ ملجم/لتر، وإن وجود النترات في المياه الجوفية يكون أحد الدلائل على تلوثها بمياه الصرف الصحي وتتواجد الأمونيا على صورتين هما (NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) وتعتمد صورة تواجدتها على رقم حموضة (pH) المياه حيث يزداد وجود (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) في الوسط المتعادل والحمضي وصورة (NH<sub>3</sub>) في الوسط القاعدي.

(٩, ٣, ٢, ١) طريقة التقدير باستخدام محلول نسلر ( الطريقة اللونية )

(Maiti, 2004)

## الكواشف

- ١- محلول كبريتات: الزنك يحضر بإذابة ١٠٠ جم ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O في ١٠٠ مل من الماء المقطر.
- ٢- محلول هيدروكسيد الصوديوم (٦ ع): يحضر بإذابة ٢٤ جم من هيدروكسيد الصوديوم في ١٠٠ مل ماء مقطر.

٣- محلول الفيرسين EDTA: يحضر بإذابة ٥٠ جم EDTA في ٦٠ مل محلول يحتوي على ١٠ جم هيدروكسيد صوديوم، يسخن حتى تتم إذابة الفيرسين ثم يبرد ويكمل الحجم إلى ١٠٠ مليلتر.

٤- محلول روشيل ( طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ): يحضر بإذابة ٥٠ جم في ١٠٠ مل ماء مقطر ويسخن لخروج فقاعات الأمونيا ثم تبرد ويكمل إلى ١٠٠ مل.

٥- محلول نسلو: يحضر بإذابة ١٠٠ جم  $\text{HgCl}_2$  ، ٧٠ جم KI في كمية قليلة من الماء المقطر ثم يضاف هذا الخليط إلى محلول بارد ذائب فيه ١٦٠ جم NaOH في ٥٠٠ مل ماء مقطر ويكمل الخليط إلى اللتر ويترك ٢٤ ساعة ثم يرشح المحلول في صوف زجاجي قبل الاستخدام.

٦- محلول مركز من الأمونيا: يحضر بإذابة ٣,٨١٩ جم من  $\text{NH}_4\text{Cl}$  مجفف على ١٠٠ مل ويخفف إلى لتر ( 1000 ppm N ).

٧- محلول قياسي من الأمونيا: يحضر بتخفيف ١٠ مل من المحلول المركز إلى ١ لتر ( 10 ppm N ).

#### طريقة التقدير

١- يؤخذ ١٠٠ مل من عينة الماء في دورق ويضاف إليها ١ مل محلول كبريتات الزنك ثم ٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم لضبط رقم الحموضة عند pH ١٠,٥ ثم تترك العينة فترة قصيرة ثم ترشح باستخدام ورق ترشح Whatman 42.

٢- يؤخذ حجم مناسب من الراشح ( ٥٠ مل ) في دورق معياري سعة ١٠٠ مل ويضاف إليها ٣ نقاط من محلول روشل أو نقطة من الفيرسين وتخلط جيداً.

- ٣- يضاف ٣ مل من محلول نسلر عند استخدام الفيرسين أو ١ مل عند استخدام محلول روشل ، ثم يكمل الحجم في الدورق إلى العلامة بالماء المقطر.
- ٤- يقرأ اللون على جهاز Spectrophotometer عند طول موجي ٤١٠ نانومتر.

- ٥- يعمل منحنى قياسي للأمونيا يتراوح تركيزه من ٠,٥ - ١,٢٠ ملجم/١٠٠ مل وبحسب تركيز الأمونيا باستخدام المعادلة التالية:
- تركيز الأمونيا ملجم/لتر = تركيز العينة ملجم/لتر ( من المنحنى القياسي ) × نسبة التخفيف
- (٢, ٢, ٣, ٩) تقدير النيتريت ( $\text{NO}_2^-$ )
- توجد عدة طرق كما يلي:

#### ١- طريقة التقدير باستخدام حمض السلفانيلك Sulphanilic Acid

يتم تقدير النيتريت في المياه لقياس مدى تلوثها بمياه الصرف الصحي أو الصناعي حيث يقل تركيز أيون النيتريت في المياه السطحية العذبة عادة عن ٠,٠٠٥ ملجم/لتر ونادراً وجوده في المياه الجوفية. ويقدر النيتريت لونياً على طول موجة قدره ٥٢٥ نانومتر (Eaton et al., 2005).

#### الأدوات المستخدمة:

- ١- جهاز التقدير اللوني Spectrophotometer موجة ٥٢٥ نانومتر.

- ٢- دوارق معيارية سعة ٥٠ مل.

#### الكواشف:

- ١- حمض السلفانيلك Sulphanilic Acid: يذاب ٠,٥ جم حمض السلفانيلك في ١٢٠ مل ماء مقطر ثم يضاف إليه ٣٠ مل حمض الخليك Acetic Acid مع التقليب والتسخين (٤٠ - ٦٠ م°).

٢- حمض الخليك Acetic Acid: يخفف ٣٠ مل حمض خليك المركز إلى ١٥٠ مل ماء مقطر مع التقليب.

٣- محلول الأمين Amine Solution: يؤخذ ١٢ مل حمض خليك وتضاف إليها ٠.٢ جم حمض أمينوفثالين سلفونيك (Amino Naphthalene-7-Sulphonic Acid) ثم يكمل المحلول إلى ١٥٠ مل بالماء المقطر وتخلط جيداً مع التدفئة على حرارة من ٤٠ - ٦٠ م.

٤- حمض الكبريتيك ١,٠ ع: يؤخذ ١٠ مل حمض كبريتيك ١,٠ ع ويكمل المحلول إلى ١٠٠ مل ماء مقطر.  
طريقة العمل:

١- القيام بترشح عينات المياه إذا كان بها مواد عالقة.

٢- يضاف ٥ مل من الماء في دورق معياري سعة ٥٠ مل ثم يضاف ١ مل حمض كبريتيك ٠,١ ع ثم يضاف ٢ مل حمض السلفانيلك وترج الدوارق مع الانتظار لمدة ٥ دقائق ثم يضاف ٥ مل من حمض أمينونفثالين سلفونيك ثم يكمل الدورق المعياري إلى ٥٠ مل وتترك حتى يكتمل ظهور اللون الأحمر ويترك التقدير بعد حوالي ١٥ دقيقة.

٣- يتم نفس الخطوة الثانية مع الماء المقطر بدلاً من العينة لتحديد قيمة الشاهد مع عدم إضافة حامض أمينونفثالين سلفونيك ويضاف بدلاً منه حمض الخليك.

٤- يتم عمل محلول قياسي للنترتريت ويحضر بإذابة ٢٤٦.٤ ملجرام نيتريت الصوديوم في دورق معياري سعة ١ لتر ثم يضاف ٨٠٠ مل ماء مقطر للإذابة ثم يكمل الحجم بالماء المقطر هذا المحلول يحتوي على ٥٠ ملجم / لتر نيتروجين.

٥- يؤخذ ٢، ٤، ٦، ٨، ١٠ مل من المحلول القياسي في دوارق معياريه سعة ٥٠ مل ويضاف إليها نفس المحاليل السابقة حتى يكتمل ظهور اللون حوالي ١٥ دقيقة.

٦- يتم ضبط جهاز سبيكتروفوتومتر عند طول موجي ٥٢٥ نانومتر ثم يتم قياس تركيز النيتريت في عينات الماء من المنحنى القياسي.

٢- طريقة حمض الأورثوفوسفوريك الكواشف:

١- حمض الأورثوفوسفوريك مركز: (١٥ جزيء جرامي ١,٧ Gr.) ٨٥٪.

٢- حمض الأورثوفوسفوريك ١,٥ مولار: يضاف ٢٥ مل حمض الأورثوفوسفوريك مركز بواسطة ماصة إلى ١٥٠ مل ماء مقطر ثم يخلط ويبرد إلى درجة حرارة الغرفة ثم ينقل إلى دورق معياري سعة ٢٥٠ مل ويكمل إلى العلامة بالماء المقطر (يحفظ في زجاجة بنية هذا المحلول ثابت ولمدة ٦٠ يوم).

٣- كاشف اللون: يضاف إلى ٨٠٠ مل ماء مقطر ١٠٠ مل حمض الأورثوفوسفوريك و ١٠ جم سالفانيل أميد (Sulfanilamide) بعد أن يذوب تماماً يضاف ١ جم (N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride) يرج ويكمل إلى اللتر بالماء المقطر ويحفظ في زجاجة معتمة وهو صالح لمدة شهر.

٤- محلول نيتريت الصوديوم القياسي: (١٠٠ مل جرام /N لتر) يحضر بإذابة (٠,٤٩٢٢ ± ٠,٠٠٠٢) جم من نيتريت الصوديوم (محفف لمدة ساعتين على درجة ١٠٥°م) في حوالي ٧٥٠ مل ماء ثم ينقل المحلول إلى دورق معياري سعة لتر ويكمل إلى لتر بالماء المقطر. يحفظ في زجاجة بنية على حرارة ٥°م - ٢°م.

**٥- محلول نيتريت الصوديوم القياسي (N-1ppm):** يحضر بتخفيف ١٠ مل

من محلول (N-ppm100) إلى دورق معياري سعة لتر ويكمل للعلامة يستعمل هذا المحلول في ويوم تحضيره.

**طريقة التقدير**

١- ينقل ٥ مل من عينة الماء المحفوظة على درجة حرارة ٢٠°م أو ٥°م إلى

دورق معياري سعة ٥٠ مل ويضاف إليها ١ مل كاشف اللون ويخلط بالرج وتترك العينة ساكنة.

٢- يقاس اللون بعد ٢٠ دقيقة على الأقل.

٣- يتم عمل المنحنى القياسي حيث يتم أخذ التخفيفات الآتية:

١، ٢، ٥، ١٠، ١٥، ٢٠ مل في دوارق معيارية سعة ٥٠ مل من محلول

نيتريت الصوديوم القياسي (1ppm) ويتم تكوين اللون كما سبق ويقاس اللون بعد ٢٠ دقيقة على الأقل على طول موجة ٥٤٠ نانومتر.

**(٩,٣,٤) تقدير النترات (NO<sub>3</sub>) Nitrate Determination**

متوسط تركيز أيون النترات في المياه السطحية العذبة الغير ملوثة أقل من ٥

ملليجرام / لتر، وفي المعتاد يأخذ الإنسان كميات من النترات عن طريق مياه الشرب

تقدر في المتوسط بحوالي ٢٠ ملليجرام / لتر في اليوم. ومن المعروف أن ارتفاع النترات

في مياه الشرب أعلى من ٣٠ ملليجرام / لتر، تظهر بعض المشاكل مثل ولادة الأطفال

الزرق Blue Babies والمعرضون للاختناق أثناء وبعد ولادتهم نتيجة لارتفاع مستوى

الميثاموجلوبين Methaemoglobin في الدم. وقد أوضحت منظمة الصحة العالمية (WHO)

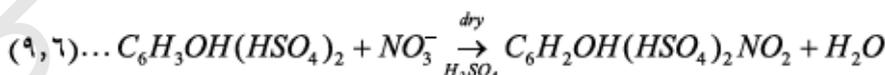
أن مياه الشرب الآدمي لا يجب أن تحتوي على أكثر من ١٠ ملليجرام / لتر نيتروجين

نترات Nitrate-N (الجدول ٧,٣) ويقدر النترات في الماء بالطريقة التالية:

(١، ٣، ٤، ٩) الطريقة اللونية باستخدام حمض الفينول داي سلفونيك Phenol disulfonic

تعتمد الطريقة اللونية لتقدير النترات على وضع أيون النترات (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) على

ذرة الكربون حلقة البنزين في المركب 2,4-phenol disulfonic طبقاً للمعادلة:



وتعتمد على تكوين لون أصفر عندما يتفاعل حمض الفينول داي

سلفونيك مع النترات وتكوين ٦-نيترو، ١-فينول، ٤، ٢ داي سلفونيك

أسيد 2,4 disulfonic acid 6-nitro-1,2,4 phenol الذي يعادل بواسطة

هيدروكسيد الأمونيوم NH<sub>4</sub>OH. وشدة اللون الأصفر تتناسب وتركيز

النترات في العينة (Eaton et al., 2005).

### الكواشف

١- Phenol 2,4 Disulfonic Acid : ٢٥ جرام من بلورات الفينول بيضاء

اللون تذاب في ١٥٠ مل من حامض الكبريتيك المركز ثم يضاف ٧٥ مل من حامض

كبريتيك مدخن هذا المخلوط يخلط جيداً ويسخن عن طريق التسخين في دورق

موضوع في حمام مائي لمدة ساعتين والنتائج يكون عبارة عن الـ (Phenol 2,4 -

Disulfonic acid) (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OH(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) والمحلول يحفظ في زجاجة بنية.

٢- المحلول القياسي (١٠٠ ملجم / N / لتر): يؤخذ ٠,٧٢٢١ جم من

نترات البوتاسيوم KNO<sub>3</sub> تذاب في الماء ثم تخفف على لتر، حيث يحتوي على ٠,١

مليجرام / N مل (١٠٠ جزء في المليون ppm) هذا المحلول القياسي يخفف عشر مرات

بأخذ ٢٠ مل وتكمل إلى ٢٠٠ مل فيكون المحلول الأخير يحتوي على ٠,٠١ مليجرام / N

مل ، ١٠ ملجم / لتر.

- ٣- يؤخذ بالماصة ٢ ، ٥ ، ١٠ ، ١٥ مل من المحلول القياسي حيث تحتوي على ٢٠ ، ٥٠ ، ١٠٠ ، ١٥٠ ميكروجرام من الأحجام المأخوذة على التوالي. توضع الأحجام السابقة ٢ ، ٥ ، ١٠ ، ١٥ مل توضع في جفن من الخزف وتوضع على حمام مائي للتجفيف على ضغط ١ جو خالي من أبخرة حمض النتريك.
- ٤- تترك الجفن تجف وتبرد ثم يضاف على كل جفنة ٣ مل من حمض الـ  $(C_6H_5OH(HSO_3)_2)$  بسرعة ومباشرة في مركز كل طبقة يقلب الطبقة مباشرة حتى يضمن أن المحلول الخاص بحامض الفينول داي سلفونيك قد وصل إلى كل الملح المتبقي ويترك هذا التفاعل يتم ولمدة ١٠ دقائق بعد ذلك يضاف إلى الجفنة ١٥ مل من الماء البارد ويقلب جيداً بواسطة قضيب زجاجي بحيث إن كل المتبقي يكون ذائباً في المحلول.
- ٥- بعد أن تبرد الجفن تماماً يضاف محلول هيدروكسيد الأمونيا ببطء على أن يصبح المحلول قليلاً وذلك بظهور اللون الأصفر ثم يضاف ٣ مل زيادة من هيدروكسيد الأمونيا.
- ٦- المحاليل القياسية تخفف إلى ١٠٠ مل في دورق معياري وتقدر على جهاز الـ Colorimetric على طول موجة ٤٢٠ نانومتر.
- ٧- تدون النتائج على ورق ١/٢ لوغاريتمي المحور الرأسي يتضمن قراءة الجهاز الـ Transmission والمحور الأفقي عبارة عن التركيزات بالميكروجرام الـ ppm ويعمل منحنى قياسي.
- ٨- هيدروكسيد الأمونيوم: ويحضر بإضافة جزءاً واحداً من هيدروكسيد الأمونيوم المركز إلى جزأين من الماء (٢:١).

## طريقة العمل

- ١- يؤخذ بالماصة ٢٥ مل من عينة الماء في كأس سعة ١٥٠ مل ويبخر حتى الجفاف على حمام مائي. ويترك الكأس يبرد على درجة حرارة الغرفة.
  - ٢- ثم يضاف ٣ مل من حمض الفينول داي سلفونيك. يرج الكأس يدوياً حتى يتم التلامس، يضاف ٢٠ مل ماء مقطر للإذابة.
  - ٣- يضاف ببطء هيدروكسيد أمونيوم (١ : ٢) حتى تتكون قلووية خفيفة وظهور لون أصفر فاتح.
  - ٤- ينقل المحلول الملون إلى دورق معياري سعة ١٠٠ مل، يخفف للعلامة بالماء المقطر ثم يرج يدوياً.
  - ٥- ثم تقاس شدة اللون عند طول موجة ٤٢٠ نانومتر مقارنة بمحلول الشاهد Blank Solution.
  - ٦- ويجهز منحناً قياسياً من المحلول المجهز والذي سبق تحضيره وذلك بأخذ أحجام مختلفة ويتم عليها نفس العمليات التي أجريت على عينة الماء.
- طريقة الحساب

تركيز النترات في الماء (ملجم / لتر) = تركيز النترات في دورق العينة (من المنحنى القياسي) × (حجم الدورق المعياري / حجم العينة)

تركيز النترات (NO<sub>3</sub>-N) ملليمكافئ / لتر = (تركيز النترات ملجم / لتر / ١٤)

(٩, ٣, ٥) تقدير كبريتيد الهيدروجين Hydrogen Sulphide

الأساس: هو إضافة محلول اليود بحيث يكفي وزيادة لأكسدة كبريتيد الهيدروجين واليود الزيادة يتم معايرته بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم معلوم القوة في وجود كاشف النشا (Maiti, 2004).

