إجراء

ـ٣ـ

عمل التحاليل الكيميائية

٣ـ ١ القلوية	٣ـ ١٠ الكبريتات
٣ـ ٢ العسر الكلى	٣ـ ١١ الأمونيا
٣ـ ٣ عسر الكالسيوم	٣ـ ١٢ النيتريت
٣ـ ٤ عسر الماغنسيوم	٣ـ ١٣ النترات
٣ـ ٥ الكلوريد	٣ـ ١٤ الفوسفات
٣ـ ٦ الكلور (لونى)	٣ـ ١٥ السليكات
٣ـ ٧ الكلور (عيارى)	٣ـ ١٦ الفلوريدات
٣ـ ٨ الحديد	٣ـ ١٧ الألمنيوم
٣ـ ٩ المنجنيز	٣ـ ١٨ الأكسجين المستهلك

إصدار	التاريخ	إعداد	راجعه	اعتمده
١	فبراير ـ ٢٠١٠	كيمونكس انترناشيونال إستشارى المشروع	مدير عام المعامل	رئيس قطاع التشغيل وممثل إدارة الجودة

الإجراء المقاس		القلوية	
إجراء رقم	٣-١	الطريقة	المعايرة
إصدار رقم	١	المرجع	الطرق القياسية لفحص المياه والمياه العادمة، الطبعة العشرون ، ١٩٩٨. SM- 2320 B

٣-١-١- المجال:

قلوية المياه تمثل معياراً لقدرة المياه علي معادلة حمض، وقد تتواجد القلوية في المياه الطبيعية على شكل كربونات (CO_3^{--})، بيكربونات (HCO_3^-)، هيدروكسيدات (OH^-)، سيلكات، فوسفات، وبورات. ووجود واحد أو أكثر من هذه الأنواع يعتمد علي الرقم الهيدروجيني (pH) للمياه، والأنواع الثلاثة الأولي هى الأكثر شيوعا في المياه الطبيعية. وليس لقلوية المياه أية دلالة صحية ولكن يفضل أن تكون مياه الشرب متعادلة أو قلوية قليلا لأن الحامضية قد تسبب صدأ بالمواسير، ولقلوية المياه تأثير هام لعملية الترويب باستعمال الشبة لأن الشبة مادة حمضية فإن لم تتوفر لها درجة قلوية مناسبة تصبح عملية الترويب غير تامة.

وتوجد خمس احتمالات للقلوية بالعينة :

- الهيدروكسيدات فقط (OH^-)
- الهيدروكسيدات مع الكربونات (OH^-) , (CO_3^{--})
- الكربونات فقط (CO_3^{--})
- الكربونات مع البيكربونات (CO_3^{--}) , (HCO_3^-)
- البيكربونات فقط (HCO_3^-)

وهذه الاحتمالات يمكن التعرف عليها وتقدير كمياتها من نتائج معايرة الحمض، وعادة ما نعاير العينة مع حمض كبريتيك (٠,٠٢ ع) باستخدام دليل الفينول فيثالين (pH 8.3) ودليل الميثيل البرتقالى (pH 4.5) كالآتي :

نتيجة المعايرة	القلوية مقدرة على هيئة كربونات كالسيوم (مجم/لتر)		
	قلوية هيدروكسيد	قلوية كربونات	قلوية بيكربونات
قلوية الفينول فيثالين = صفر	صفر	صفر	قلوية كلية
قلوية الفينول فيثالين > ½ القلوية الكلية	صفر	٢ أ	ب – ٢ أ
قلوية الفينول فيثالين = ½ القلوية الكلية	صفر	٢ أ	صفر
قلوية الفينول فيثالين < ½ القلوية الكلية	٢ أ - ب	٢(ب – أ)	صفر
قلوية الفينول فيثالين = القلوية الكلية	ب	صفر	صفر

حيث أ = قلوبة الفينول فيثالين محم/ل ، ب= قلوبة الميثيل البرتقالى (القلوية الكلية) محم/ل

٣-١-٢- جمع وحفظ العينة:

تجمع العينة فى أوعية نظيفة ويتم تقدير القلوية فى خلال فترة وجيزة لتجنب التغيرات البيولوجية والفيزيقية التى قد تنتج عن التخزين.

٣-١-٣- الأجهزة والأدوات:

الأجهزة والأدوات المناسبة لإجراء المعايرات.

٣-١-٤- الكواشف والمحاليل:

١. **محلول ثيو سلفات الصوديوم** (٠,١ مول): يحضر بإذابة ٢,٥ جم من ثيو كبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3.5H_2O$ فى ١٠٠ مل من الماء المقطر.

٢. **دليل خليط أخضر البروموكريزول/أحمر الميثيل**: يذاب ١٠٠ مجم أخضر البروموكريزول، ٢٠ مجم أحمر الميثيل فى ١٠٠ مل كحول إيثيلى ٩٥٪.