## الكواشف

١- ثيوكبريتات الصوديوم ٠,٢٥ ع: يذاب ٢٤,٨٢ جم من  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  في ماء مقطر وتخفف الكمية حتى اللتر. حيث يكون التركيز ٠,١ ع للمحلول، ومن ثم يخفف أربع مرات لتحضير ٠,٢٥ ع من المحلول (٢٥٠-١٠٠٠ مل).

٢- محلول اليود (٠,٢٥ ع): يذاب ٢٠ جم من يوديد البوتاسيوم في ٥٠ مل من الماء المقطر ويضاف ٣,١٧ جم من اليود الجاف، بعد إذابة اليود يكمل حجم المحلول للتر يتم معايرته مع ثيوكبريتات الصوديوم مستخدمين كاشف النشا.  
٣- حمض الهيدروكلوريك ٦ ع: يخفف حمض الهيدروكلوريك المركز (١٢ ع) مرتين.

٤- كاشف النشا، ١٪: يذاب ١ جم من النشا في ١٠٠ مل ماء مقطر ويسخن، ويضاف نقاط من الفورمالدهيد بعد التبريد.  
طريقة العمل

- ١- يوضع في دورق مخروطي سعة ٥٠٠ مل كمية من محلول اليود (٠,٢٥ ع) ٥-٢٠ مل تكفي وزيادة لكمية الكبريتيد في العينة.
- ٢- يضاف ماء مقطر حتى يصبح الحجم ٢٠ مل.
- ٣- يضاف ٢ مل حمض هيدروكلوريك ٦ ع.
- ٤- يضاف ٢٠٠-٣٠٠ مل من عينة الماء مع الرج الجيد وعند اختفاء لون اليود يضاف كمية أخرى من محلول اليود.
- ٥- تعابير المحتويات بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم ٠,٢٥ ع باستخدام كاشف النشا أي حتى نقطة النهاية حتى يتغير اللون من الأزرق الداكن إلى عديم اللون.

## الحساب

$$\text{تركيز الكبريتيد (S}^{-2}\text{) ملجم/لتر} = ((\text{أ} \times \text{ب}) - (\text{ج} \times \text{د})) \times 16 \times (1000) / \text{حجم العينة}$$

حيث:

(أ) حجم محلول اليود .

(ب) عيارية محلول اليود .

(ج) حجم ثيوكبريتات الصوديوم .

(د) عيارية محلول ثيوكبريتات الصوديوم .

الوزن المكافئ للكبريت = ١٦ .

(٩, ٣, ٦) تقدير البرومات ( $\text{BrO}_3^-$ ) (Ingrand et al., 2002)

البرومات عبارة عن مركب كيميائي يحتوي على عنصر البرومايد ( $\text{Br}^-$ ) وهو مركب جانبي ناتج عن عملية التعقيم باستخدام الأوزون ( $\text{O}_3$ ) للمياه التي تحتوي على البرومايد. وأغلب المياه المعبأة يتم تعقيمها بالأوزون قبل عملية التعبئة مباشرة، ويعتمد مستوى البرومات ( $\text{BrO}_3^-$ ) على كمية البرومايد الموجودة في المياه وعلى جرعة الأوزون المستخدمة في التعقيم وكذلك على زمن تلامس الأوزون مع المياه وكل من درجة الحرارة ورقم الحموضة.

وعنصر البرومايد على صورته الأيونية ( $\text{Br}^-$ ) لا يسبب أضراراً وهو يوجد طبيعياً في العديد من مصادر المياه، غير أن إجراء عملية التعقيم بالأوزون التي تمارس تجارياً على نطاق عالمي واسع من شركات المياه المعبأة يحدث خلالها عملية تحول كيميائي لأيونات البرومايد حيث يتم تحولها إلى البرومات والتي قد تؤدي إلى الإصابة بالسرطان، ولقد وضعت منظمة الصحة العالمية (WHO, 2000) معياراً إرشادياً للحدود

القصوى المسموح بها من البرومات في مياه الشرب هو ٢٥ ميكروجرام/لتر، وقامت الهيئة العربية السعودية للمواصفات والمقاييس بتطبيق هذا في مواصفاتها لمياه الشرب المعبأة الصادر عام ٢٠٠٠م ( الهيئة العربية السعودية للمواصفات والمقاييس ، ٢٠٠٠م ) حيث قررت تعديل المواصفات من ٢٥ ميكروجرام/لتر إلى ١٠ ميكروجرام/لتر.

الفكرة الرئيسية لطريقة التقدير

تعتمد طريقة التقدير على تكوين اللون الخاص بالبرومات باستخدام دليل أزرق الميثيلين ، ويتم قياس درجة الامتصاص Absorpance لتركيز اللون بواسطة جهاز اسبكتروفوتومتر عند طول موجي ٦٦٥ نانومتر وتتراوح حساسية الطريق للقياس في مدى طول موجي يتراوح بين ٦٦٥ - ٧٤٥ نانومتر.

#### الكواشف

- ١- ملح برومات بوتاسيوم (  $\text{KBrO}_3$  ) ٩٩,٨٪ Merck.
- ٢- حمض هيدروكلوريك HCl ٣٧٪ Merck.
- ٣- دليل أزرق الميثيلين (Methylene Blue) Merck.
- ٤- محلول البرومات القياسي (١٠٠٠ ملجم/لتر) (Stock solution) : يحضر بإذابة ٠,١٣٠ جم من برومات البوتاسيوم (  $\text{KBrO}_3$  ) ٩٩,٨٪ Merck في الماء المقطر أو ماء معاد تقطيره باستخدام دورق معياري سعة ١٠٠ مليلتر ثم يكمل الحجم إلى العلامة.
- ٥- محلول دليل أزرق الميثيلين : يحضر بإذابة ٠,١ جم من أزرق الميثيلين في الماء المقطر في دورق معياري سعة اللتر ثم يكمل الحجم إلى العلامة.
- ٦- تحضير محاليل عمل المنحنى القياسي : تحضر المحاليل لعمل المنحنى القياسي باستخدام المحلول القياسي ١٠٠٠ ملجم/لتر ( انظر فقرة ٤ ) تحتوي على تركيزات من البروميد (Br) صفر، ٥، ١٠، ٢٠، و ٣٠ ميكروجرام/لتر في دوارق معيارية سعة ١٠٠ مليلتر.

## الأجهزة والأدوات

- ١- جهاز القياس اللوني Nova 60 مع خلية من الكوارتز سعة ٥ مليلتر.
- ٢- ماصات ذات أحجام ٢، ٥، ١٠، و ٢٠ مليلتر.
- ٣- أنابيب اختبار.
- ٤- دوارق معيارية سعة ١٠٠، ٥٠٠ و ١٠٠٠ مليلتر.

## طريقة العمل

## (أ) عمل المنحنى القياسي

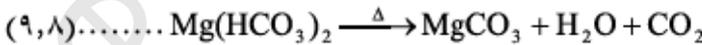
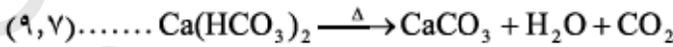
- ١- يؤخذ ٢٠ مليلتر من المحاليل المعدة لعمل المنحنى القياسي (فقرة ٦) وتوضع في أنابيب اختبار
- ٢- يضاف ٠.٢٠ مليلتر من محلول دليل أزرق الميثيلين إلى كل أنبوبة اختبار.
- ٣- يضاف ١.٥ مليلتر من حمض الهيدروكلوريك HCl ٣٧٪.
- ٤- تنقل المحاليل إلى خلية القياس التابعة للجهاز ويقاس الأمتصاص عند طول موجي ٦٦٥ نانومتر.
- ٥- يرسم منحنى قياسي يوضح قراءة الجهاز مقابل تركيز كل قراءة (توجد أجهزة متطورة يتم حفظ المنحنى القياسي بها).
- ٦- لقياس تركيز البرومات في عينات المياه يؤخذ ٢٠ مليلتر من العينة في أنبوبة اختبار ثم يجرى عليها الخطوات من (الفقرة ٢ إلى الفقرة ٥) في عمل المنحنى القياسي) ثم توقع القراءات على المنحنى القياسي لإيجاد التركيز المقابل لكل قراءة.

**Water Hardness Determination (٩، ٣، ٧) تقدير عسر الماء**

تعريف عسر الماء: الماء إما يسر Soft وهو الماء الذي يحتوي على أملاح ذائبة في صورة أملاح صوديوم أو بوتاسيوم، أو ماء العسر (Hard water) تسببه كاتيونات ذائبة وهي Ca, Mg, Sr, Fe, Mn، وأنيونات  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ , Cl,  $\text{NO}_3$  والعسر نوعان هما:

**Temporary hardness** العسر المؤقت (٩,٣,٧,١)

يتسبب من وجود أملاح الكالسيوم أو المغنسيوم على صورة بيكربونات ويمكن إزالته بتسخين الماء حيث ترسب البيكربونات على صورة كربونات كما في المعادلة ( نسيم ، ٢٠٠٧ م ):



## الكواشف

١- محلول حمض هيدروكلوريك ٠,٠١ عياري.

٢- دليل برتقالي الميثايل ٠,٠٢٪.

## طريقة العمل

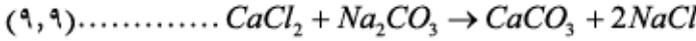
- ١- يؤخذ ٢٠ - ٤٠ مل من عينة الماء في دورق مخروطي سعة ١٥٠ مل ويضاف إليها ٣ نقط من دليل برتقالي الميثايل ثم تعابير المحتويات بمحلول حمض الهيدروكلوريك حتى يتحول اللون الأصفر إلى البرتقالي المائل للحمرة.
- ٢- يحسب العسر المؤقت على صورة كربونات كالسيوم حسب المعادلة السابقة على صورة  $\text{CaCO}_3$  ملجم/لتر ماء ويمكن حساب العسر المؤقت من المعادلة التالية:

$$\text{العسر المؤقت} = (( \text{حجم الحمض} \times \text{عيارية الحمض} \times ٥٠ ))$$

$$\times (١٠٠٠ \div \text{حجم العينة}) \text{ ملجم / لتر } \text{CaCO}_3$$

**Permanent hardness** العسر الدائم (٩,٣,٧,٢)

يتسبب هذا النوع من العسر نتيجة وجود أملاح الكالسيوم أو المغنسيوم على صورة كلوريد أو كبريتات أو نترات. والتي يمكن ترسيبها على صورة كربونات بمعاملة المياه بكربونات الصوديوم كما في المعادلة ( نسيم ، ٢٠٠٧ م ):



## الكواشف

- ١- محلول كربونات الصوديوم ٠,٠١ عياري.
- ٢- محلول حمض هيدروكلوريك ٠,٠١ عياري.
- ٣- دليل برتقالي الميثايل ٠,٠٢٪.

## طريقة العمل

- ١- يؤخذ ٢٠-٤٠ سم<sup>٣</sup> من عينة المياه في دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل ويضاف ٢٠-٤٠ مل من محلول كربونات الصوديوم (٠,٠١ ع) تكفي وزيادة لترسيب كل أملاح الكالسيوم والمغنيسيوم.
  - ٢- توضع علامة على الدورق من الخارج وتسخن محتويات الدورق للغليان لمدة ٣٠ دقيقة مع إضافة ماء مقطر كلما لزم الأمر أثناء الغليان لثبات حجم المحلول.
  - ٣- ترشح محتويات الكأس على ورقة ترشيح مع استقبال الراشح في دورق معياري سعة ٢٥٠ مل ويغسل الراشح عدة مرات ثم يكمل الدورق للعلامة بعد تبريده.
  - ٤- يؤخذ ١٠-٢٠ مل في دورق مخروطي ويضاف إليها ٣ نقط من دليل برتقالي الميثايل وتعابير بمحضر الهيدروكلوريك (٠,٠١ ع) حتى يتحول اللون الأصفر إلى البرتقالي المائل للحمرة.
- ويمكن حساب درجة العسر المستديم كما يلي:
- حجم  $Na_2CO_3$  المضاف للعينة = (س) مل.
- حجم HCl المستعمل في المعايرة = (ص) مل.
- حجم الحمض اللازم لمعايرة الزيادة = ((ص) × (٢٥٠ / حجم الراشح)) = ج

عدد ملليمكافئات  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  اللازم لترسيب الأملاح =  $((\text{س} \times 0.01) - (\text{ج} \times 0.01))$   
(د) =

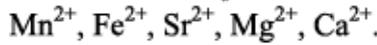
العسر الدائم =  $(\text{د}) \times 50 \times (1000 / \text{حجم العينة}) = \text{ملجم CaCO}_3 / \text{لتر}$

**Total hardness العسر الكلي (٩,٣,٧,٣)**

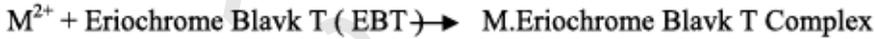
العسر الكلي هو حاصل جمع العسر المؤقت والعسر الدائم ويتم تعيين العسر

الكلي في الماء باستخدام مواد مخلبية ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ )، أي مواد تعمل على الإمساك

بالأيونات المسببة للعسر ( $\text{M}^{2+}$ ) وهي:



والمعادلة الأساسية للتقدير هي:



الكواشف

١- محلول منظم (pH 10): يحضر بإذابة ٦٧,٦ جم  $\text{NH}_4\text{Cl}$  في ٥٧٢ مل

$\text{NH}_4\text{OH}$  مركز ويكمل المحلول إلى لتر.

٢- دليل الأيروكروم بلاك تي (EBT): يحضر بإذابة ٠,٥ جم من الدليل في

١٠٠ مل كحول إيثانول.

٣- محلول قياسي من كلوريد الكالسيوم (٠,٠١ ع): يحضر بإذابة ٠,٥

جم من كربونات الكالسيوم النقية في ١٠ مل من حمض الهيدروكلوريك (٣ ع) ثم

يكمل الحجم إلى لتر.

٤- محلول الفيرسين EDTA (٠,٠١ ع): يحضر بإذابة ٣,٧٢٣ جم

( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ) ويكمل إلى اللتر وتضبط عياريته باستخدام محلول كلوريد

كالسيوم (٠,٠١ ع).

## طريقة العمل

- ١- يؤخذ حجم مناسب من عينة الماء (٥ - ١٥ مل) في دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل.
  - ٢- يضاف ٢ مل محلول منظم (pH 10) لضبط حموضة الوسط.
  - ٣- يضاف ٣-٥ نقاط دليل EBT.
  - ٤- تجرى المعايرة باستخدام محلول الفيرسين (٠.٠١ ع) حتى يتحول لون الدليل من الأحمر العنابي إلى الأزرق، وتؤخذ قراءة السحاحة (س).
  - ٥- تعمل عينة شاهد باستخدام ماء مقطر وتعامل كمعاملة العينة وتؤخذ قراءة السحاحة (ص).
  - ٦- يحسب حجم الفيرسين الذي لزم لمعايرة عينة الماء = (س - ص) مل. ويمكن حساب العسر الكلي من المعادلة التالية:  

$$\text{العسر الكلي (ملجم CaCO}_3\text{/لتر)} = (\text{س} - \text{ص}) \times \text{ع} \times ٥٠ \times (١٠٠٠ / \text{حجم العينة})$$
- (٩,٣,٨) تقدير المواد العضوية Organic matter
- يعطي هذه التقدير دلالة على درجة تلوث المياه ببعض المواد العضوية كمخلفات النباتات السليلوزية ومركبات الفينول الناتجة من مخلفات مصافي النفط وبعض الصناعات. كما يعطي هذا التقدير مؤشراً عن عملية التخصيب الحيوي Eutrophication في المسطحات المائية الضحلة. ويتم تعيين المواد العضوية الموجودة في المياه باستخدام عامل مؤكسد قوي مثل برمنجنات البوتاسيوم تؤكسد المواد الكربوهيدراتية ومركبات الفينول وبدرجة أقل البروتينات، بينما لا تؤثر على المركبات العضوية المستخدمة في صناعة التنظيف وصناعة البلاستيك مثل محاليل الكحول والزيوت وبعض الأحماض العضوية (Eaton et al., 2005).

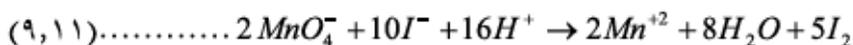
## الكواشف

- ١- محلول برمنجنات البوتاسيوم  $KMnO_4$  ٠.١ ع: ويحضر بإذابة ٣.٢ جم من  $KMnO_4$  في حوالي ١ لتر من الماء المقطر. تضبط عياريته باستخدام أكسالات الصوديوم في وسط حامضي ويحفظ في الظلام لحين الاستعمال في ٢٠٠ مل من الماء المقطر ثم يكمل الحجم إلى ١ لتر.
- ٢- حمض كبريتيك مخفف بنسبة ١: ٣ بالحجم.
- ٣- محلول يوديد البوتاسيوم ١٠٪.
- ٤- محلول ثيوكبريتات الصوديوم  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ، ٠.١ ع: ويحضر بإذابة ٢٥ جم من ثيوكبريتات الصوديوم و ٠.١ جم من كربونات الصوديوم في ١ لتر من الماء المقطر المغلي بعد تبريده ثم يخزن في زجاجة نظيفة وتوضع في الظلام. تضبط عياريته بالمعايرة مع اليود المنفرد من خلط ٢٥ مل  $KBrO_3$  مع ٢ جم  $KI$  و ٥ مل حمض كبريتيك ٦ ع في وجود ٥ مل من دليل النشا.