أو **دليل المثيل البرتقالى**: يذاب ٠,٥ جم من الدليل فى قليل من الماء المقطر ويكمل المحلول إلى لتر.

٣. **دليل الفينول فيثالين**: يذاب ٠,٥ جم من الدليل فى ١٠٠ مل من الكحول الإيثيلى ٥٠ ٪ (٥٢,٦ مل كحول ٩٥٪ ويكمل الحجم إلى ١٠٠ مل بالماء المقطر الذي سبق غلية وتبريده)، ثم أضف قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم (٠,٠٢ ع) حتي بداية ظهور اللون الوردي الخفيف جدا.

٤. **محلول حمض كبريتيك** (٠,١ ع): يخفف ٢,٨ مل من الحمض المركز إلى لتر بالماء المقطر ويتم ضبط عيارية المحلول ضد ٤٠ مل محلول كربونات الصوديوم (٠,٠٥ ع)، ٦٠ مل ماء مقطر باستخدام دليل المثيل البرتقالى.

٥. **محلول حمض كبريتيك** (٠,٠٢ ع): يخفف ٢٠٠ مل من حمض الكبريتيك (٠,١ ع) إلى لتر بالماء المقطر ويتم ضبط عيارية المحلول ضد ١٥ مل محلول كربونات الصوديوم (٠,٠٥ ع) باستخدام دليل المثيل البرتقالى. **١ مل من الحمض = ١ مجم من القلوى (كربونات كالسيوم)**.

٦. **كربونات الصوديوم** (٠,٠٥ ع): جفف ٣-٤ جم من كربونات الصوديوم اللامائية في فرن عند ٢٥٠°م لمدة ٤ ساعات ثم برد في مجفف. ثم زن ٢,٦٥ جم بدقة بالغة و أذب الوزن في لتر ماء مقطر. (صلاحية الاستخدام: لا تتجاوز أسبوع من تاريخ تحضيره).

٣-١-٥- خطوات التحليل:

١- يؤخذ حجم معين وليكن ٥٠ مل من العينة فى دورق مخروطى ويضاف إليه دليل الفينول فيثالين، وتتم المعايرة بالحمض حتى اختفاء اللون الوردى. ويسجل حجم الحمض المستخدم وليكن أ مل.
٢- يؤخذ نفس الحجم ٥٠ مل من العينة فى دورق مخروطى ويضاف إليه دليل خليط أخضر البروموكريزول/أحمر الميثيل (أو دليل الميثيل البرتقالى)، وتتم المعايرة بالحمض حتى يصبح اللون أحمر(برتقاليا مع دليل الميثيل البرتقالى). ويسجل حجم الحمض المستخدم وليكن **ب** مل.
٣- يقارن بين الحجمين أ، ب وتعين أنواع القلوية باستخدام الجدول السابق.

٣-١-٦- التداخلات:

يجب تجنب الرج والهز والتعرض للهواء.

يجب أن يزال الكلور الحر بالعينة باستخدام نقطة من محلول ثيوسلفات الصوديوم لأن وجوده يجعل لون الميثيل يختفى بمجرد إضافته للعينة.

٣-١-٧- الحسابات:

$$\text{القلوية الكلية مقدرة على هيئة كربونات كالسيوم (مجم/ل)} = \frac{\text{حجم الحمض المستخدم فى المعايرة} \times ١٠٠٠}{\text{حجم العينة (مل)}}$$

مثال : إحسب القلوية علي هيئة $CaCO_3$ في كل من عينات الماء التالية علما بأن المعايرة تمت باستخدام H_2SO_4 (0.02N) ، ١٠٠ مل من العينة.

رقم العينة	عدد السنتيمترات من الحمض باستخدام M.O	عدد السنتيمترات من الحمض باستخدام ph ph
١	٤٦,٢	لا يوجد
٢	٢٠,٧	٥,٦
٣	١٦	٨
٤	٢٤,٤	١٦,٤
٥	١٣,٨	١٣,٨

الحل: إذا عوضنا عن نتائج معايرة ١٠٠ مل من الماء العينة مع حمض H_2SO_4 (0.02N) في الاحتمالات السابقة وضربت هذه النتائج في ١٠ فان النتيجة سوف تكون مقدرة (مجم/ل) كالتالى:

رقم العينة	عدد المليمترات(أ) من الحمض باستخدام Ph.Ph	عدد المليمترات(ب) من الحمض باستخدام M.O	من نتيجة المعايرة يتضح ان:	القلوية متواجدة على هيئة	مقدار القلوية (مل)	القلوية مقدرة على هيئة كربونات كالسيوم (مجم/لتر)
١	لا يوجد	٤٦,٢	قلوية الفينول فيثالين = صفر	HCO_3^-	ب	٤٦٢
٢	٥,٦	٢٠,٧	قلوية الفينول فيثالين < ½ القلوية الكلية	HCO_3^-	ب- أ٢	١٥١
				CO_3^-	أ٢	١١٢
٣	٨	١٦	قلوية الفينول فيثالين = ½ القلوية الكلية	CO_3^-	أ٢	١٦٠
٤	١٦,٤	٢٤,٤	قلوية الفينول فيثالين > ½ القلوية الكلية	CO_3^-	٢(ب-أ)	١٦٠
				OH^-	أ٢ - ب	٨٤
٥	١٣,٨	١٣,٨	قلوية الفينول فيثالين = القلوية الكلية	OH^-	ب	١٣٨

٣-١-٨- التقرير:

يجب قياس وتسجيل قلوية المياه الخام والمياه المعالجة مرة يوميا، وتسجل بدفتر المراقبة اليومية، أما بالنسبة للعينات الخارجية فتدون بالتقرير الخاص بها.

٣-١-٩- مراقبة الجودة:

تجرى تجربة معايرة بالمحاليل القياسية، كما يمكن الرقابة على النتائج بتكرار تحليل عينة مرة أخرى.

العسر الكلى		الإجراء المقاس	
المعايرة	الطريقة	٢-٣	إجراء رقم
الطرق القياسية لفحص المياه والمياه العادمة، الطبعة العشرون ، ١٩٩٨. SM- 2340 C	المرجع	١	إصدار رقم

٣-٢-١- المجال:

عسر الماء هو مقياس لتركيز أملاح الكالسيوم والماغنسيوم الذائبة في المياه أي أن عسر الماء سببه تواجد عناصر الكالسيوم والماغنسيوم أساسا ونادرا الحديد والألمونيوم. وتتواجد هذه العناصر علي هيئة بيكربونات وكبريتات كالسيوم وماغنسيوم وفي بعض الأحيان علي هيئة كلوريدات ونيترات.

وبناءا علي ما تقدم يمكن تعريف الماء العَسر بأنه الذي يحتوي على أملاح بعض العناصر مثل الكالسيوم والماغنسيوم والحديد والألمونيوم ويطلق هذا الاسم عامة على الماء الذي يحتوي على أي مادة تمنع الصابون من عمل رغوة وذلك لأن أملاح المعادن تتفاعل مع الصابون لتكون أملاح غير ذائبة وبعد ترسيب هذه الأملاح يبدأ الصابون في عمل رغوة.

وقد يكون العسر مؤقتا وهو الناتج من وجود بيكربونات كالسيوم ويسمي أيضا عسر الكربونات وهو يزول بالتسخين حيث تتحلل البيكربونات إلى كربونات كالسيوم تترسب وثاني أكسيد كربون.

وقد يكون العسر دائم ويسمي العسر غير الكربوني وهو ينتج من وجود كبريتات وكلوريدات وسليكات الكالسيوم والماغنسيوم ولا يمكن إزالته بالغليان ولكن يمكن إزالته بهيدروكسيد الصوديوم أو الجير أو الزيوليت.

ودائما ما نعبر عن العسر بمصطلح كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ وعسر الكربونات يتعين بالحساب من نتائج تعيين قلوية الكربونات العادية والبيكربونات.

وبإجراء اختبار العسر الكلى ومعرفة قيمة القلوية يمكن تحديد نوع العسر بالمياه حسب الاحتمالات التالية:

أ- إذا كانت القلوية الكلية ≤ العسر الكلى : فهذا يعنى عدم وجود عسر دائم بالمياه

(بمعنى ان: العسر الكلى = العسر المؤقت)

ب- إذا كانت القلوية الكلية > العسر الكلى : فهذا يعنى احتواء المياه نوعى العسر مؤقت و دائم

(بمعنى ان: العسر المؤقت = القلوية الكلية ، العسر الدائم = العسر الكلى – القلوية الكلية)

وتصنف درجات العسر عامة كالآتي:

١- **ماء يسر :** وهو الذي يحتوي على الأملاح المذكورة أعلاه بحد أقل من ٥٠ جزء فى المليون.
٢- **ماء متوسط العسر :** وهو الذي يتراوح فيه تركيز الأملاح بين ٥٠ – ١٥٠ جزء فى المليون.
٣- **ماء عسر :** وهو الذي يحتوي على أملاح مسببة للعسر بتركيز من ١٥٠ – ٣٠٠ جزء فى المليون.
٤- **ماء شديد العسر :** وهو الذي يحتوي على أملاح مسببة للعسر بتركيز أكبر من ٣٠٠ جزء فى المليون.