## طريقة العمل

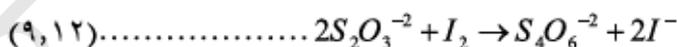
- ١- يستخدم ورقان مخروطيان (أ، ب) سعة ٥٠٠ مل، ويوضع في الدورق (أ) ١٠٠ مل من عينة الماء، ١٠ مل حمض الكبريتيك، ١٠ مل من برمنجنات البوتاسيوم ثم ٤٠ مل ماء مقطر. وفي الدورق (ب) الشاهد (Blank) يضاف ١٠ مل من محلول البرمنجنات، ١٠ مل حمض كبريتيك و ١٤٠ مل ماء مقطر.
- ٢- يترك المحلولان عند درجة ٣٧°م لمدة ٤ ساعات وفي هذه الخطوة تؤكسد برمنجنات البوتاسيوم المواد العضوية وتحتزل هي إلى أكسيد المنجنيز حسب المعادلة:  

$$4KMnO_4 \rightarrow 2K_2O + 4MnO + 5O_2$$
(٩، ١٠).....
- ١- يضاف إلى كل دورق ٥ مل من محلول يوديد البوتاسيوم حيث يتفاعل الجزء المتبقي من البرمنجنات مع يوديد البوتاسيوم فينفرد اليود حسب المعادلة التالية:



٢- معاير اليود المنفرد باستخدام ثيوكبريتات الصوديوم باستخدام النشا

كدليل:



فإذا كان الحجم من الثيوكبريتات اللازم لمعايرة عينة الماء = س والحجم من الثيوكبريتات اللازم للمعايرة الشاهد = ص ، فيمكن حساب تركيز المادة العضوية في الماء من المعادلة التالية:

كمية الكربون ( ملجم كربون/ لتر) = ((ص - س) × عيارية البرمنجنات × ٣ × (١٠٠/حجم العينة))  
حيث:

١ ملليمكافئ من البرمنجنات يكافئ ١ ملليمكافئ كربون = ٣ ملجم كربون  
وبفرض أن المادة العضوية تحتوي ٥٨٪ كربون.

∴ كمية المادة العضوية (ملليجرام/ لتر) = كمية الكربون (ملجم/ لتر) × (٥٨/١٠٠)

(٩, ٣, ٩) تقدير ثاني أكسيد الكربون الذائب

يجرى هذا التقدير على عينات المياه ويلاحظ وجوب إجراؤه بعد أخذ عينة الماء مباشرة وتغطيتها بإحكام. وتحفظ العينات في مكان درجة حرارته أقل من درجة حرارة مصدر الماء. ويتواجد ثاني أكسيد الكربون في الماء نتيجة تحلل المواد العضوية أو نتيجة نشاط وتنفس بعض الكائنات الحية الموجودة في الماء. ويتراوح تركيزه صفر - ١٠ ملجم/لتر في المياه الجارية السطحية. وهو ذو خطورة بالغة على الكائنات المائية حيث تؤدي تركيزاته العالية إلى هلاك كثير من الأسماك ( Maiti, 2004 ).

الكواشف

١- محلول صودا كاوية ٠,٠٥ عياري: يحضر محلول ١,٠ ع من الصودا

الكاوية وذلك بإذابة ٤٠ جم من الصودا الكاوية في ماء مقطر خالي من غاز ثاني

أكسيد الكربون ويكمل الحجم إلى لتر ويضبط تركيزه ثم يحسب الحجم اللازم أخذه منه وتخفيفه إلى لتر لتحضير محلول تركيزه ٠,٠٥ عياري (٢٠ مل/لتر).

٢- دليل الفينول فثالين Phenolphthalein: ويحضر بإذابة ١ جم من الدليل في ١٠٠ مل من كحول الإيثانول.

#### طريقة العمل

١- يؤخذ ١٠٠ مل من عينة الماء في دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل ويضاف بضع نقاط من دليل الفينولفثالين.

٢- تعابير العينة بمحلول صودا كاوية ٠,٠٢ عياري مع التقليب حتى اللون الوردي الفاتح.

ويمكن حساب كمية ثاني أكسيد الكربون في الماء كما يلي:

$$\text{كمية ثاني أكسيد الكربون (ملجم / لتر)} = ((\text{حجم محلول NaOH}) \times ٠,٠٥ \times ٤٤ \times ((\text{حجم عينة الماء} / ١٠٠٠))$$

#### (٩,٣,١٠) تقدير الأكسجين الذائب Dissolved Oxygen (D.O)

تقدير الأكسجين في الماء يعد مقياساً لعملية إزالة الغازات مع ملاحظة أنه في بعض الحالات يعتبر وجود الأكسجين من العناصر الهامة واللازمة في استمرار الحياة للكائنات الموجودة في هذه المياه، حرارة الماء تؤدي إلى تناقص تركيز الأكسجين الذائب الضروري للبكتيريا الهوائية التي تقوم بتحليل المواد العضوية (نسيم، ٢٠٠٧). يعتبر الأكسجين الذائب (DO) من العناصر أو التقديرات الهامة ويعتبر وجوده في الماء نتيجة النشاط البيولوجي والفيزيائي والكيميائي للماء. فالمياه الطازجة المشبعة بالأكسجين تحتوي على ١٤,٦ ملجم/لتر عند درجة الصفر المئوي، ٩,١، ٨,٣ و ٧ ملجم/لتر عند ٢٠، ٢٥ و ٣٥م على التوالي وعند واحد ضغط جوي وأقل كمية من الأكسجين في الماء والتي يمكن أن تحمي بها الأسماك هي ٥ - ٨ ملجم/لتر.

## طرق التقدير

يوجد طريقتان أساسيتان في التقدير هما:

(أ) طريقة الأزيد المعدلة (Eaton et al., 2005).

(ب) باستخدام جهاز قياس الأكسجين والذي يحتوي على غشاء شبه منفذ

لأيونات الأكسجين.

(١, ٣, ٩) طريقة الأزيد المعدلة **Azide Modification**

الكواشف

١- محلول كبريتات المنجنيز: يحضر بإذابة ٣٦٤ جم/لتر ويجب أن يكون المحلول الناتج لايعطي لوناً مع النشا عند إضافة يوديد البوتاسيوم.

٢- محلول الأزيد: يحضر بإذابة ٥٠٠ جم NaOH و ١٥٠ جم KI في ٩٥٠ مل ماء مقطر ويذاب ١٠ جم أزيد الصوديوم ( $\text{NaN}_3$ ) في ٤٠ مل ماء مقطر ويبرد ويضاف إلى المحلول السابق ثم يكمل الحجم إلى لتر بالماء المقطر.

٣- حمض الكبريتيك المركز ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  Conc.).

٤- دليل النشا: يحضر بإذابة ٥ جم نشا في ٨٠٠ مل ماء مقطر ساخن مع الرج ثم يبرد ويكمل الحجم إلى لتر ويضاف بضع نقاط من التلوين أو الفورمالين.

٥- محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم (٠,٢٥ ع): يحضر بإذابة ٦,٠٢٥ جم  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  في لتر من الماء المقطر ثم يضاف إليها ٠,٤٠ جم NaOH لكل لتر من المحلول ويحفظ في زجاجات ذات ألوان داكنة.

٦- محلول داي كرومات البوتاسيوم (٠,٢٥ ع): يحضر بإذابة ١٢,٢٥٩ جم من  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (مجففة عند ١٠٥ م°) في لتر ماء مقطر.

## طريقة العمل

- ١- تملأ زجاجة (سعة ٣٠٠ مل) بالماء الخارج حتى عنق الزجاجة وتقفل جيداً وتحفظ عند درجة حرارة منخفضة.
- ٢- يضاف ١ مل محلول كبريتات منجنيز ثم ١ مل من الأزبد (يجب أن تكون الإضافة تحت سطح الماء ثم تقفل الزجاجة وتخلط جيداً، وتترك لمدة ١٥ دقيقة).
- ٣- ترفع السدادة ويضاف ١ مل حمض كبريتيك مركز وتغلق السدادة وترج الزجاجة جيداً.
- ٤- يؤخذ ١٠٠ - ٢٥٠ مل من العينة ويتم معايرتها باستخدام محلول ثيوكبريتات الصوديوم (٠,٠٢٥ ع).

## الحساب

$$\text{الأكسجين الذائب/ملجم/لتر} = \left( \left( \text{حجم ثيوكبريتات الصوديوم} \times \text{ع} \times ٨ \right) \times \left( \frac{\text{ح}_٢}{\text{ح}_١ - \text{ح}_٢} \right) / ١٠٠٠ \right) \times$$

حيث

ح<sub>١</sub> = حجم زجاجة بالمليتر.ح<sub>٢</sub> = حجم المحلول الذي تم معايرته مل .ح = حجم محلول MnSO<sub>4</sub> + حجم محلول الأزبد (٢ مل) .**Biochemical Oxygen Demand (BOD)** (٩,٣,١١) تقدير الأكسجين الحيوي المستهلك

ويمثل ما تستهلكه الكائنات الحية المتواجدة في الماء من الأكسجين عند تحليلها للمواد العضوية الموجودة في عينة ماء. ويعبر عن هذه الكمية المستهلكة من الأكسجين بالمليجرام في اللتر. وتقدير هذه الكمية من الأكسجين من أهم العوامل التي لها علاقة بجودة الماء. فتقدير الأكسجين الحيوي المستهلك في محطات معالجة المياه ضرورة لضمان سلامة المعالجة، حيث إنه ضروري للكشف عن كمية المواد الملوثة للماء والمستهلكة

للأكسجين والتي تصل إلى المسطحات المائية من المخلفات الصناعية والبشرية ومشتقات النفط.

ويمكن تعريف ال(BOD) على أنه كمية المادة العضوية الموجودة في العينة معبراً عنها بالملليجرام/لتر وفيها يتم قياس الأكسجين المستهلك بواسطة البكتيريا الهوائية والتي تقوم بأكسدة المواد العضوية وتحويلها إلى مواد بسيطة أكثر ثباتاً (Lamb, 1985).  
طريقة التقدير

يتم تقدير الأكسجين الحيوي المستهلك BOD مرتين لنفس العينة في المرة الأولى في نفس يوم أخذ العينة ويرمز له بالرمز  $BOD_1$  ثم يعاد قياسه بعد خمسة أيام من التحضين على درجة حرارة  $20^{\circ}C$ . يعمل التحليل ويرمز له بالرمز  $BOD_5$  لأنه؛ يتم في هذه الفترة أكسدة المواد الكربونية فقط دون المواد النيتروجينية في الظروف المثالية عند  $20^{\circ}C$  (Eaton et al., 2005).

#### الأدوات المستخدمة

- ١- زجاجات مصممة لهذا الغرض سعة ١٠٠ مليلتر وسعة ٢٠٠ مليلتر.
- ٢- حضانة (Incubator) عند درجة حرارة  $20^{\circ}C$  ويجب أن تكون الحضانة مظلمة لمنع حدوث تخليق ضوئي للأكسجين.

#### الكواشف

- ١- محلول كبريتات المنجنيز  $Mn(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ : يذاب ١٠٠ جرام من  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  في ١٥٠ ملل ماء مقطر في دورق معياري سعة ٢٠٠ مليلتر ثم يكمل إلى العلامة بالماء المقطر.
- ٢- حمض كبريتيك مركز  $H_2SO_4$ .

٣- محلول الأزيد (مصدر لليود): يذاب ١٠٠ جرام هيدروكسيد صوديوم NaOH في ١٤٠ ملل ماء مقطر ويذاب ٣٠ جرام يوديد البوتاسيوم KI في ٣٠ ملل ماء مقطر ويذاب ٢ جرام من أزيد الصوديوم  $\text{NaN}_3$  في ١٠ ملل ماء مقطر ثم تخلط تلك المحاليل في دورق معياري سعة ٢٥٠ ملليلتر ويكمل للعلامة بالماء المقطر ويخلط جيداً حتى يصبح المحلول رائق ويحفظ في زجاجة معتمة.

٤- محلول المعايرة:

(أ) ثيوكبريتات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :

( N/80 ) ويحضر بأخذ ٥٠ ملليلتر من محلول ثيوكبريتات الصوديوم ( N/4 ) ويكمل في دورق معياري سعة لتر بالماء المقطر.

(ب) تحضير ثيوكبريتات الصوديوم:

( N/4 ) يذاب ٦٢,٠٤٢٥ جرام من ثيوكبريتات الصوديوم ويكمل إلى العلامة بالماء المقطر.

٥- محلول النشا الطازج (١٠ جرام / لتر): يذاب ١٠ جرام نشا في ماء مغلي ويخفف إلى لتر ويترك طوال الليل ويحفظ بإضافة بضع نقاط من التولوين أو الفورمالين ويحفظ في زجاجة مغطاة.

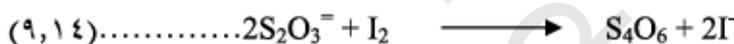
طريقة العمل

(أ) لقياس الأكسجين الذائب في الزجاجات سعة ١٠٠ ملل:

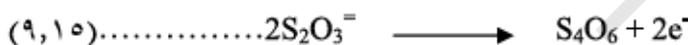
١- يضاف ١ ملل من كبريتات المنجنيز ثم ١ ملل من محلول الأزيد ويخلط جيداً، الانتظار ويخلط مرة أخرى ثم الانتظار حتى نسمح بهبوط الراسب المتكون يضاف بعد ذلك ١ ملل حمض كبريتيك مركز، ثم ترج الزجاجات لمدة ٥ دقائق.

- ٢- تعابير العينة بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي (N/80) مع إضافة محلول النشا كدليل حتى يتحول اللون إلى الأزرق ثم يسجل حجم المعايرة (س).  
 ب) لقياس الأكسجين الذائب في الزجاجات سعة ٢٠٠ ملل:
- ١- بعد التحضين لمدة ٥ أيام عند ٢٠م تضاف نفس المحاليل السابقة ولكن يضاف ٢ ملل من كل محلول بدلاً من ١ ملل لتتناسب مع حجم العينة.
- ٢- تعابير العينة بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي (N/80) مع إضافة محلول النشا كدليل حتى يتحول اللون إلى الأزرق ثم يسجل حجم المعايرة (ص).
- ٣- يعمل تجربة مقارنة (شاهد) ويتم إتباع نفس خطوات التجربة مع استخدام الماء المقطر (ع) (Eaton et al., 2005).
- الحساب

يتم التفاعل الآتي في تجربة ال BOD



ويلاحظ أن محلول ثيوكبريتات الصوديوم يختزل كما يلي:



بمعنى

$$284 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 126.9 \text{ g I}_2 = 8 \text{ g O}_2$$

$$1\text{N Thio.} = 8 \text{ g O}_2$$

$$1\text{ml N/80 Thio.} = 0.1 \text{ mg O}_2$$

$$\text{BOD} = (\text{س} - \text{ص}) \times \text{ع} \times \text{ت ملجم O}_2/\text{لتر}$$

حيث:

س = حجم ثيوكبريتات الصوديوم (N/80) في حالة BOD1

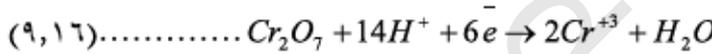
ص = حجم ثيوكبريتات الصوديوم (N/80) في حالة BOD5

ع = حجم ثيوكبريتات الصوديوم (N/80) في تجربة الشاهد (ماء مقطر)

ت = عدد مرات تخفيف العينة

(٩,٣,١٢) تقدير الأكسجين الكيميائي المستهلك (Chemical Oxygen (COD

نظراً لأن تقدير الأكسجين الحيوي المستهلك BOD يستغرق وقتاً طويلاً (خمسة أيام) يقدر الأكسجين الكيميائي المستهلك COD؛ لأنها سريعة ٢ ساعة فقط حيث يوجد ارتباط قوي مع قيمة الـ BOD ويعرف الأكسجين الكيميائي COD هي كمية الأكسجين المكافئ لأكسدة المواد العضوية باستخدام عامل مؤكسد قوي مثل داي كرومات البوتاسيوم العضوية في وجود عوامل مساعدة مثل كبريتات الفضة  $Ag_2SO_4$  والتي تسهل أكسدة المواد العضوية الإليفاتية ذات السلاسل الطويلة ولكن إضافة كبريتات الفضة ترسب الهاليدات ومنع ترسيب الهاليدات يضاف كبريتات الزئبق ويتم التفاعل وفقاً للمعادلة التالية (Eaton et al., 2005):



الكواشف

- ١- محلول داي كرومات البوتاسيوم  $K_2Cr_2O_7$  ٠,٢٥ ع يحضر بإذابة ١٢,٢٦ جم بعد تخفيفه حتى فرق على درجة ١٠٥° م لمدة ساعتين ثم يضاف ١٦٧ مل من حمض كبريتيك مركز ثم يضاف ٣٣,٣ جم كبريتات الزئبق ( $H_2SO_4$ ) تترك لتذوب وتبرد على درجة حرارة الغرفة ويكمل إلى لتر.
- ٢- حمض كبريتيك مركز يضاف ١٠,١٢ جم كبريتات فضة  $Ag_2SO_4$  ويترك ولمدة يوم على جهاز الرج لأنه يذوب بصعوبة.

٣- كبريتات الحديدوز الأمونيوميه  $0.1M$   $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$  يذاب  
٣٩,٢١٤ جم كبريتات الحديدوز والأمونيوم في ماء مقطر ثم يضاف ٢٠ مل حمض  
كبريتيك مركز ثم يكمل المحلول إلى لتر.