يتفاعل الكالسيوم والماغنسيوم مع ثنائى صوديوم إثيلين ثنائى الأمين رباعى الخلات (**Ethylene diamine tetra-acetate**) المعروف بـ (**Na_2EDTA**) عند وسط هيدروجينى ١٠ (±٠,١). وتحدد نقطة النهاية للتفاعل باستخدام دليل (**Eriochrome black T**) الذى يتميز بلونه الأحمر فى وجود الكالسيوم والماغنسيوم ولونه الأزرق عندما تتفاعل هذه الكاتيونات جميعها.

$$Ca^{2+}\ \&\ Mg^{2+} + \text{E.B.T} \rightarrow \underset{\text{(Wine-red)}}{Ca^{2+}\ \&\ Mg^{2+}\ (\text{E.B.T})^{2+}} + EDTA^{-2} \rightarrow Ca^{2+}\ \&\ Mg^{2+}\ EDTA^{-2} + \underset{\text{(blue)}}{\text{E.B.T}} + 2H^{+}$$

(**المعيار:** ٥٠٠ ملليجرام كربونات كالسيوم/ لتر)

٣-٢-٢- جمع وحفظ العينة:

يجب جمع العينات في أوعية زجاجية أو بلاستيكية بحجم لا يقل عن ١٠٠مل، ويجب تحليل العينة فورا (خلال ساعة)، ويمكن تخزينها لمدة تصل الي سبعة أيام إذا حمضت العينة وحفظت في ثلاجة عند درجة حرارة ٤°م مع ملاحظة أن تكون العينة في درجة حرارة الغرفة عند تحليلها.

٣-٢-٣- الأجهزة والأدوات:

الأجهزة والأدوات المناسبة لإجراء المعايرات.

٣-٢-٤- الكواشف والمحاليل:

أ- المحلول المنظم للعسر:

١. يذاب ١,١٧٩ جرام من ثنائى صوديوم **EDTA** ، ٧٨٠ ملليجرام من كبريتات الماغنسيوم سباعية ماء التبلر (**$MgSO_4.7H_2O$**) - أو- ٦٤٤ ملليجرام كلوريد ماغنسيوم سداسى ماء التبلر (**$MgCl_2.6H_2O$**) فى ٥٠ ملليلتر من الماء المقطر مرتين الخالى من الأيونات.
٢. يقلب هذا المحلول فى قارورة عيارية سعه ٢٥٠ ملليلتر تحتوى على ١٦,٩ ملليجرام كلوريد أمونيوم (**NH_4Cl**) ، ١٤٣ ملليلتر من محلول الأمونيا المركزة وترج جيداً. يخفف المحلول حتى العلامة بالماء المقطر.
٣. يخزن المحلول فى قارورة بلاستيكية بغطاء محكم. والمحلول ثابت لمده شهر تقريبا. ويجب التخلص منه عندما لا يؤدى إضافة ١-٢ ملليلتر منه إلى العينة إلى الوصول بالرقم الايدروجينى إلى ١٠ ± ٠,١ وحدة عند نقطه النهاية فى المعايرة.

ب- **دليل إيروكروم بلاك تى (Eriochrome Black T Indicator)**: يطحن ٠,٥ جرام من إيروكروم بلاك تى مع ١٠٠ جرام كلوريد صوديوم.

ج- **محلول المعايرة** (إيديتا ٠,٠١ مول (٠,٠٢ ع)): أذب فى ماء مقطر ٣,٧٢٣ جم من الإيديتا **Disodium ethylenediaminetetraacetate dihydrate** ويكمل الحجم للتر بالماء المقطر ثم يعاير بمحلول الكالسيوم القياسى كما يلى:

١- وضع ١٠ ملليلتر من المحلول القياسى للكالسيوم فى دورق مخروطى محتويا على ٥٠ ملليلتر ماء مقطر.
٢- يضاف ١ ملليلتر من المحلول المنظم.
٣- يضاف ملعقة صغيرة من الدليل الجاف الصلب **Eriochrome Black T** .
٤- تجرى المعايرة ببطء مع استمرار التقليب حتى يختفى اللون الأحمر. ويراعى إضافة القطرات الأخيرة ببطء (٣-٥ ثانيه بين كل قطرة مضافة). وعند نقطة التكافؤ يتحول اللون إلي الأزرق. وتستغرق فترة المعايرة مدة لا تزيد عن ٥ دقائق من وقت إضافة المحلول المنظم.

د- **محلول الكالسيوم القياسي (كربونات كالسيوم ٠,٠٢ ع):** أضف ١ جم من كربونات الكالسيوم اللامائية (سبق تجفيفه عند ١٠٥°م) فى دورق مخروطى سعة ٥٠٠ مل. يضاف حمض هيدروكلوريك (١+١) نقطة نقطة من خلال قمع زجاجى عند فوهة الدورق حتى يتم ذوبان كل كربونات الكالسيوم. يضاف حوالى ٢٠٠ مل ماء مقطر ويسخن المحلول لفترة قصيرة لطرد غاز ثانى أكسيد الكربون. يبرد المحلول ثم يضاف نقطة من دليل الميثيل الأحمر ليصبح المحلول وردى اللون. يتم ضبط اللون حتى يصير برتقالياً وذلك بإضافة نقط من محلول هيدروكسيد الأمونيوم (٣ع). إذا اختفى اللون الوردى ولم يظهر اللون البرتقالى يضاف نقط من دليل الميثيل الأحمر ثم يضاف نقط من حمض الهيدروكلوريك المخفف (١+١) حتى يتم ضبط اللون ويصبح برتقالياً. ينقل المحلول كمياً وبعناية إلى دورق قياسى سعة لتر ويكمل الحجم حتى العلامة بالماء المقطر.

١ مل = ١مجم كربونات كالسيوم $CaCO_3$

ه- **حمض هيدروكلوريك (١+١):** أضف بحذر وأمزج ببطء ١٠٠ مل من حمض الهيدروليك المركز على ١٠٠ مل من الماء المقطر.

و- **دليل الميثيل الأحمر Methyl Red (٠,١٪ فى الماء):** أذب ٠,١ جم من ملح صوديوم الميثيل الأحمر فى الماء المقطر، وأكمل الحجم الى ١٠٠ مل.

ز- **محلول أمونيا مائى (٣ عيارى):** خفف فى دولاب الأبخرة ٥٠ مل من هيدروكسيد الأمونيوم المركز إلى ٢٥٠ مل بالماء المقطر.

ح- **محلول أمونيا مائى (١ عيارى):** خفف فى دولاب الأبخرة ١٧ مل من هيدروكسيد الأمونيوم المركز إلى ٢٥٠ مل بالماء المقطر.

٣-٢-٥- خطوات التحليل:

خطوة (١): المعالجة الابتدائية

أ. لا تجرى اى معالجه لعينات مياه الشرب والمياه السطحية والمياه المالحة.

ب. تجرى عمليه هضم لعينات الصرف أو العينات عاليه التلوث.

خطوة (٢): معايرة العينة

أ. يوضع ٢٥- ١٠٠ ملليلتر من العينة فى دورق مخروطى ويعادل المحلول باستخدام محلول أمونيا مائى ١ عيارى ثم يخفف المحلول إلى ١٠٠ ملليلتر إذا لزم الأمر.

ب. يضاف ١-٢ ملليلتر من المحلول المنظم ليعطى رقم أيدروجينى ١٠ ± ٠,١

حـ. يضاف ملعقة صغيره من الدليل الجاف.

د. تجرى عملية المعايرة ببطء مع استمرار التقليب مع محلول **EDTA** القياسي حتى يتحول اللون الأحمر إلى الأزرق.

هـ. إذا لم تكن نقطة نهاية المعايرة واضحة يضاف ٢٥٠ ملليجرام سيانيد صوديوم كمثبط وتجرى المعايرة.

٣-٢-٦- التداخلات:

تداخل أيونات العناصر الثقيلة إن وجدت فى المعايرة تسبب أخطاء وللتغلب على ذلك يضاف محلول سيانيد الصوديوم للتخلص من أثر هذه العناصر وتحويلها إلى صورة معقدة ويراعى أن مادة السيانيد سامة وقاتلة.

يتأثر العسر الكلي بوجود معادن معينة كالأورثوفوسفات والمواد الغروية والعضوية المعلقة، وعسر الكالسيوم يتأثر بوجود **Ba ، Sr** والاورثوفوسفات ومع ذلك فإن معظم أنواع المياه لا تحتاج لموانع التفاعل الكيمائي.

زيادة الرقم الهيدروجينى بدرجة كبيرة يسبب ترسيب كربونات الكالسيوم وهيدروكسيد الماغنسيوم وأيضا يسبب تغير لون الصبغة. لذا وجد أن الرقم الهيدروجينى المناسب هو ١٠ (± ٠,١). وألا يزيد زمن إتمام المعايرة عن ٥ دقائق لتقليل ترسيب كربونات الكالسيوم.

التفاعل يتم ببطء مع العينات الباردة، كما أن الدليل يتحلل بارتفاع درجة الحرارة، لذا يجب أن تحلل العينة فى درجة حرارة الغرفة.

٣-٢-٧- الحسابات:

$$\text{العسر (ملليجرام كربونات كالسيوم/ لتر)} = \frac{\text{ح} \times ١٠٠٠}{\text{حجم العينة (بالملليلتر)}}$$

حيث:

ح = حجم محلول EDTA المستخدم فى المعايرة بالملليلتر

ع = عيارية محلول EDTA

٣-٢-٨- التقرير:

يجب قياس وتسجيل عسر المياه الخام والمياه المعالجة مرة يوميا، وتسجل بدفتر المراقبة اليومية، أما بالنسبة للعينات الخارجية فتدون بالتقرير الخاص بها.