٤- دليل الفريون Ferroun يحضر بإذابة ١,٤٨٥ جم دليل -1.10  
Phenanthroline monohydrate مع ٠,٦٩٥ جم كبريتات حديدوز مائية  $(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$  في  
ماء مقطر بدورق معياري سعة ١٠٠ ملليلتر.  
طريقة العمل

١- يؤخذ ٢٠ مل من عينة الماء في دورق مخروطي ٥٠٠ مل ويضاف ٠,٤ جم  
 $(HgSO_4)$  و ١٠ مل داي كرومات البوتاسيوم.

٢- يضاف ٣٠ مل حمض كبريتيك مركز وتمزج المحتويات ويسخن بلطف في  
حمام مائي ولمدة ١٠ دقائق.

٣- يترك المحلول ليبرد ثم يضاف ويكمل المحلول إلى ٥٠ مل بالماء المقطر ثم  
يترك ليبرد.

٤- تعابر العينة بمحلول كبريتات الحديدوز والأمونيوم في وجود نقطتين من  
دليل الفريون ( $V_2$ ) حتى نقطة التعادل التي عندها يتحول لون الوسط من الأزرق  
المخضر إلى الأحمر.

٥- يتم عمل تجربة مقارنة باستخدام ٢٠ مل من الماء المقطر ويقدر حجم  
كبريتات الحديدوز والأمونيوم ( $V_1$ ).

$$COD = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 16 \times 1000}{10} \dots \dots \dots (٩, ١٧)$$

حيث:

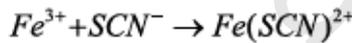
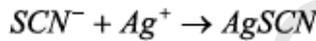
$V_1$  = حجم كبريتات الحديدوز الأمونيوميه في تجربة الشاهد.

$V_2 =$  حجم كبريتات الحديدوز الأمونيوم في تجربة الشاهد.

$N =$  عيارية كبريتات الحديدوز الأمونيوم.

(٩,٣,١٣) تقدير الفضة Silver

تحتوي مياه البحر على تركيزات ضئيلة من الفضة (Ag) لا تزيد عن ٠,٠٠٠٢٨ ملليجرام / لتر، كما أن مياه الأنهار الطبيعية تحتوي على حوالي ٠,٠٠٠٣ ملليجرام في اللتر. وعند تعاطي الإنسان مركبات الفضة القابلة للذوبان في الماء بتركيزات أعلى من ٠,٥ ملليجرام / لتر لمدة طويلة له أضرار صحية يتسبب عنها إزالة لون الجلد والشعر والأظافر. وإحداث قصور في وظائف الكبد والكلية. وقد حددت مجموعة الدول الأوربية تركيز عنصر الفضة في مياه الشرب الآدمي في حدود ٠,٠٥ ملليجرام في اللتر (نسيم، ٢٠٠٧ م). ويمكن تقدير الفضة في الماء بطريقة فولهارد (Volhard method) حيث يتم معايرة الفضة في الماء باستخدام ثيوثانات البوتاسيوم في وجود كبريتات الحديدك والأمونيوم حسب المعاللات التالية (المواصفات السعودية، ١٤٢٨ هـ):



### الكواشف

- ١- محلول قياسي من نترات الفضة  $AgNO_3$  ٠,١ ع.
- ٢- دليل كبريتات الحديدك والأمونيوم  $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  ويحضر بإذابة ١ جم في ١٠٠ مل من حمض نيتريك ٦ ع.
- ٣- محلول ثيوثانات البوتاسيوم KSCN ٠,١ ع ويحضر بوزن ١ جم من KSCN ، ويذاب في قليل من الماء المقطر في دورق معياري سعة ١ لتر ثم يكمل بالماء المقطر حتى العنق، ثم الرج. هذا المحلول تركيزه حوالي ٠,١ عياري، ثم يضبط عيارية هذا المحلول بالمعايرة مع محلول نترات الفضة القياسي.

٤ - حمض نيتريك  $HNO_3$  ، ٦ ع.

### طريقة العمل

- ١- ينقل ١٠٠ مل من عينة الماء إلى دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل ثم يضاف ٥ مل من حمض النيتريك ٦ ع ويتبع ذلك ٥ مل من دليل كبريتات الحديدك والأمونيوم.
- ٢- يتم معايرة عينة الماء بمحلول ثيوثيانات البوتاسيوم حتى ظهور اللون البني المحمر وثباته لمدة دقيقة ، وتكرر التجربة عدة مرات حتى تتطابق قراءات السحاحة ويسجل الحجم اللازم للتعادل (ح).
- ٣- يحسب عدد ملليجرامات الفضة في اللتر من الماء حسب المعادلة التالية :

$$\text{تركيز الفضة (ملجم / لتر)} = \frac{ح \times ١٠٧,٩ \times ٠,١ \times ١٠٠٠}{\text{حجم عينة الماء}}$$

### (٩,٣,١٤) تقدير الفلوريد Fluoride

يصل تركيز عنصر الفلورين (F) في مياه البحر إلى حوالي ١,٣ ملليجرام / لتر وفي مياه الأنهار الطبيعية الغير ملوثة يكون التركيز في حدود ٠,١ ملليجرام / لتر، ويصل هذا التركيز إلى حوالي ٠,٦ ملليجرام / لتر في مياه نهر النيل ( نسيم ، ٢٠٠٧ م). ويتواجد عنصر الفلورين في جميع أنواع المياه الجوفية ، وبتراكيز تتناسب مع نوعية المعادن المتلامسة معها. وقد يصل التركيز في بعض أنواع المياه الجوفية إلى أكثر من ٢٥٠٠ ملليجرام / لتر. ونظراً لقابلية تراكم أيون الفلوريد في جسم الإنسان ، فإنه يجب ألا يتجاوز محتواه في مياه الشرب للإنسان عن ١,٥ ملليجرام / لتر. ومن المعروف أن وجود الفلورين في ماء الشرب له أهمية خاصة بالنسبة للأسنان. وقد وجد أن تركيز ١ ملليجرام / لتر أو أكثر حتى ٢ ملليجرام / لتر يقلل من الإصابة بتسوس الأسنان.

ومع ذلك فزيادة تركيز الفلورين عن ذلك يؤدي إلى فقد لون وبريق الأسنان الطبيعي (نسيم، ٢٠٠٧م).

### التقدير

يمكن تقدير الفلوريد في المياه باستخدام القطب الاختياري للفلوريد وباستخدام قطب مرجع reference electrode من نوع Single junction . ويضبط الجهاز باستخدام محلول قياسي تركيزه ١٠٠ ملليجرام / لتر (٠.١ مولر فلوريد صوديوم). وبقياس الجهد لمحاليل قياسية معلومة، فيمكن عمل منحنى قياسي يكمن الاستعانة به في تقدير تركيز الفلوريد في عينة الماء المجهولة (المواصفات السعودية، ١٤٢٨هـ).

### (٩،٣،١٥) تقدير السيانيد Cyanide

لا يتجاوز تركيز أيون السيانيد (CN) عادة ٠.١ ملليجرام / لتر في مياه الأنهار الغير ملوثة. وفي جميع الأحوال فيجب أن يكون تركيز أيون السيانيد أقل من ٠.١ ملليجرام / لتر في مياه الشرب الآدمي. وتدل الأبحاث الطبية على أن تعاطي الإنسان جرعة قدرها ٥٠ ملليجرام من السيانيد يمكن أن تؤدي إلى الوفاة الفورية (نسيم، ٢٠٠٧م).

التقدير: يوجد ثلاث طرق للتقدير هي:

(٩،٣،١٥،١) طريقة المعايرة (Eaton et al., 2005)

### الكواشف

١- دليل Rho danine (P- dimethyle aminobenzal – rhodanine): يحضر

بإذابة ٠.٠٢ جم في ١٠٠ مل أسيتون.

٢- محلول قياسي من نترات الفضة  $AgNO_3$ : يحضر بإذابة ٣,٢٧ جم نترات

فضة في لتر من الماء المقطر وتضبط قوته بواسطة محلول كلوريد الصوديوم NaCl قياسي

في وجود دليل كرومات البوتاسيوم ثم يخفف ٥٠٠ مل من محلول نترات الفضة إلى ١ لتر وفي هذا المحلول كل ١ مل من محلول نترات الفضة يحتوي على ١ ملجم سيانيد.

٣- محلول هيدروكسيد الصوديوم: يحضر بإذابة ١.٦ جم هيدروكسيد

صوديوم في ١ لتر.

#### طريقة العمل

١- يؤخذ الحجم المناسب من العينة حتى ٢٥ - ٥٠ مل ثم تخفف العينة إلى ١٠٠ مل بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم (إذا كان تركيز السيانيد أقل من ٥ ملجم/لتر لا تخفف العينة) في دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل.

٢- يضاف ٠.٥ مل دليل Rho danine .

٣- تعابير العينة بمحلول نترات الفضة القياسي حتى يتحول اللون من الأصفر إلى البنفسجي (Pink) (س مل).

٤- تعابير تجربة الشاهد ١٠٠ مل محلول هيدروكسيد صوديوم بمحلول نترات الفضة وفي وجود دليل Rho danine (ص مل).

#### الحساب

ويقدر تركيز السيانيد من المعادلة:

$$\text{تركيز السيانيد ملجم/لتر} = (\text{س} - \text{ص}) \times (١٠٠٠ / \text{حجم العينة}) \times (٢٥٠ / \text{حجم العينة المخففة})$$

(٢, ١٥, ٣, ٩) الطريقة اللونية (Eaton et al., 2005)

يتم تقدير السيانيد عادة باستخدام الطرق اللونية بدقة تصل إلى ٥ جزء في البليون في الماء.

(٣, ١٥, ٣, ٩) استخدام خلية تحتوي على قطب ذو غشاء شبه منفذ

يتم تقدير السيانيد في الماء باستخدام خلية ذات قطب اختياري خاص بأيون السيانيد وقطب مرجع Reference electrode من نوع Single Junction . ويضبط الجهاز

باستخدام محاليل قياسية تتراوح بين  $10^{-1}$  إلى  $10^{-1}$  مولر. ويقدر السيانيد في العينة المجهولة بمقارنة جهدها بجهود محاليل قياسية من السيانيد.

(٩,٣,١٦) تقدير العناصر الثقيلة

(٩,٣,١٦,١) هضم عينات المياه لتقدير العناصر الثقيلة

أولاً: الهضم باستخدام حمض النيتريك  $HNO_3$  وذلك كما يلي (Maiti, 2004):

- ١- يؤخذ ٥٠ - ١٠٠ مل من العينة في دورق مخروطي سعة ١٥٠ مل ذو فوهة ضيقة ثم يضاف ٥ مل حمض  $HNO_3$  مركز ويغطى الدورق بزجاجة ساعة.
- ٢- ترفع زجاجة الساعة وتسخن العينة باستخدام جهاز التسخين (Hot Plate) حتى يتم تركيز العينة ويصبح الحجم ١٠ - ٢٠ مل ثم ترفع درجة الحرارة حتى قبل الجفاف ثم تبرد العينة.
- ٣- تكرر إضافة حمض  $HNO_3$  المركز والتسخين حتى تمام الهضم وتصبح العينة نقية.

٤- تنقل العينة نقل كمي إلى دورق معياري سعة ١٠٠ مل.

ثانياً: الهضم باستخدام مخلوط حمض الهيدروكلوريك (HCl) وحمض النيتريك ( $HNO_3$ ) وذلك كما يلي (Maiti, 2004):

- ١- يؤخذ ٥٠ - ١٠٠ مل من عينة الماء في دورق مخروطي سعة ١٥٠ مل ثم يضاف ٠,٥ مل حمض نيتريك مركز ويتبع بإضافة ١٠ مل حمض هيدروكلوريك (١:١) ثم يغطى الدورق بزجاجة ساعة.
- ٢- ترفع زجاجة الساعة وتسخن العينة باستخدام جهاز التسخين (Hot Plate) حتى يتم تركيز العينة ويصبح الحجم ١٥ - ٢٠ مل ثم ترفع درجة الحرارة حتى قبل الجفاف ثم تبرد العينة.
- ٣- تنقل العينة نقل كمي إلى دورق معياري سعة ١٠٠ مل.

## Iron (٩,٣,١٧) تقدير الحديد

يصل تركيز الحديد في مياه البحر إلى حوالي ٠,٠٠٤ ملليجرام / لتر، وفي مياه الأنهار الغير ملوثة يصل تركيزه إلى ٠,١ ملليجرام / لتر ويصل التركيز في بعض مياه الآبار بالمملكة إلى أكثر من ١,٥ ملجم / لتر. وفي مياه نهر النيل، لا يتجاوز تركيز الحديد ٠,٠٣ ملليجرام / لتر. ويرجع السبب في انخفاض تركيز الحديد في المياه السطحية إلى سهولة أكسدته في المياه المعرضة للجو مباشرة، حيث يتحول إلى هيدروكسيد الحديد الجيلاتيني الذي يرسب وفي حالة المياه الجوفية، يكون الحديد على شكل الكربونات والبيكربونات الذائبة نظراً لغياب الأكسجين. ويختلف تركيز الحديد الذائب في المياه الجوفية، باتلاف تركيب الرواسب التي تلامسها، نظراً لوجود خامات الحديد بوفرة في هذه المناطق ( نسيم، ٢٠٠٧م).

وقد أوصت منظمة الصحة العالمية (WHO) بأن يكون تركيز عنصر الحديد في مياه الشرب في حدود ٠,٣ ملجم / لتر. ويمكن تقدير الحديد في الماء بسرعة ودقة باستخدام جهاز الامتصاص الذري (Atomic absorption spectrophotometer) (الصورة ٩,٥).



الصورة (٩,٥). جهاز الامتصاص الذري Atomic absorption spectrophotometer بمختبرات قسم علوم

التربة - كلية علوم الأغذية والزراعة - جامعة الملك سعود.

## طريقة العمل

١- يضبط جهاز الامتصاص الذري المجهز بلمبة كاثود خاصة بالحديد عند طول موجي ٢٣٨,٢٠٤ نانومتر.

٢- يستخدم محلول قياس يحتوي ٥ ميكروجرام حديد لكل مل:

يحضر المحلول الأساسي بإذابة ٧,٠٢٢ جرام من كبريتات الحديدوز والأمونيوم  $Fe(NH_4)_2.6H_2O$  في ٨٠٠ مل مقطر، يحمض الوسط بإضافة ٢٠ مل من حمض الكبريتيك ١ عياري، ثم يخفف بالماء المقطر إلى حجم ١ لتر. يجهز المحلول بأخذ ٥ مل من المحلول الأساسي stock solution الذي يحتوي ١٠٠٠ ميكروجرام حديد لكل مليلتر في دورق معياري سعة ١ لتر ثم يخفف حتى العلامة بالماء المقطر.

٣- توضع العينات التي تم هضمها في الجهاز.

٤- تؤخذ قراءة الامتصاص Absorbance من الجهاز للعينات المستخلصة لتقدير تركيز الحديد.

يلاحظ أن العلاقة تكون خطية بين تركيز الحديد والامتصاص في المدى من صفر إلى ٥ ميكروجرام حديد لكل مليلتر.

(٩,٣,١٨) تقدير المنجنيز Manganese

يصل تركيز المنجنيز في مياه البحر إلى ٠,٠٠٢ ملليجرام/ لتر، وفي المياه السطحية الغير ملوثة إلى ٠,٠٠٧ ملليجرام/ لتر. وقد أوصت منظمة الصحة العالمية (WHO) بأن يكون الحد المناسب لتركيز المنجنيز في مياه الشرب هو ٠,١ ملليجرام/ لتر ( نسيم، ٢٠٠٧ م). ويمكن تقدير المنجنيز في الماء باستخدام جهاز الامتصاص الذري لسرعة ودقة هذه الطريقة ( Maiti, 2004 ).

## طريقة العمل

- ١- يضبط جهاز الامتصاص الذري باستخدام لمبة الكاثود الخاصة بالمنجنيز عند طول موجي ٢٥٧,٦١ نانومتر. بمحلول المنجنيز القياسي الذي يحتوي ٢ ميكروجرام / مليلتر باستخدام لمبة الكاثود الخاصة بالمنجنيز.
  - ٢- يحضر المحلول القياسي بأخذ ٢مل من المحلول الأساسي (الذي يحتوي ١٠٠٠ ميكروجرام منجنيز لكل مل) في دورق معياري سعته ١٠٠ مل ثم التخفيف بالماء المقطر حتى العلامة. استمر في عملية التحليل.
  - ٣- ويحضر المحلول الأساسي للمنجنيز بإذابة ٢,٨٨ جرام من برمنجنات البوتاسيوم النقية الجافة في ٢٥٠ مل ماء مقطر بكأس سعة لتر ويضاف ٢٠ مل حمض كبريتيك ١٨ عياري ويسخن المحلول للغليان. ثم يضاف كميات متزايدة من كبريتيت الصوديوم حتى اختفاء لون البرمنجنات، ويسخن المحلول للغليان لطرد ثاني أكسيد الكبريت المتكون. وتبرد محتويات الكأس وتنقل كميأ إلى دورق معياري سعة لتر وتخفف إلى العلامة بالماء المقطر. هذا المحلول يحتوي ١٠٠٠ ميكروجرام منجنيز لكل ١ مل من المحلول.
  - ٤- تؤخذ قراءة الامتصاص Absorbance من الجهاز للعينات المستخلصة لتقدير تركيز المنجنيز.
- يلاحظ أن العلاقة بين الامتصاص والتركيز خطية في المدى من صفر إلى ٣ ميكروجرام / مليلتر من المحلول المائي.
- (٩,٣,١٩) تقدير النحاس Copper
- يوجد عنصر النحاس في مياه البحر بتركيز حوالي ٠,٠٢٣ ملليجرام / لتر، وفي المياه السطحية الغير ملوثة بتركيز حوالي ٠,٠٠٧ ملليجرام / لتر. وقد لوحظ أن وجود

عنصر النحاس في المياه ، بتركيز أعلى من ٢ ملليجرام / لتر، يؤدي إلى ظهور طعم غير مستساغ للمياه ( نسيم ، ٢٠٠٧ م). وقد أوصت منظمة الصحة العالمية (WHO) بأن تركيز عنصر النحاس في مياه الشرب الآدمي يكون في حدود ١ ملليجرام / لتر. ويمكن تقدير النحاس في الماء باستخدام جهاز الامتصاص الذري لسرعته ودقته ( Maiti, 2004 ).