٣-٢-٩- مراقبة الجودة:

تجرى تجربة معايرة بالمحاليل القياسية، كما يمكن الرقابة على النتائج بتكرار تحليل عينة مرة أخرى.

عسر الكالسيوم		الإجراء المقاس	
المعايرة	الطريقة	٣-٣	إجراء رقم
الطرق القياسية لفحص المياه والمياه العادمة، الطبعة العشرون ، ١٩٩٨. SM- 3500-Ca B	المرجع	١	إصدار رقم

٣-٣-١- المجال:

يتحد الكالسيوم أولاً فى عينة المياه التى تحتوى على كل من الكالسيوم والماغنسيوم عند إضافة محلول الايدتا EDTA إلى العينة.أما عند رفع الرقم الهيدروجينى يتم ترسيب الماغنسيوم على هيئة هيدروكسيد الماغنسيوم حيث يمكن تقدير الكالسيوم مباشرة وذلك مع استخدام دليل يتحد مع الكالسيوم، ويستخدم لذلك هيدروكسيد الصوديوم (١ع) حيث يتم اتحاد الكالسيوم مع الإيدتا عند الرقم الهيدروجينى من ١٢-١٣ ليصبح لون العينة وردى (Pink) ويتغير لونه إلى أرجواني (Purple) عند نقطة انتهاء المعايرة.

$$Ca^{2+} + Mur \rightarrow \underset{\text{Pink}}{Ca^{2+}Mur} + EDTA^{-2} \rightarrow Ca^{2+}EDTA^{-2} + \underset{\text{purple}}{Mur}$$

(**المعيار:** ٣٥٠ ملليجرام كربونات كالسيوم/ لتر)

٣-٣-٢- جمع وحفظ العينة:

يجب جمع العينات في أوعية زجاجية أو بلاستيكية بحجم لا يقل عن ١٠٠مل، ويجب تحليل العينة فورا (خلال ساعة)، ويمكن تخزينها لمدة تصل إلى سبعة أيام إذا حمضت العينة وحفظت في ثلاجة عند درجة حرارة ٤°م ملاحظة أن تكون العينة في درجة حرارة الغرفة عند تحليلها.

٣-٣-٣- الأجهزة والأدوات:

الأجهزة والأدوات المناسبة لإجراء المعايرات

٣-٣-٤- الكواشف والمحاليل:

١. **هيدروكسيد الصوديوم** (١ع): يذاب ٤٠ جرام من ملح هيدروكسيد الصوديوم فى لتر ماء مقطر.

٢. **دليل الميروكسيد (Murexide Indicator)**: يطحن ٠,٢ جرام **Ammonium Purpurate** مع ١٠٠ جرام كلوريد صوديوم.

٣. **محلول المعايرة** (إيديتا ٠,٠١ مول (٠,٠٢ ع)): سبق تحضيره فى طريقة العسر الكلى.

٣-٣-٥- خطوات التحليل:

أ- يوضع ٢٥- ١٠٠ ملليلتر من العينة فى دورق مخروطى.
ب- يضاف ١-٢ ملليلتر من هيدروكسيد الصوديوم (١ع) ليعطى رقم هيدروجينى حوالى ١٢-١٣.
حـ- يضاف ملعقة صغيره من الدليل الجاف (٠,٢ جم).
د- تجرى عمليه المعايرة ببطء مع استمرار التقليب مع محلول **EDTA** القياسي حتى يتحول اللون إلى نقطة نهاية المعايرة. (Pink to Purple)

٣-٣-٦- التداخلات:

١- يؤخذ حجم صغير من العينة ويكمل الى ٥٠ مل بالماء المقطر فى حالة إذا ما كانت القلوية الكلية للعينة اكبر من ٣٠٠ مجم/لتر أو يتم معادلة القلوية بإضافة حامض ثم تغلى العينة لمدة دقيقة وتبرد ثم تجرى المعايرة.
٢- يجب ان تتم عملية المعايرة بسرعة بعد إضافة دليل الميروكسيد مباشرة لعدم ثباته فى المحاليل القلوية.
٣- لمعرفة نقطة نهاية المعايرة يتم مضاهاة العينة بعينة ضابطة (ماء مقطر) مع الأخذ فى الاعتبار إضافة نقطة أو نقطتين زيادة من محلول الأيدتا حتى نتأكد من ثبات اللون وعدم حدوث أى تغيير.

٣-٣-٧- الحسابات:

$$\text{عسر الكالسيوم (ملليجرام كربونات كالسيوم/ لتر)} = \frac{\text{ح} \times ١٠٠٠}{\text{حجم العينة (بالملليلتر)}}$$

حيث:

ح = حجم محلول EDTA **المستخدم فى المعايرة بالملليلتر** ، **ع = عيارية محلول** EDTA

تركيز الكالسيوم = عسر الكالسيوم X ٠,٤

٣-٣-٨- التقرير:

يجب قياس وتسجيل عسر الكالسيوم للمياه الخام والمياه المعالجة مرة يوميا، وتسجل بدفتر المراقبة اليومية، أما بالنسبة للعينات الخارجية فتدون بالتقرير الخاص بها.

٣-٣-٩- مراقبة الجودة:

يمكن الرقابة على النتائج بتكرار **تحليل عينة مرة أخرى.**

الإجراء المقاس		عسر الماغنسيوم	
إجراء رقم	٣-٤	الطريقة	حسابيا
إصدار رقم	١	المرجع	الطرق القياسية لفحص المياه والمياه العادمة، الطبعة العشرون ، ١٩٩٨. SM- 3500-Mg B

٣-٤-١- المجال:

الماغنسيوم هو ثامن عنصر من حيث الوفرة على سطح الأرض ويتواجد بالمياه الطبيعية وتسبب أملاحه وأملاح الكالسيوم عسر الماء. وتعتبر اللحوم والخضروات مصدرًا غنيًا للماغنسيوم . ويتناول الإنسان حوالى ٢٠٠- ٤٠٠ ملليجرام/اليوم من الماغنسيوم من الطعام وتقدر بحوالى ٨٠ ٪ من إ احتياجات الجسم أما الباقى وهو ٥-٢٠ ٪ فمصدره مياه الشرب. وتمتص الأمعاء حوالي ٣٥ ٪ من هذه الكمية.

(**المعيار**: ١٥٠ ملليجرام كربونات كالسيوم/ لتر)

٣-٤-٢- جمع وحفظ العينة:

لا يوجد

٣-٤-٣- الأجهزة والأدوات:

لا يوجد

٣-٤-٤- الكواشف والمحاليل:

لا يوجد

٣-٤-٥- خطوات التحليل:

لا يوجد

٣-٤-٦- التداخلات:

لا يوجد

٣-٤-٧- الحسابات:

عسر الماغنسيوم (ملليجرام كربونات كالسيوم/ لتر) = العسر الكلى – عسر الكالسيوم

تركيز الماغنسيوم (ملليجرام ماغنسيوم/ لتر) = عسر الماغنسيوم X ٠,٢٤٣

٣-٤-٨- التقرير:

يجب حساب وتسجيل عسر الماغنسيوم للمياه الخام والمياه المعالجة مرة يوميا، وتسجل بدفتر المراقبة اليومية، أما بالنسبة للعينات الخارجية فتدون بالتقرير الخاص بها.

٣-٤-٩- مراقبة الجودة:

يمكن الرقابة على النتائج بتكرار **تحليل عينة مرة أخرى.**

الإجراء المقاس		الكلوريدات	
إجراء رقم	٣-٥	الطريقة	المعايرة
إصدار رقم	١	المرجع	الطرق القياسية لفحص المياه والمياه العادمة، الطبعة العشرون ، ١٩٩٨. SM- 4500-Cl⁻ B

٣-٥-١- المجال:

الكلوريدات هو أحد أكبر الإيونات غير العضوية الذي يوجد طبيعيا في المياه ويمكن أن يختلف محتوي الكلوريدات بشكل كبير، لكن عموما يزيد بزيادة المحتوي المعدني للمياه. تحتوى مياه الصرف عادة علي محتوى كلوريدات أعلى من مياه الشرب، لذلك يمكن أن يكون تركيز الكلوريدات مؤشرا مفيدا للتلوث بمياه المجاري، وتعتبر المخلفات الصناعية ومياه البحر من المصادر الاخري التي تحتوي علي مستويات عالية من الكلوريدات.

والمستويات العادية التي تتواجد بها الكلوريدات في مياه الشرب، لا تكون ضارة بالإنسان. إذا زادت تركيزات الكلوريدات بالمياه يمكن أن تعطى طعماً مالحاً للمياه خاصة إذا كانت الكاتيونات المتواجدة هى الصوديوم.

عند معايره نترات الفضة مع الكلوريدات في محلول متعادل أو قلوي ضعيف فى وجود كرومات البوتاسيوم يتم ترسيب كلوريد الفضة كمياً قبل تكون كرومات الفضة الحمراء.

$$Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)}$$

باستمرار المعايرة وعند تمام ترسيب كلوريد الفضة تتكون كرومات الفضة ذات اللون الأصفر المحمر وهو اللون الذي يبين نقطة نهاية المعايرة.

$$Ag^{+}_{(aq)} + CrO_4^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow Ag_2CrO_{4\,(s)}$$

(**المعيار**: 1 NTU)

٣-٥-٢- جمع وحفظ العينة:

تجمع العينة فى أوعية نظيفة زجاجية أو بلاستيكية بحجم لا يقل عن ١٠٠ مل ولا ضرورة لموانع خاصة إذا لزم تخزين العينة.