### طريقة العمل

١- يضبط جهاز الامتصاص الذري مستعملاً لمبة كاثود خاصة بالنحاس عند طول موجي ٣٢٧,٣٩٣ نانومتر. وذلك باستخدام محلول قياسي يحتوي ٥ ميكروجرام نحاس / مليلتر.

٢- ويحضر المحلول الأساسي Stock solution بوزن ١ جرام من معدن النحاس النقي ، وتوضع في دورق معياري سعة لتر وتذاب في كمية من حمض النيتريك ١ : ١ بالحجم ثم يكمل الحجم إلى لتر بمحلول حمض نيتريك تركيزه ١٪ بالحجم. هذا المحلول يحتوي ١٠٠٠ ميكروجرام نحاس / مليلتر.

٣- يحضر المحلول القياسي بأخذ ٥ مل من محلول أساسي يحتوي ١٠٠٠ ميكروجرام نحاس / مليلتر وذلك في دورق معياري سعة لتر ثم يخفف للعلامة بالماء المقطر.

٤- تؤخذ قراءة الامتصاص Absorbance لعينة الماء.

العلاقة بين الامتصاص والتركيز في مدى تركيز من صفر على ٥ ميكروجرام نحاس لكل مل من المحلول المائي علاقة خطية.

(٩,٣,٢٠) تقدير الرصاص Lead

متوسط تركيز الرصاص في مياه البحر حوالي ٠.٣ ميكروجرام في اللتر، وفي مياه الأنهار الطبيعية يصل إلى ٣ ميكروجرام في اللتر. إن التركيز الطبيعي للرصاص في

المياه العذبة منخفض ، وعند تواجد الرصاص بتركيزات عالية يكون نتيجة تلوث من أي مصدر. ومن مصادر التلوث الشائعة بالرصاص ، هو تآكل مواسير المياه من الرصاص بواسطة المياه العذبة ( نسيم ، ٢٠٠٧ م ). لذلك يستخدم الآن الأنايب الحديدية المجلفنة. وقد أوصت منظمة الصحة العالمية (WHO) بأن تركيز الرصاص يجب ألا يتجاوز ٠,٠٥ ملليجرام في اللتر. ويمكن تقدير الرصاص باستخدام جهاز الامتصاص الذري ( Maiti, 2004 ).

#### طريقة العمل

- ١- يضبط جهاز الامتصاص الذري مستعملاً لمبة كاثود خاصة بالرصاص وعلى طول الموجة المناسبة (٢٧٩,٥ ملليمكرون)، وذلك باستخدام محلول قياسي يحتوي ٢٠ ميكروجرام رصاص / مليلتر.
- ٢- يحضر المحلول الأساسي Stock solution بوزن ١,٥٩٨ جرام من نترات الرصاص  $Pb(NO_3)_2$  لتر من حمض النيتريك ١٪ بالحجم.
- ٣- يحضر المحلول القياسي بأخذ ٢٠ مل من محلول أساسي يحتوي ١٠٠٠ ميكروجرام رصاص لكل مل وذلك في دورق معياري سعته لتر ثم يخفف للعلامة بالماء المقطر.

تؤخذ قراءة الامتصاص Absorbance لعينة الماء. والعلاقة بين الامتصاص والتركيز في مدى تركيز من صفر إلى ٢٠ ميكروجرام رصاص / مل علاقة خطية.

#### (٩,٣,٢١) تقدير السلينيوم Selenium

قد يصل تركيز السلينيوم (Se) في بعض مياه الأنهار إلى حوالي ١٥ ميكروجرام / لتر. وفي بعض الينابيع الحارة يمكن أن يصل تركيز السلينيوم إلى أكثر من ١٠٠ ميكروجرام في اللتر. وفي حالة التعرض لجرعات كبيرة من السلينيوم (أعلى من

٥ ملليجرام/ يوم) لمدة طويلة قد يؤدي على تدمير الكبد والكلية والبنكرياس ، مما يؤدي على الوفاة خلال فترة وجيزة ( نسيم ، ٢٠٠٧ م ). وقد حددت منظمة الصحة العالمية (WHO) أن تركيز عنصر السلينيوم في مياه الشرب الآدمي يجب ألا يزيد عن ٠,٠١ ملليجرام في اللتر. ويمكن تقدير السلينيوم باستخدام جهاز الامتصاص الذري لسهولة ودقة وسرعة التقدير ( Maiti, 2004 ).

### طريقة العمل

١- يضبط جهاز الامتصاص الذري مستعملاً اللمبة الخاصة بعنصر السلينيوم وعلى طول الموجة المناسبة (١٩٦ نانومتر)، وذلك باستخدام محلول قياسي يحتوي ٢٠ ميكروجرام/ مل.

٢- يحضر المحلول القياسي بأخذ ٢٠ مل من محلول أساسي يحتوي ١٠٠٠ ميكروجرام سلينيوم لكل مل وذلك في ورق معياري سعته لتر ثم يخفف للعلامة بالماء المقطر.

٣- ويحضر المحلول الأساسي Stock solution بوزن ١ جرام من معدن السلينيوم النقي ويذاب في قليل من حمض النيتريك المركز يبخر حتى الجفاف ثم يضاف ٢ سم<sup>٣</sup> ماء ويبخر حتى الجفاف ، تكرر هذه العملية ثلاث مرات ثم تذاب نترات السلينيوم المتكونة في محلول ١٠٪ بالحجم من حمض الهيدروكلوريك ثم يكمل الحجم إلى لتر بحمض الهيدروكلوريك ١٠٪ بالحجم.

٤- تؤخذ قراءة الامتصاص Absorbance لعينة الماء.

العلاقة بين الامتصاص والتركيز في مدى من صفر - ٢٠ ميكروجرام سلينيوم/ مل علاقة خطية.

**Zinc** (٩,٣,٢٢) تقدير الزنك

يقبل تركيز الزنك في المياه الغير ملوثة عموماً عن ١ ملليجرام / لتر. ويمكن تقدير الزنك باستخدام جهاز الامتصاص الذري لسهولة ودقة التقدير (Maiti, 2004).  
طريقة العمل

١- يضبط جهاز الامتصاص الذري المجهز بلمبة كاثود خاصة بالزنك عند طول موجي ٢٠٦,٢ نانومتر، باستخدام محلول قياسي يحتوي ٠,٥ ميكروجرام زنك / مل .

٢- يجهز المحلول القياسي بأخذ ٠,٥ مل من المحلول الأساسي Stock solution الذي يحتوي ١٠٠٠ ميكروجرام زنك لكل مل في دورق معياري سعة ١ لتر ثم يخفف حتى العلامة بالماء المقطر.

٣- يحضر المحلول الأساسي للزنك Stock solution بوزن ١ جرام من معدل الزنك النقي ويوضع في دورق معياري سعة لتر ويضاف إليه ٥٠ سم ماء خال من الزنك ثم يضاف ١ سم من حمض كبريتيك مركز نقي. وبعد تمام الذوبان يكمل الحجم إلى ١ لتر بالماء المقطر.

٤- تؤخذ قراءة الامتصاص على الجهاز لعينة الماء لتقدير الزنك. ويلاحظ أن العلاقة تكون خطية بين تركيز الزنك والامتصاص في المدى من صفر - ١ ميكروجرام / مل من المحلول. وقد يحتاج الأمر إلى تخفيف العينة إذا كانت قراءة الامتصاص للعينة المختبرة أقل أو مساوية لقراءة الامتصاص للمحلول القياسي.

**(٩,٣,٢٣) تقدير الكروم والنيكل والزنق والكاديوم والزرنيخ**

ينخفض تركيز عنصر الكروم في مياه البحر إلى أقل من ٠,٢ ميكروجرام / لتر. وفي مياه الأنهار الطبيعية الغير ملوثة ، يقل مستوى تركيز إلى أقل من ميكروجرام في

التر، وذلك حسب الطبيعة الجيولوجية للمنطقة. وتكمن خطورة التلوث بعنصر الكروم، من ارتفاع تركيز أيونه السداسي التكافؤ  $Cr^{6+}$  الضار والقابل للذوبان والامتصاص داخل جميع أنسجة الجسم. أما أيون الكروم الثلاثي  $Cr^{3+}$  فيعتبر غير سام من الناحية العملية في حدود معينة وأنه ضروري لجسم الإنسان لتأدية وظائف حيوية معينة ( نسيم، ٢٠٠٧م). وقد أوصت منظمة الصحة العالمية بأن التركيز ٠,٥ ميكروجرام / لتر هو الحد الأقصى في مياه الشرب الآدمي (WHO., 2004).

ويحتوي ماء البحر على تركيزات ضئيلة من النيكل، تصل إلى ٠,٠٠٦ ملليجرام في لتر، وتقل هذه القيمة في مياه الأنهار الطبيعية عن ٠,٣ ميكروجرام / لتر. لذا فإن وجود تركيزات عالية من النيكل في المياه الطبيعية سيكون راجعاً إلى حدوث تلوث من صنع الإنسان، فإن ذلك يؤدي على احتمالات ظهور أورام سرطانية في أماكن متفرقة من الجسم ( نسيم، ٢٠٠٧م). وقد أوصت منظمة الصحة العالمية أن تركيز عنصر النيكل في مياه الشرب الآدمي يكون في حدود ٠,٠٥ ميكروجرام في لتر (WHO, 2004).

ولا يتجاوز تركيز الزئبق في مياه البحر ٠,١٥ ميكروجرام في لتر، وفي مياه الأنهار الطبيعية الغير ملوثة يقل تركيز الزئبق عادة عن ٠,٧ ميكروجرام في لتر. ومن المعروف أن الأحياء المائية والبحرية وبصفة خاصة القشريات (الجمبري والكابوريا) والمحار لها القدرة على امتصاص مركبات الزئبق في الماء واختزانها داخل أنسجتها لمدد طويلة، ثم تنقلها للإنسان عند تناولها كغذاء وهذا يعتبر مصدراً خطيراً للتلوث بالزئبق ( نسيم، ٢٠٠٧م). وقد أوصت منظمة الصحة العالمية بأن تركيز عنصر الزئبق في مياه الشرب في حدود ٠,٥ ميكروجرام (WHO., 2004).

أما بالنسبة لعنصر الكاديوم فيقل تركيزه في مياه البحر من ٠,٠٠١ ملليجرام / لتر وفي مياه الأنهار الطبيعية الغير ملوثة يقل التركيز عادة عن ١ ميكروجرام / لتر.

أما متوسط تركيز عنصر الزرنيخ في مياه الأنهار الطبيعية الغير ملوثة فقد يصل على ٠,٠٠٢ ملليجرام / لتر. وأيونات الزرنيخ الذائبة في المياه، تكون عادة ثلاثية وخماسية التكافؤ، وكلاهما يتحدا بالبروتينات الحيوانية بسهولة.

وفي حالة تلوث البيئة المائية Aquatic environment بالمخلفات الصناعية التي تحتوي على عنصر الزرنيخ، يحدث تراكم لهذا العنصر في أنسجة الأسماك والقشريات البحرية بتركيزات عالية، قد تصل إلى ٥٠ ملليجرام / كجم أو أكثر وينحصر التأثير الضار على صحة الإنسان في نوعية مركبات الزرنيخ الغير عضوي، حيث ثبت أنه عالي السمية وبصفة خاصة الأيون الثلاثي التكافؤ ( $As^{3+}$ ) الغير عضوي (نسيم، ٢٠٠٧م). وقد حددت منظمة الصحة العالمية المستوى الآمن بمياه الشرب الآدمي بأن لا يتجاوز تركيز الزرنيخ الغير عضوي به عن ٠,٥ ميكروجرام / لتر (WHO, 2004).

ويمكن تقدير هذه العناصر في الماء بسرعة وبدقة باستخدام جهاز الامتصاص الذري باستعمال لمبة الكاثود Cathode lamb وطول الموجة المناسبة لكل عنصر.

#### (٩,٣,٢٤) تقدير السليكا ( $SiO_2$ )

السيلكون هو ثاني العناصر الأكثر انتشارا في القشرة الأرضية بعد الأكسجين والسيلكون يكون الأكسيد الذي يسمى السليكا ( $SiO_2$ ). وإن رمل الكوارتز في كثير من أشكاله هو أكسيد السيلكون. كما يتحد السيلكون والأكسجين مع معظم العناصر بسرعة (مثل عناصر البوتاسيوم، المغنسيوم، الصوديوم، الحديد، الكالسيوم، الألمنيوم) مكونة أملاح معدنية كثيرة وهي المكونة للصخور.

والسليكا لا تذوب في الماء بسرعة. ولكن المياه الدافئة تحتوي أحياناً حوالي ١٠٠ مليجرام/ لتر سيليكاً، وتركيز ٢٠ ملليجرام/ لتر من السليكا يعتبر عادياً. تتأثر درجة إذابة السليكا في الماء بدرجة الحرارة ومعدل حركة المياه الجوفية خلال الصخور ووجود أحماض طبيعية مثل حامض الكربونيك. إن المركب الرئيس للسيلكون المذاب في المياه الجوفية عند رقم هيدروجيني بين ٦-٩ هو  $Si(OH)_4$  (نسيم، ٢٠٠٧ م). ويمكن تقدير السليكا لونياً باستخدام طريقة (Eaton et al., 2005) كما يلي:

### الكواشف

- ١- **Ammonium paramolybdate tetrahydrate (0.3M)** موليبيدات الأمونيوم (molybdate): يحضر بإذابة ٥٤ جم من موليبيدات أمونيوم في حوالي ٨٠٠ مل ماء ثم يضبط pH المحلول عند ٧ باستخدام (5N NaOH)، يكمل إلى ١ لتر ويحفظ في زجاجة بلاستيك.
- ٢- **حمض الطرطريك ٢٠٪ 2-Tartaric acid solution**: يحضر بإذابة ١٠٠ جم من حمض الطرطريك في ٥٠٠ مل ماء (يفضل تحضير حديثاً)، ويحفظ في زجاجة بلاستيك (يجب تغيير المحلول عند ظهور رواسب به).
- ٣- **محلول الاختزال (Reducing Solution)**: يحضر بإذابة ٢٥ جم من  $Na-Bisulfite (NaHSO_3)$  في ٢٠٠ مل ماء ثم يخلط المحلول السابق مع محلول يحتوي على ٢ جم كبريتيت الصوديوم لا مائية ( $Na_2SO_3$ ) و ٠.٤ جم دليل 1-amino-2-naphthol-4sulfonic acid في ٢٥ مل ماء ويكمل المحلول المخلوط إلى حجم ٢٥٠ مل ويحفظ في زجاجة بلاستيك بالثلاجة.
- ٤- **محلول قياسي من السليكا (٥٠ ملجم / لتر) Standard Si Solution**: 50 mg of Si/L: يحضر من صهر بلورات كوارتز.

## طريقة العمل

١- طريقة Govetti (Page et al., 1982):

- يؤخذ حجم من المحلول يحتوي في حدود من ١٠٠-٤٠٠ ملجم Si ويوضع في دورق معياري.
- يوضع ١٠ مل من محلول حمض  $H_2SO_4$  ١ عياري.
- يضاف ١٠ مل من محلول موليبيدات الأمونيوم.
- يخفف المحلول بالماء ويخلط ويرج جيداً ثم يكمل إلى العلامة.
- يقاس اللون عند طول موجي ٤٠٠ نانومتر وذلك في حدود من ٢-١٠ دقيقة من إضافة الدليل السابق.

٢- طريقة Weaver (Page et al., 1982):

- يؤخذ محلول يحتوي من ٥-٢٥ MgSi ويوضع في دورق ٥٠ مل.
- يضاف ١٠ مل  $H_2SO_4$  ١ عياري.
- يضاف ١٠ مل من محلول موليبيدات الأمونيوم بعد ٢ ق.
- يضاف ٥ مل من محلول ٢٠٪ حمض الطرطريك ثم ١ مل من دليل 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid (١ محلول الاختزال).
- يخفف المحلول إلى العلامة ويرج ثم يقرأ على 820 nm بعد ٣٠ دقيقة.
- St. Cur يعمل منحنى قياسي من ٠ ، ٥ ، ١٠ ، ١٥ ، ٢٠ مل من محلول Si تركيزه (1 MgSi/L).

(٩،٣،٢٥) تقدير البوتاسيوم Potassium

يوجد البوتاسيوم في مياه الري عادة بتركيز منخفض جداً، ولهذا السبب أهمل تأثيره على نوعية مياه الري، لكن وجد أن المياه الجوفية في المناطق الجافة تحتوي على كميات لا بأس بها من البوتاسيوم. ولقد اعتبر أن وجود هذا الأيون في الماء ذو فائدة

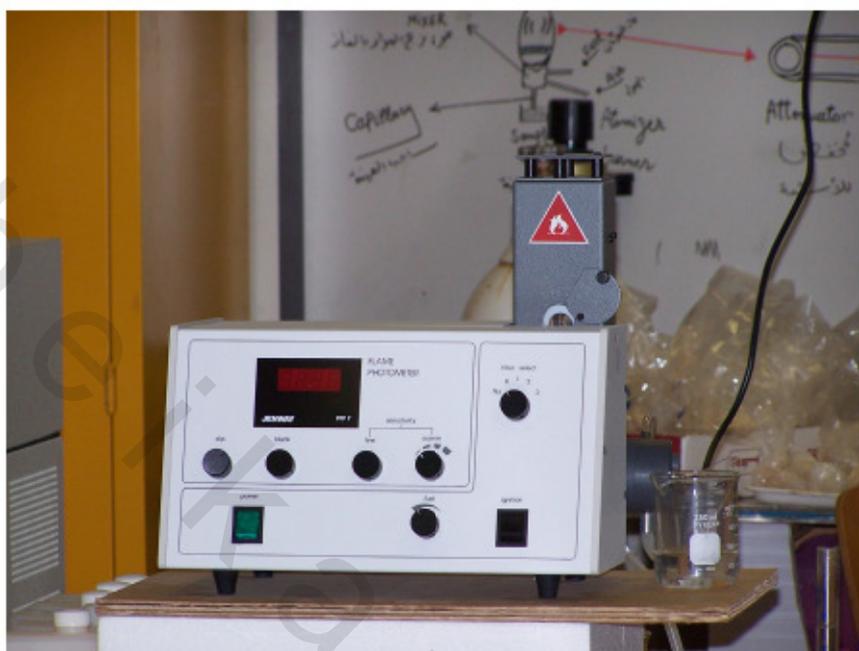
لنمو النبات. ولقد حددت منظمة الصحة العالمية تركيز البوتاسيوم في ماء الشرب المرغوب فيه في حدود ١٠ ملليجرام في اللتر (WHO.,2004).

يقدر البوتاسيوم وفقاً لطريقة (Eaton et al., 2005) باستخدام جهاز الحرق باللهب.

### الكواشف

- ١- محلول أساسي Stock solution يحتوي ١٠٠٠ ميكروجرام بوتاسيوم/ مل يحضر بإذابة ١.٩٠٦٩ جرام من كلوريد البوتاسيوم في ماء مقطر ثم يخفف إلى ١ لتر.
  - ٢- محلول قياسي Standard solution يحتوي ٢ ميكروجرام بوتاسيوم/ مليلتر ويحضر بأخذ ٢ مل من المحلول الأساسي في دورق معياري سعة لتر، ويخفف بالماء المقطر حتى العلامة.
- طريقة العمل

يتم تقدير البوتاسيوم في المستخلص باستخدام جهاز التحليل الطيفي باللهب Flam photometer (الصورة ٩,٦) ويستخدم المحلول القياسي ٢ ميكروجرام بوتاسيوم/ مل لضبط الجهاز، بحيث تكون القراءة مباشرة. وهناك طراز من الأجهزة تستخدم محاليل قياسية أخرى، ويجب الرجوع إلى الإرشادات في الكتيب الخاص بالجهاز المستخدم. ويمكن عند التعامل مع المحاليل المركزة، من القيام بتخفيفها بنسب معلومة من الماء المقطر حتى تكون هذه المحاليل في مدى قراءة الجهاز.



الصورة (٩,٦). جهاز الانبعاث الطيفي (الحرق باللهب (Flam Photometer)).

### تقدير الصوديوم Sodium (٩,٣,٢٦)

الصوديوم ينتمي إلى المعادن المسماة بالمعادن القاعدية (Alkali Metals) والتي تشمل عنصر البوتاسيوم، والمعادن القاعدية لها سمات كيميائية واحدة. والصوديوم هو الوحيد الموجود بكميات كبيرة في المياه.

يصل تركيز الصوديوم في المياه الجوفية إلى ١٠ - ١٠٠ ملجم / لتر ولقد حددت منظمة الصحة العالمية تركيز الصوديوم في مياه الشرب الآدمي في حدود ٢٠ ملليجرام / لتر (WHO, 2004).

### الكواشف

- ١- محلول أساسي Stock solution يحتوي ١٠٠٠ ميكروجرام صوديوم / مل، ويحضر بإذابة ٢.٥٤١٩ جم من كالوريد الصوديوم بعد تجفيفه في الفرن عند درجة ١١٠°م لعدة ساعات. يذاب الناتج ويخفف المحلول إلى ١ لتر بالماء المقطر.

٢- محلول قياسي Standard solution يحتوي ٠.٨ ميكروجرام صوديوم / مل ، فيؤخذ ٠.٨ مل من المحلول الأساسي في دورق معياري سعة ١ لتر ويكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة.

ويمكن تقدير الصوديوم باستخدام الانبعاث الطيفي (الصورة ٩.٦) حسب طريقة (Eaton et al., 2005).

### طريقة العمل

يتم تقدير الصوديوم في عينة الماء باستخدام جهاز الانبعاث الطيفي باللهب ويستخدم المحلول القياسي (٠.٨ ميكروجرام / مل) لضبط الجهاز ، بحيث تكون القراءة مباشرة وهناك طرز أخرى من الأجهزة تستخدم محاليل قياسية أخرى. ويجب الرجوع إلى الإرشادات في الكتيب الخاص بالجهاز المستخدم. وإذا وجد أن تركيز عنصر معين في العينة أعلى من تركيزه في المحلول القياسي الذي ضبط عليه الجهاز ، يسحب حجماً معروفاً من عينة الماء ثم يخفف في دورق معياري وتأخذ قراءة أخرى للعينة على الجهاز.

### (٩,٣,٢٧) تقدير الليثيوم Lithium

يتواجد الليثيوم على وجه الخصوص في الصخور النارية وأيضاً في الجبس. وتصاحبه مع الجبس هو أحد أسباب تواجد الليثيوم في كثير من الينابيع ، والآبار الارتوازية. وعموماً فمصادر المياه العسرة تميل إلى ارتفاع محتواها من الليثيوم.

ويمكن تقدير الليثيوم باستخدام جهاز الانبعاث الطيفي باللهب (الصورة ٩,٦) حسب طريقة (Eaton et al., 2005).

### الكواشف

١- محلول أساسي Stock solution يحتوي ١٠٠٠ ميكروجرام ليثيوم / مليلتر ، ويحضر بإذابة ٥.٣٢٤ جرام كربونات ليثيوم  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  في أقل كمية من حمض الهيدروكلوريك ١ : ١ بالحجم يكمل الحجم إلى لتر بالماء المعالج بإزالة الأيونات منه.

٢- محلول قياسي Standard solution يحتوي ٢ ميكروجرام ليثيوم / مليلتر، فيؤخذ ٢ مل من المحلول الأساسي في دورق معياري سعة ١ لتر ويكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة.

### طريقة العمل

يتم تقدير الليثيوم في عينة الماء باستخدام جهاز التحليل الطيفي باللهب ويستخدم المحلول القياسي (٢ ميكروجرام ليثيوم / مليلتر) لضبط الجهاز، بحيث تكون القراءة مباشرة ثم تحدد القراءة الخاصة بالعينة. وهناك موديلات أخرى من الأجهزة تستخدم محاليل قياسية أخرى. ويجب الرجوع إلى الإرشادات في الكتيب الخاص بالجهاز المستخدم.

### Calcium and Magnesium تقدير الكالسيوم والمغنيسيوم (٩,٣,٢٨)

نظراً لأن الكالسيوم والمغنيسيوم يعتبران من أكثر العناصر انتشاراً وشيوعاً في القشرة الأرضية، لذا كان من الطبيعي أن تتواجد أملاحهما في جميع أنواع المياه الطبيعية السطحية والجوفية وبتراكيز متفاوتة.

توجد عدة طرق لتقدير الكالسيوم والمغنيسيوم ومن أهمها طريقة (Eaton et

: al., 2005)

### Disodium dihydrogen ethylene الطريقة الحجمية (٩,٣,٢٨,١)

تعتمد هذه الطريقة على أن مركب EDTA الثنائي الصوديوم عند رقم pH ١٠ يكون مركب مخلبي ثابت مع الكالسيوم وعند pH ١٢ يكون مركب مخلبي ثابت مع الكالسيوم.

### الأدوات

- ١- ماصات مقاسات مختلفة.
- ٢- جفن صيني (خزف) نظيفة.
- ٣- مقلبات زجاجية.

## الكواشف

١- محلول منظم pH ١٠ من (كلوريد وهيدروكسيد الأمونيوم): يذاب ٦٧.٥ جم من كلوريد الأمونيوم في ٥٧٠ مل هيدروكسيد أمونيوم مركز ثم يكمل إلى لتر.

٢- محلول هيدروكسيد الصوديوم 4N NaOH تقريباً: يذاب ١٦٠ جم من NaOH في لتر ماء مقطر.

٣- محلول قياسي من كلوريد الكالسيوم 0.01N: يذاب ٠.٥ جم من كربونات الكالسيوم النقي في ١٠ مل من محلول 3N HCl تقريباً ثم يكمل إلى لتر.

٤- دليل ايروكروم بلاك تي Eriochrome Black T: يذاب ٠.٥ جم من دليل ايروكروم بلاك تي (F241) + ٤.٥ جم من هيدروكسيد أمين هيدروكلوريد في ١٠٠ مل من كحول إيثانول ٩٥٪ هذا الدليل جاهز للاستعمال.

٥- دليل بريورات الأمونيوم (الميروكسيد) Murexide: يخلط بالتدريج ٠.٥ جم من بريورات الأمونيوم مع ١٠٠ جم من كبريتات البوتاسيوم البودرة النقية.

٦- الفيرسينات (محلول Ethylenediaminetetraacetate): يذاب ٢ جم من (disodium dehydrogen ethylendiaminetetraacetate) + ٠.٠٥ جم من كلوريد المغنسيوم سداسي التأدرت في الماء المقطر ويكمل إلى لتر ثم يضبط عياره الفيرسينات بواسطة كلوريد الكالسيوم القياسي في محلول (٣) مع استخدام الأدلة (٤) ، (٥) في المعايرة.

## طريقة العمل

## ١- تقدير الكالسيوم

(أ) يوضع حوالي ٢٠ سم<sup>٣</sup> ماء مقطر في جفنه صيني ويضاف إليها كمية من دليل الميروكسيد (حوالي ٠.٣ جرام)، ٥ نقط صودا كاوية ٤ عياري (لجعل pH

الوسط ١٢ ) فإذا أحمر اللون دل ذلك على وجود شوائب من الكالسيوم بالماء المقطر أو الدليل وتعابير بمحلول الفرسين القياسي حتى الأزرق البنفسجي Purple ويهمل حجم الفرسين المستخدم في ذلك.

ب) يضاف حجم من الماء المراد تقدير الكالسيوم فيه إلى المحتويات (بحيث يحتوي في حدود حتى ٠,١ ملليمكافئ كالسيوم) فيحمر اللون وتعابير المحتويات بمحلول الفرسين القياسي حتى اللون البنفسجي.

ج) تحسب كمية الكالسيوم الموجود كما يلي:

$$\text{Ca}^{++} \text{ ملليمكافئ / لتر} = \frac{\text{حجم الفرسين} \times \text{قوته} \times 1000}{\text{حجم محلول المعايرة}}$$

## ٢- تقدير الكالسيوم والمغنسيوم

أ) يوضع حوالي ٢٠ سم<sup>٣</sup> ماء مقطر في ورق مخروطي مناسب ويضاف إليها ١٠-٥ سم<sup>٣</sup> من المحلول المنظم (١٠ pH)، ٤ نقط من دليل الإيريوكروم بلاك تي. فإذا أحمر اللون دل ذلك على وجود شوائب بالماء المقطر أو محاليل الدليل فتعاير بالفرسين حتى اللون الأزرق ويهمل حجم الفرسين المستخدم في ذلك.

ب) يضاف للمحتويات كمية من الماء المراد تقدير المغنيسيوم به بحيث لا يتعدى تركيزه عن ٠,٢ ملليمكافئ Ca+Mg. وتعابير المحتويات حتى اللون الأزرق.

ج) تحسب النتيجة كما سبق في حالة الكالسيوم لتعطي ملليمكافئ Ca+Mg، ويطرح منها الكالسيوم فنحصل على المغنسيوم كما يلي:

$$(\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}) \text{ (ملليمكافئ / لتر)} = ((\text{حجم الفيرسين} \times \text{عيارية الفيرسين}))$$

$$\times (1000 \div \text{حجم العينة}) \quad (\text{أ})$$

$$(\text{Ca}^{++}) \text{ (ملليمكافئ / لتر)} = ((\text{حجم الفيرسين} \times \text{عيارية الفيرسين}))$$

$$\times (1000 \div \text{حجم العينة}) \quad (\text{ب})$$

$$(\text{Mg}^{++}) \text{ (ملليمكافئ / لتر)} = (\text{أ} - \text{ب})$$

## (٢, ٢٨, ٣, ٩) التقدير باستخدام جهاز الامتصاص الذري

يقدر الكالسيوم في عينة الماء باستخدام جهاز الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectrophotometer ، حيث تستخدم لمبة كاثود خاصة بعنصر الكالسيوم عند طول موجي ٢٣٩,٩ نانومتر.

١- يضبط الجهاز باستخدام محلول قياسي ٤ ميكروجرام كالسيوم / مل ، والمدى من الكالسيوم الذي يعطي علاقة خطية تتراوح من صفر على ٤ ميكروجرام كالسيوم / مليلتر.

٢- يحضر المحلول القياسي بأخذ ٤ مل من المحلول الأساسي Stock solution (١٠٠٠ ميكروجرام كالسيوم / مليلتر) ، في ورق معياري سعة ١ لتر ، ويخفف على العلامة بالماء المقطر.

٣- يحضر المحلول الأساسي بإذابة ٢,٥ جم من كربونات الكالسيوم المجففة في كمية محدودة من حمض الهيدروكلوريك ثم يخفف المحلول إلى ١ لتر بالماء المقطر. أما عند تقدير المغنسيوم يستخدم لمبة كاثود خاصة بعنصر المغنسيوم ويضبط الجهاز باستخدام محلول قياسي يحتوي ٠,٣ ميكروجرام مغنسيوم / مليلتر عند طول موجي ٢٨٥,٢ نانومتر. والتركيز الذي يعطي علاقة خطية يتراوح من صفر - ٠,٥ ميكروجرام مغنسيوم / مليلتر.

١- يحضر المحلول القياسي بأخذ ٣ مل من المحلول الأساسي Stock solution (١٠٠٠ ميكروجرام مغنسيوم / مل) في ورق معياري سعة ١ لتر ، ثم يخفف حتى العلامة بالماء المقطر لنحصل على محلول يحتوي ٣ ميكروجرام مغنسيوم / لتر.

٢- يؤخذ من المحلول القياسي ١٠ مل في ورق معياري سعته ١٠٠ مل ويخفف للعلامة بالماء المقطر. هذا المحلول ، يحتوي ٠,٣ ميكروجرام مغنسيوم / مليلتر ، وهو المحلول القياسي اللازم لضبط جهاز الامتصاص الذري.

٣- يحضر المحلول الأساسي بإذابة ١ جرام من فلز المغنسيوم في ٩٠ مل من حمض الهيدروكلوريك ٢.٥ عياري ثم يخفف إلى ١ لتر بالماء المقطر.

#### (٩,٣,٢٩) تقدير الفوسفات Phosphate

الصورة الهامة لعنصر الفوسفور في الماء هو الفوسفات أي الصورة المؤكسدة لهذا العنصر ( $PO_4^{3-}$ ). ومعرفة تركيز هذا العنصر في المياه الطبيعية له أهمية كبيرة؛ لأن توفره بكثرة في الماء يعمل على زيادة نمو الطحالب والنباتات المائية. كما أن نقص هذا العنصر في مياه الصرف الصحي أثناء المعالجة يؤدي على خفض كفاءة عملية المعالجة البيولوجية. وتعتبر المنظفات الصناعية التي تحملها المجاري والمخلفات البيولوجية وبقايا الغذاء والأسمدة الكيميائية الفوسفاتية مصدراً لتلوث المياه بالمركبات الفوسفاتية. وزيادة التلوث بالمواد الكيميائية الفوسفاتية للمستنقعات والمسطحات المائية الضحلة يؤدي إلى ما يعرف بعملية التخثيب الحيوي Eutrophication حيث تنمو النباتات المائية بشدة من ثم يستهلك الأكسجين الذائب أثناء تحلل هذه النباتات مما يؤدي سلباً على الكائنات الحيوانية.

وتقدر الفوسفات بالطرق التالية:

(٩,٣,٢٩, ١) طريقة أزرق الموليبدنم (Eaton et al., 2005) Blue-molybdenum method

#### الكواشف

١- محلول موليبيدات الأمونيوم: يحضر بوزن ٢٥ جم من موليبيدات الأمونيوم  $\{(NH_4)_6MO_7O_{24}.4H_2O\}$  في كأس، ويضاف ٢٠٠ مل ماء مقطر. يسخن على درجة حرارة ٦٠°م للإذابة مع التقليب. يرشح المحلول لإذابة المواد العالقة. يخفف ٢٧٥ مل من حمض الكبريتيك المركز بالماء المقطر إلى حجم نهائي قدره ٧٥٠ مل، ويترك المحلول ليبرد. يصب ببطء محلول الموليبيدات في محلول حمض الكبريتيك.

- ٢- محلول الأنثيمون: يذاب ٦٦٧ ملليجرامات من طرطرات البوتاسيوم الأنثيموني Potassium antimonty tartarate  $\text{KSbO}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  في ٢٥٠ مل ماء مقطر.
- ٣- حمض الأسكوربيك Ascorbic acid: يوزن ١٠ جم من حمض الأسكوربيك في دورق معياري سعته ١٠٠ مل. يضاف ٨٠ مل ماء مقطر للإذابة، ثم خفف للعلامة، يخزن هذا الكاشف على درجة حرارة ٢٠°م.
- ٤- كاشف مخلوط: يخلط حجم متساوية من حمض الأسكوربيك ومحلول الأنثيمون قبل الاستعمال مباشرة.

- ٥- محلول قياسي من فوسفات البوتاسيوم  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ : يوزن ٠.٢١٩٣ جم في دورق معياري سعته ١ لتر، ثم أذب بحجم قدره ٥٠٠ مل ماء مقطر. يضاف ٢٥ مل من حمض الكبريتيك ٧ عياري، ويخفف للعلامة بالماء المقطر. هذا المحلول يحتوي ٥٠ ملليجرام فسفور في اللتر. يؤخذ بالماصة ٢٠ مل من هذا المحلول في دورق معياري سعة ٥٠٠ مل. ويخفف للعلامة بالماء المقطر، هذا المحلول يحتوي ٢ ميكروجرام فسفور لكل مليلتر، ويستخدم في عمل المنحنى القياسي.

#### طريقة العمل

- ١- ينقل ٥ مل من عينة الماء في دورق معياري من البولي إيثيلين ثم يضاف ١٠ مل محلول موليبيدات الأمونيوم ثم يرج الدورق لخلط مكوناته.
- ٢- يضاف ٤ مل من مخلوط حمض الأسكوربيك والأنثيمون، ويخفف بالماء المقطر للعلامة.
- ٣- يتكون اللون في خلال ١٠ دقائق، ويظل ثابتاً لعدة ساعات. ثم يقاس الامتصاص Absorbance على طول موجة ٨٨٠ ملليميكرون بجهاز قياس اللون Spectrophotometer (الصورة ٩.٧).

٤- يجهز منحنياً قاسياً بأخذ الحجم صفر ، ١ ، ٤ ، ٥ ، ١٠ مل من محلول فوسفات البوتاسيوم المحضر لعمل المنحنى القياسي في سلسلة من الدوارق المعيارية حجمها ٥٠ مل يجرى عليها عملية تكوين اللون كما سبق وصفه ثم يرسم المنحنى القياسي لامتصاص الضوء وما يقابلها من تراكيزات الفوسفور ويستخرج تركيز الفوسفور في العينات من المنحنى القياسي ، ومن ثم يمكن حسابه على صورة أيون الفوسفات وذلك بالضرب في ٣١/٩٥ .



الصورة (٩،٧). جهاز سبيكتروفوتومتر Spectrophotometer لقياس تركيز الفوسفور بمختبرات قسم علوم التربة.

مثال

حجم عينة الماء لتقدير الفوسفور ٥ مل في دورق معياري سعة ٥٠ مل وتم تكوين اللون الخاص بالفوسفور وتم قياس اللون على جهاز Spectrophotometer على

طول موجه ٨٨٠ وكان تركيز الفوسفور في الدورق ٠.٢ مليجرام / لتر. احسب تركيز الفوسفات في عينة الماء  
الحل

تركيز الفوسفور في عينة الماء =  $((0/50) \times 0.2) = 2$  مليجرام/لتر

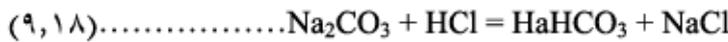
تركيز الفوسفات في عينة الماء =  $((31/95) \times 2) = 6.129$  مليجرام/لتر

**(٩,٣,٣٠) تقدير الكربونات والبيكربونات Carbonate and Bicarbonate**

تفاعل الأحماض القوية مع أملاح الأحماض الضعيفة وينتج الحمض الضعيف الذي يسبب استمرار التفاعل حتى النهاية ؛ وذلك لأن ثابت تأينه ضعيف جداً. كذلك فإن القواعد القوية تتفاعل مع أملاح القواعد الضعيفة ويستمر التفاعل حتى النهاية وبذا يمكن معايرته. ويمكن تقدير الكربونات والبيكربونات كما هو موضح في طريقة (Eaton et al., 2005).

ويعتبر حمض الكربونيك من أحسن الأمثلة للأحماض الضعيفة فيمكن تقدير أملاحه بالمعايرة بحمض قوي مثل الهيدروكلوريك. ويلاحظ تأين ذرتي هيدروجين حمض الكربونيك يكون ضعيفاً جداً مما يتيح المجال لمعايرة كل من ملحجة المتعادل أو الحمض.

ومثال ذلك معايرة كربونات الصوديوم بحمض الهيدروكلوريك حيث يتم التفاعل على مرحلتين وذلك راجع للاختلاف الكبير بين قيمة ثابتي تأين حمضي للكربونيك.



فعند نقطة انتهاء المرحلة الأولى تتكون بيكربونات الصوديوم ويصل رقم الـ pH على حوالي ٨.٣ ، وباستمرار المعايرة تتحول البيكربونات إلى حمض الكربونيك الذي يبدأ في التحلل إلى ماء وثاني أكسيد الكربون عند قرب انتهاء المرحلة الثانية. ودراسة منحى معايرة كربونات الصوديوم بـ حمض الهيدروكلوريك نجد أن دليل الفينول فتالين Phenolphthalein يكون مناسباً في المرحلة الأولى. وعند نقطة التعادل في المرحلة الثانية يتشبع وسط التفاعل بثاني أكسيد الكربون ويصل رقم الـ pH إلى ٣.٨ ويكون دليل برتقالي الميثيل Methyl Orange مناسب حيث يتغير لونه في هذا المدى (Eaton et al., 2005). ولتجنب صعوبات استخدام دليل برتقالي الميثيل لمعايرة المرحلة الثانية من تفاعل الكربونات لذا فإنه ينصح باستعمال دليل البروموكريزول جرين Bromocresol green في هذه المرحلة حيث إنه أكثر وضوحاً وثباتاً. وعند نقطة التعادل باستخدام دليل الفينول فتالين تكون كمية البيكربونات الموجودة بالمحلول ناتجة من مصدرين (١) الكمية الموجودة أصلاً بالمحلول (٢) الكمية الناتجة من تحول الكربونات إلى بيكربونات وباستمرار المعايرة باستخدام دليل البروموكريزول جرين تتحول كل البيكربونات إلى حمض كربونيك. وحجم حمض الهيدروكلوريك المستعمل في المرحلة الثانية يكون أكبر منه في المرحلة الأولى بكمية تكافئ البيكربونات التي كانت موجودة أصلاً بالمحلول.

#### مواد التفاعل

- ١- محلول من حمض الهيدروكلوريك ٠.٠١ عياري.
- ٢- دليل الفينول فتالين ١٪ في ٦٠٪ كحول.
- ٣- دليل برتقالي الميثيل أو البروموكريزول جرين ٠.٠٢٪ في الماء.

## طريقة العمل

- ١- يوضع حجم مناسب من المحلول في جفنه صيني ويضاف إليه ٢- ٣ نقط من دليل الفينول فتالين فإذا ظهر لون أحمر بنفسجي واضح Pink color دل ذلك على وجود الكربونات فتعاير حتى اختفاء اللون وتؤخذ قراءة السحاحة (أ).
- ٢- يضاف ٢- ٤ نقط من دليل البروموكريزول جرين أو برتقالي الميثيل وتستمر المعايرة حتى نقطة التعادل ثم تؤخذ قراءة السحاحة (ب).
- ٣- وفي حالة وجود الكربونات يمكن حساب:

$$\frac{(أ \times ب) \times \text{قوة الحمض} \times 1000}{\text{حجم محلول المعايرة}} = \text{CO}_3^{2-} \text{ (ملليمكافئ / لتر)}$$

$$\frac{(ب \times 12) \times \text{قوة الحمض} \times 1000}{\text{حجم محلول المعايرة}} = \text{HCO}_3^- \text{ (ملليمكافئ / لتر)}$$

حيث:

أ = حجم الحمض اللازم للمعايرة في وجود دليل phph.

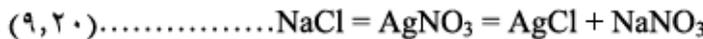
ب = حجم الحمض اللازم للمعايرة في وجود دليل MO.

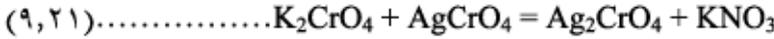
وفي حالة عدم وجود الكربونات يمكن حساب:

$$\frac{\text{القراءة} \times \text{قوة الحمض} \times 1000}{\text{حجم محلول المعايرة}} = \text{HCO}_3^- \text{ (ملليمكافئ / لتر)}$$

## تقدير الكلوريد (٩,٣,٣١) Chloride

يمكن تقدير الكلوريد في الماء باستخدام طريقة مور Mohr's method وتعتمد هذه الطريقة على تكوين كرومات الفضة غير الذائبة عند معايرة الكلوريد بنترات الفضة باستعمال دليل كرومات البوتاسيوم (Eaton et al., 2005):





وهناك عدة عوامل تؤثر على دقة النتائج المتحصل عليها عند تقدير الكلوريد بهذه الطريقة وأهم هذه العوامل هي كمية الدليل المناسبة، ودرجة تركيز أيون الهيدروجين بالمحلول.

### الكواشف

١- محلول نترات الفضة ٠,٠٢ عياري، ويحضر بإذابة ٣,٣٩٨ جرام من نترات الفضة النقية في ماء مقطر مرتين ويكمل الحجم إلى لتر.

٢- دليل كرومات البوتاسيوم ٠,٥٪ ويحضر من كرومات البوتاسيوم  $K_2CrO_4$ .

### طريقة العمل

١- يوضع كمية معلومة من المحلول المحتوي على الكلوريد في جفنة صيني مع ملاحظة أن تكون كمية الكلوريد بالمحلول بين ٠,٠٠٥ - ٠,٠٠٤ ملليمكافئ (تخفف العينة إذا لزم).

يضاف أربع نقط من دليل كرومات البوتاسيوم وتجري المعايرة باستعمال محلول قياسي من نترات الفضة حتى بداية اللون البرتقالي المحمر الدال على نقطة التعادل - يراعى إجراء تجربة الشاهد وطرحها من النتيجة إذا لزم الأمر.

ويمكن أن تحسب كمية الكلوريد في الماء كما يلي:

$$\text{كمية الكلوريد (ملليمكافئ/ لتر)} = \frac{(أ - ب) \times \text{قوة الحمض} \times ١٠٠٠}{\text{حجم محلول المعايرة}}$$

حيث:

أ: عدد ملليمترات نترات الفضة اللازم لمعايرة العينة.

ب: عدد ملليمترات نترات الفضة اللازم لمعايرة الشاهد.

∴ كمية الكلوريد بالمليجرام / لتر = عدد ملليمكافئات الكلوريد / لتر ×

الوزن المكافئ للكلوريد.

(٩,٣,٣٢) تقدير الكلوريد الحر  $Cl_2$  (الكلورين)

قد يوجد الكلوريد (الكلورين  $Cl_2$ ) في المياه أو قد يضاف بشكل رئيس في مياه الشرب بغرض التعقيم للقضاء على الكائنات الحية الدقيقة والضارة، ويؤدي الوجود الزائد للكلور إلى الأضرار بالعديد من الكائنات المائية باتحادها مع النشادر. وكذلك وجوده الزائد يحد من طعم ورائحة العديد من المواد مثل الفينول.

الفكرة الأساسية في الطريقة: من المعلوم أن الكلور عامل مؤكسد قوي في مجموعة الهالوجينات أكبر من اليود لذلك فهو يحرر اليود من يوديد البوتاسيوم، واليود المحرر يكافئ مقدار الكلور ويمكن معايرته مع ثيوكبريتات الصوديوم باستخدام النشادر كدليل.

#### الأدوات

- ١- دوارق مخروطية سعة ٢٥٠ مل بغطاء.
- ٢- ماصة ١٠٠ مل.
- ٣- سحاحة ٥٠ مل للمعايرة.

#### الكواشف

- ١- حمض خليك ثلجي مركز.
- ٢- يوديد البوتاسيوم بودر.
- ٣- ثيوكبريتات الصوديوم ٠,٢٥ عياري.
- ٤- محلول ١٪ نشا.

#### طريقة العمل

- ١- يؤخذ بالماصة ١٠٠ مل عينة الماء في دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل يضاف ٥ مل من حمض الخليك الثلجي المركز. تصبح قيمة الـ pH بعد الإضافة حوالي ٣-٤.

- ٢- يضاف ما يقارب ١ مم من يوديد البوتاسيوم ويخلط جيداً مع التحريك لمدة ١٥ دقيقة ويحفظ بعيداً عن الضوء المباشر.
- ٣- يضاف بضع قطرات من دليل النشا ونعاير المحتويات باستخدام ثيوكبريتات الصوديوم ٠.٢٥ ع حتى يتحول لون المحتويات إلى عديم اللون من اللون الأزرق.
- الحساب

$$\frac{\text{الحجم (مل)} \times \text{ع} \times 1000 \times 35.5}{\text{حجم العينة (١٠٠ مل)}} = \text{الكلورين (ppm)}$$

(٩,٣,٣٣) الكبريتات ( $\text{SO}_4^-$ )

توجد الكبريتات في المياه الجوفية من الجبس المائي ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) والجبس اللامائي ( $\text{CaSO}_4$ ) أو من أكسدة البيريت (pyrite) وهو كبريتيد الحديد. المياه الجوفية في الصخور النارية والتحولية تحتوي عموماً على أقل من ١٠٠ ملجرام / لتر من الكبريتات. بالإضافة إلى أن المياه الجوفية قد تحتوي على كبريتات المغنسيوم ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) والذي يسمى ملح إبسم (Epsom salt) وكبريتات الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) والذي يسمى ملح جلوبر (Glauber's salt) وهذه تسبب المذاق المر للماء (Page et al., 1982).

(٩,٣,٣٣, ١) تقدير الكبريتات بواسطة طريقة العكارة Turbid metric method

تستعمل طريقة العكارة لتقدير الكبريتات عندما تكون العينة تحتوي على الأقل ٥ ملليمكافئ / لتر  $\text{SO}_4^-$  حيث تحول الكبريتات إلى معلق كبريتات الباريوم  $\text{BaSO}_4$  تحت ظروف محددة والعكارة الناتجة يمكن تقديرها بواسطة جهاز Spectrometer ومقارنتها بمنحنى قياسي محضر من محلول عياري من الكبريتات (Eaton et al., 2005).

## الأجهزة والأدوات

- ١- جهاز قياس العكارة Turbid meter.
- ٢- مقلب مغناطيسي Magnetic Stirrer.
- ٣- دوارق مخروطية سعة ٢٥٠ مل.
- ٤- دوارق معيارية سعة ١٠٠ مل.

## المحاليل

- ١- كلوريد الباريوم Dighdrate Barium Chloride مطحون ومنخول بمنخل  
٢٠- ٣٠ ميش (BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O).
- ٢- المحلول المنظم للكبريتات Buffer-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>: يحضر بإذابة ٧٥ جم ملح NaCl في ٢٧٥ مل ماء مقطر وتوضع في دورق معياري سعة ٥٠٠ مل مع التقليب. يضاف مع التقليب ٣٠ مل حمض HCl مركز +١٠٠ مل كحول إيثانول نقى absolute ethanol + ٥٠ مل جليسرول glycerol (يضاف الجليسرول بالنقط) يستمر التقليب حتى ذوبان كل كلوريد الصوديوم ويكمل الحجم بالماء المقطر.
- ٣- محلول الكبريتات القياسي (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) Standard sulfate متدرج من صفر -  
٢ ملليمكافئ / لتر Solution 0-2 meq/L (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>)  
0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 meq/L (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>)
- ٤- يوزن ٠.٨٧١٣ جم من كبريتات البوتاسيوم في دورق معياري سعة لتر وأذب بإضافة الماء المقطر جهاز من هذا المحلول التركيزات السابقة الذكر يأخذ ٤ ، ٨ ، ١٢ ، ١٦ ، ٥٠ مل / ١٠٠ مل دورق معياري ثم يكمل بالماء المقطر.

## طريقة العمل

- ١- تخفف العينة حتى الحصول على تركيز أقل من ١ ملليمكافئ / لتر SO<sub>4</sub><sup>-</sup>.
- ٢- ينقل ١٠٠ مل من العينة في ٢٥٠ مل دورق مخروطي.

- ٣- يضاف ٥ مل من محلول الضبط بوساطة ماصة ضع المقلب المغناطيسي داخل الدورق ويشغل الجهاز بأسرع وقت ممكن.
- ٤- يضاف مرة واحدة حوالي ٠.٢ جم من كلوريد الباريوم بملعقة قلب لمدة ٦٠ ثانية.

- ٥- ثم يسحب الدورق من جهاز التقليب وتعين القراءة باستخدام جهاز قياس العكارة (Turbid meter) ٣٤٠ نانومتر بعد ١-٣ دقائق أو تقاس على جهاز العكارة.
- ٦- يقدر الكبريتات في العينة بمقارنة المنحنى المعد لذلك.
- (٩,٣,٣٤) تقدير البورون (B)

قد يوجد البورون بكميات صغيرة جداً، وعادة يحدد في المناطق الجافة وشبه الجافة مدى استخدام المياه في الري المياه للري، ورغم أن البورون بكميات قليلة جداً أساس للنمو للنبات، إلا أنه مضر لنباتات كثيرة في حالة زيادة تركيزه عن ١ ملليجرام/ لتر.

ويقاس البورون في مستخلصات التربة والنبات وفي ماء الري بواسطة الطريقة اللونية باستخدام محلول أزوميثان Azomethine-H (Bingham, 1982).

الأجهزة والأدوات

١- Polypropylene tubes, 10 ml capacities.

٢- Spectrophotometer.

#### الكواشف

- ١- محلول منظم: يذاب ٢٥٠ جم خلات أمونيوم  $\text{NH}_4\text{OAC}$  و ١٥ جم من EDTA المحتوية على 2Na (يذاب المحتويات) في ٤٠٠ مل ماء مقطر يضاف على تدريجياً ١٢٥ مل حامض خليك ثلجي ويخلط.

- ٢- دليل Azomethine-H: يؤخذ ٠,٤٥ جم من أزوميثين H يذاب في حجم ١٠٠ مل ١٪ حمض الأسكوربيك L-ascorbic acid (يحضرا ١ جم حمض أسكوربيك في ١٠٠ مل ماء) يحضر حديثاً بدون تخزين.
- ٣- محلول قياسي: يذاب ٠,١١٤ من حمض البوريك  $H_3BO_3$  في ماء مقطر (جم ١ لتر). كل ١ مل من هذا المحلول يحتوي على ٢٠ ميكروجرام B (20µg/ml).
- ٤- يؤخذ الحجم التالي: ١٠، ٢٠، ٣٠، ٤٠، ٥٠ مل تخفف على ١٠٠ مل لتعطي تركيزات ٢، ٤، ٦، ٨، ١٠ ميكروجرام B/مل (ppm).
- ٥- يؤخذ ١ مل من المستخلص أو المحاليل القياسية أو الشاهد وتوضع في أنبوبة اختبار حجم ١٠ مل (بولي برويلين) ويضاف ٢ مل من المحلول المنظم يخلط جيداً، يضاف ٢ مل من دليل Azomethine-H يخلط جيداً.
- ٦- يقاس الامتصاص على ٤٢٠ نانومتر باستخدام جهاز Spectrophotometer.

### (٩,٣,٣٥) تقدير الزيوت والدهون

الزيوت والدهون هو اسم يطلق على المواد التي يمكن استخلاصها من الماء بواسطة مذيبات عضوية معينة وهذه المواد قد تكون ذات أصل بيولوجي (دهن حيواني - زيوت نباتية) أو أصل معدني (الهيدروكربونات البترولية) أو قد تكون مركبات عضوية مخلقة Synthetic. والزيوت والدهون الناتجة من المطاعم والصناعات الغذائية يمكن أن تغلق أنابيب الصرف الصحي وتسبب في مشاكل عديدة. كما أن مشتقات البترول تعتبر مواد سامة وقابلة للاشتعال ويمكنها أن تؤثر بشكل كبير على عمليات التحلل البيولوجي بواسطة الكائنات الحية الدقيقة (نسيم، ٢٠٠٧ م).

## التقدير

الطريقة الأساسية في التحليل هو الاستخلاص بواسطة مذيب عضوي وعادة يستخدم الكلورفلوروكربون ( $CFCl_3$ ) ولكن نتيجة للأثر السيء للهيدروكربونات على طبقة الأوزون فيتم استبداله بالهكسان Hexane . وفي هذه الطريقة يتم تجميع العينة ورجها عدة مرات مع المذيب العضوي ثم تجميع العضوي وتسخينه حتى التبخر ثم يوزن المتبقي.

في حالة استخدام محلول  $CFCl_3$  فإن تركيز الزيوت والدهون يمكن قياسها باستخدام Infrared spectrophotometer بدون الحاجة إلى التبخر (نسيم، ٢٠٠٧م).

## (٩، ٤) الخواص الميكروبيولوجية للماء

التحليل الميكروبيولوجية للماء من التحاليل الهامة التي يمكن أن تكشف عن تلوث الماء بالبكتيريا المسببة للأمراض والناجمة عن التلوث بمياه الصرف الصحي، وسيتم هذا الكشف والتقدير سواء على مياه الآبار والعيون والأنهار وكذلك مياه الشرب ومياه الري، وكذلك في مياه الصرف الصحي والخارجة من محطات معالجة مياه الصرف الصحي لأغراض الزراعة حيث تكون إزالة الميكروبات المرضية مقياساً هاماً أهم من قياس خفض المواد الصلبة العالقة والأكسجين الحيوي الممتص.

ومن أهم المعايير الميكروبيولوجية المستخدمة في الإشارة إلى مدى التلوث خارج محطات المعالجة بالميكروبات ومدى إزالتها وهي قياس إجمالي عدد بكتيريا القولونيات (Total Coliforms) والقولونيات البرازية (Fical Coliforms).

## (٩، ٤، ١) الاختبارات الميكروبيولوجية لمياه الصرف الصحي المعالجة

يمكن الكشف عن أفراد مجموعة القولون وبالأخص ميكروبي *Eschericki coli* , *Enterobacter aerogenes* وهي التي تتواجد في أمعاء الإنسان

والحيوان وتصل للمياه مع الميكروبات الممرضة ووجودها في المياه يعتبر دليلاً على التلوث بمياه الصرف الصحي وتكون المياه غير صالحة للتداول الآدمي في الأغراض الزراعية وخلافه (محمود، ١٩٨٨ م) والطريقة المستخدمة للكشف عن بكتيريا القولون البرازية هي:

(١، ١، ٤، ٩) طريقة الكشف عن بكتيريا القولون البرازية

#### Examination for fical coilform

يتم فيها اختبار تلوث المياه بالمخلفات الآدمية والحيوانية بالكشف عن بكتيريا القولون البرازية بإجراء ثلاثة اختبارات متتالية:

#### Presumptive test أولاً: الاختبار الاحتمالي

فكرة الاختبار: تعتمد فكرة الاختبار على قدرة بكتيريا القولون على تخمير سكر اللاكتوز وإنتاج حمض وغاز خلال ٢٤ ساعة من التحضين على درجة ٣٧م° بحيث يمثل الغاز نسبة ١٠٪ من حجم أنبوبة درهام، وفي هذه الحالة يعتبر الاختبار موجب وتكون العينة ملوثة، وإذا لم يتكون غاز يعتبر الاختبار سالب والعينة صالحة للاستخدام، أما إذا تكون غاز بنسبة أقل من ١٠٪ من حجم أنبوبة درهام فيجب استمرار تحضين العينة لمدة ٢٤ ساعة أخرى، فإذا لم يتكون غاز بعد ٤٨ ساعة تعتبر النتيجة سالبة ويدل ذلك على عدم التلوث ولا تجرى اختبارات أخرى وبالتالي صلاحية المياه وإعادة استخدامها في الأغراض الزراعية (محمود، ١٩٨٨ م).

أما في حالة تكون غاز بأي نسبة بعد ٤٨ ساعة فتعتبر العينة مشكوكاً فيها Doubtful presumptive ويجب أن يجرى عليها باقي الاختبارات.

الأدوات والمواد المطلوبة: عينة المياه المراد فحصها - ماصات معقمة سعة ١

مليلتر - بيئة لاختبار التخمر موزعة في أنابيب اختبار بواقع ٧ مليلتر لكل أنبوبة.

**خطوات العمل:**

- ١- تلمح بيئة بويون أو بيئة ماكونكي السائلة لاختبار التخمر بنقل ١ مليلتر من عينة المياه لكل أنبوبة.
- ٢- توضع الأنابيب في الحضانة عند ٣٧م لمدة ٢٤ ساعة.
- اختبار الأنابيب من حيث وجود الغاز بعد فترة التحضين.
- ٤- توضع الأنابيب في الحضانة لمدة ٢٤ ساعة أخرى إذا لم تعطي غاز يمثل ١٠٪ من حجم أنبوبة درهام.
- ٥- إذا لم يتكون غاز بعد ٤٨ ساعة تحضين، تعتبر نتيجة الاختبار سالبة.

**ثانياً: الاختبار التحقيقي Confirmation test**

**فكرة الاختبار:** إذا كانت نتيجة الاختبار الاحتمالي السابق موجبة أو مشكوك فيها فيجب إجراء هذا الاختبار باستعمال بيئة أجار الأيوسين وأزرق الميثيلين (EMB) Eosin methylene blue وذلك بإضافة كمية معلومة من صبغة الأيوسين الحمضية وصبغة أزرق الميثيلين القاعدية إلى اجار اللاكتوز المغذي، بعد ذلك تصب البيئة في أطباق وتحضن عند ٣٧م لمدة ٢٤ ساعة، بعدها تفحص من حيث لون المستعمرات البكتيرية الناتجة. يلاحظ أن الميكروبات التي لا تخمر سكر اللاكتوز غالباً ما تكون شفافة على هذه البيئة المغذية حيث إن الصبغة لا تمتص على الخلايا.

**الأدوات المطلوبة:** أطباق بتري بها بيئة EMB - أنابيب الاختبار الاحتمالي التي أعطت نتيجة موجبة أو مشكوك فيها - مزارع نقية عمرها ٢٤ ساعة لكل من E-*Coli and Enterobacter aerogenes*.

**خطوات العمل:**

- ١- يقسم قاع طبق بتري المحتوي على بيئة EMB إلى ثلاثة أقسام باستخدام قلم ماركر.

- ٢- يلقح القسم الأول من المزرعة النقية لبكتيريا *E. Coli* والقسم الثاني من المزرعة النقية لبكتيريا *E. aerogenes* بينما يلقح القسم الثالث بواسطة العينة الموجبة أو المشكوك فيها والناجمة من الاختبار الاحتمالي وذلك بطريقة التخطيط.
- ٣- يوضع الطبق مقلوباً في الحضان عند ٣٧م لمدة ٢٤ ساعة.
- ٤- تحتبر المستعمرات الميكروبية الناتجة بعد فترة التحضين وتقارن المستعمرات الناتجة في الجزء الملقح بالعينة المشكوك فيها مع مثيلتها من المستعمرات الناتجة من الأقسام الملقحة بالمزارع النقية.
- ٥- نلاحظ أن المستعمرات الممثلة لميكروب *E. Coli* تتميز بأنها صغيرة الحجم وذات مركز اسود ولها لمعان معدني مخضر، بينما المستعمرات الممثلة لميكروب *E. aerogenes* تتميز بأنها أكبر حجماً وبنية المركز وليس لها لمعان معدني.
- ٦- يؤخذ جزء من كل مستعمرة من المستعمرات المختارة والممثلة لبكتيريا القولون ويلقح بها بيئات أجار مغذي للحصول على مزارع ماثلة من هذه الميكروبات بعد التحضين.

**ملحوظة:** يمكن استخدام بيئة Endo agar بدلاً من بيئة EMB وفي هذه الحالة تكون مستعمرات *E. Coli* على هذه البيئة ذات مركز غامق وتلون البيئة حولها بلون أحمر ذات لمعان معدني، أما مستعمرات *E. aerogenes* فليس لها مركز غامق وتكون معتمة وردية اللون.

#### ثالثاً: الاختبار التكميلي Completed test

**فكرة الاختبار:** يجرى هذا الاختبار بغرض التأكد من أن الميكروبات التي ظهرت في الاختبار التحقيقي وتم اختيارها كميكروبات ممثلة لبكتيريا القولون وتستطيع أن تخمر سكر اللاكتوز مرة ثانية وبأن لها نفس خصائص بكتيريا القولون وهي أنها عصوية قصيرة غير متجرتمة سالبة لصبغة جرام ( محمود، ١٩٨٨ م).

الأدوات والمواد المطلوبة: الأطباق التي أعطت نتيجة موجبة من الاختبار السابق - أنابيب اختبار بها بيثه بويون اللاكتوز أو بيثه ماكونكي السائلة لاختبار التخمر - صبغة جرام - شرائح زجاجية - أنابيب بها أجار مغذي مائل.  
خطوات العمل:

- ١- تلقح أنابيب بيثه بويون اللاكتوز أو بيثه ماكونكي السائلة لاختبار التخمر وذلك باستخدام المزارع المائية الناتجة من الاختبار التحقيقي.
- ٢- توضع الأنابيب بعد التلقيح في الحضان عند ٣٧م لمدة ٢٤ ساعة.
- ٣- من نفس المزارع المائية السابقة حضر أغشية واصبغها بصبغة جرام وتفحص باستخدام العدسة الزيتية المنغمة.
- ٤- يعتبر الاختبار موجب إذا رأيت عصويات قصيرة غير متجزئة سالبة لجرام مخمرة لسكر اللاكتوز مع إنتاج حمض وغاز.

#### (٩,٥) أسئلة

- س١: كم جرام من حمض الكبريتيك  $H_2SO_4$  تكافئ ٥ جم هيدروكسيد صوديوم (NaOH) و ٥ جم من هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH)؟
- س٢: كيف يمكن التخلص من بعض التداخلات أثناء إجراء التقديرات المختلفة أعطي أمثلة من طرق التقدير؟
- س٣: وضح كيفية تحول البروميد إلى برومات أثناء عملية تعقيم المياه.
- س٤: وضح مع ذكر الخطوات والمعادلات إزالة عسر الماء.
- س٥: صنف طرق قياس العناصر إلى طرق مباشرة وطرق غير مباشرة؟
- س٦: كيف يمكنك أن تقرر تلوث عينة مياه بكتيريا؟

س٧: احسب كمية الأكسجين الحيوي الممتص BOD عند إضافة ١٥ مليلتر من مياه الصرف الصحي إلى ٣٠٠ مليلتر من المياه المقطرة المحتوية على بعض العناصر الغذائية، إذا كانت كمية الأكسجين الذائب ٨ ملجم/لتر وبعد خمسة أيام أصبحت ٢ ملجم/لتر.

س٨: لديك ١٠ مليلتر من عينة مياه الصرف الصحي خلطت مع ٢٩٠ مليلتر ماء مقطر ووضعت في قارورة BOD سعة ٣٠٠ مليلتر. إذا كان  $DO = 5$  ملجم/لتر في البداية واصبح في النهاية ٢ ملجم/لتر فما هو تركيز  $BOD_5$  في هذا التخفيف؟

س٩: افترض أنك ستقوم بتقييم للمياه في أحد المناطق بالمملكة العربية السعودية. أكتب مقترح يوضح خطوات عملك؟ وهل يختلف ذلك عن إجراءه في سوريا أو مصر مثلاً؟

### (٩،٦) المراجع

#### أولاً: المراجع العربية

- الهيئة العربية السعودية للمواصفات والمقاييس، ٢٠٠٠م. مياه الشرب غير المعبأة. الرياض - المملكة العربية السعودية. م ق س ٤٠٩.
- محمود، سعد علي زكي، ١٩٨٨. الميكروبيولوجيا التطبيقية العملية. مكتبة الأنجلو المصرية - القاهرة - جمهورية مصر العربية.
- نسيم، ماهر جورج. ٢٠٠٧م. تحليل و تقويم جودة المياه. منشأة المعارف بالإسكندرية - جمهورية مصر العربية.

#### ثانياً: المراجع الأجنبية

- Bingham, F. T. (1982). Boron. pp. 431-447. In , Page, A. L. (ed). Methods of soil analysis , part 2. Agronomy 9 : Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin USA.

- Eaton, A. D., L. S. Clesceri., E. W. Rice. and A. E. Greenberg. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21<sup>st</sup> Edition. American Public Health Association. Washington, DC 20001-3710.
- Ingrand V., J. L. Guinamant, A. Bruchet and, C. Brosse, Th. H. M. Noij and, A. Brandt, F. Sacher, C. McLeod and, A. R. Elwaer, J. P. Croué, Ph. Quevauviller. (2002). Determination of bromate in drinking water: development of laboratory and field methods. Volume 21:1,pp. 1-12.
- Lamb, J.C. (1985). Water quality and its control. John Wiley & Son. New York, USA.
- Maiti, S. K. (2004). Handbook of methods in environmental studies. Vol. 1: Water and wastewater analysis. Center of Mining Environment, Indian School of Mines, Dhanbad – 826004, India. ABD Publishers, Jaipur (India).pp. 161 – 177.
- Page, A.L., R.H. Miller, and D.R. Keeney.(1982). Methods of soil analysis, Part 2, 2<sup>nd</sup> Edition. American Society of Agronomy, Madison, Wis.
- WHO. 2000. Bottled drinking water Fact sheet N°256. October 2000.
- WHO. (2004). Guidelines for drinking water quality. 3<sup>rd</sup> edition. Vol.4.