٣-٥-٣- الأجهزة والأدوات:

الأجهزة والأدوات المناسبة لإجراء المعايرات.

٣-٥-٤- الكواشف والمحاليل:

١- **محلول دليل كرومات البوتاسيوم:** يذاب ٥٠ جرام من كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 في قليل من الماء المقطر . يضاف محلول نترات الفضة $AgNO_3$ حتى يتكون راسب احمر من كرومات الفضة. يترك المحلول لمده ١٢ ساعة. يرشح ويكمل إلي لتر بالماء المقطر.

٢- **محلول قياسي من كلوريد الصوديوم NaCl (0.0141N):** يذاب ٠,٨٢٤جرام من كلوريد الصوديوم (السابق تجفيفه عند درجه حرارة ١٤٠°م لمده ساعة) في ماء مقطر ثم يكمل إلى لتر بماء المقطر.

١ مل = ٠,٥ميلجرام كلوريد **Cl**

٣- **محلول نترات الفضة القياسي $AgNO_3$ (0.0141N):** يذاب ٢,٣٩٥ جرام من نترات الفضة في ماء مقطر ثم يكمل إلي لتر بماء المقطر . ويتم معايره محلول نترات الفضة مع محلول قياسي من كلوريد الصوديوم باستخدام دليل كرومات البوتاسيوم. يحفظ المحلول في قارورة بنية اللون.

١ مل من نترات الفضة = ٠,٥ مليجرام كلوريد **Cl**

٤- **محاليل خاصة لإزالة التداخلات:**

(أ) محلول حامض الكبريتيك(٤١ع): خفف ٢,٨ مل من الحمض المركز إلى ١٠٠ مل بالماء المقطر.

(ب)محلول هيدروكسيد الصوديوم (٤١ع): يذاب ٤ جم من NaOH فى ماء مقطر ويكمل إلى ١٠٠ مل.

(ج)محلول فوق أكسيد الهيدروجين ٣٠٪: H_2O_2(30%)

(د) دليل الفينول فيثالين: يذاب ٠,٥ جم من الدليل فى ١٠٠ مل من الكحول الايثيلى ٥٠ ٪ (٥٢,٦ مل كحول ٩٥٪ ويكمل الحجم الى ١٠٠ مل بالماء المقطر الذي سبق غليه وتبريده)، ثم أضف قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم (٠,٠٢ ع) حتي بداية ظهور اللون الوردي الخفيف جدا.

(ه) محلول هيدروكسيد المونيوم معلق: يذاب ١٢٥ جم من الشب البوتاسيومى $AlK(SO_4)_2.12H_2O$ أو الشب الأمونيومى $AlNH_4(SO_4)_2.12H_2O$ فى لتر من الماء المقطر ثم يسخن إلى ٦٠°م ويضاف ببطء مع التقليب ٧٥ مل من هيدروكسيد الأمونيوم المركز (كثافته ٠,٩١٠) ويترك الخليط لمدة ساعة ثم ينقل إلى قنينة كبيرة ويغسل الراسب بالماء المقطر عدة مرات متعاقبة حتى يخلو الراسب من الكلوريد ثم يكمل للتر بالماء المقطر لعمل معلق.

٣-٥-٥- خطوات التحليل:

خطوة (١): المعالجة الابتدائية

(أ) لا تجرى اى معالجه لعينات مياه الشرب والمياه السطحية والمياه المالحة.

(ب) اذا كانت العينة ملونة فيزال اللون بإضافة ٣ مل من محلول هيدروكسيد الألمونيوم المعلق لحجم مناسب من العينة (١٠٠ مل) ويقلب جيداً ويترك دقائق ليرسب ثم يرشح. وفى حالة وجود كبريتيت أو كبريتيد أو ثيوكبريتات يضاف مع التقليب ١ مل من H_2O_2 .

خطوة (٢): معايرة العينة

(أ) إذا كان الرقم الهيدروجيني للعينة في حدود من ٧ - ١٠ يؤخذ حجم معين وليكن ٥٠ مل من العينة فى دورق مخروطى ويضاف إليه دليل كرومات البوتاسيوم، وتتم المعايرة بنترات الفضة حتى نحصل على لون اصفر وردى. ويسجل حجم النترات المستخدم وليكن أ مل.

وإذا لم يكن الرقم الهيدروجيني في هذا المدى يضبط بواسطة حمض الكبريتيك أو هيدروكسيد الصوديوم باستخدام دليل الفينول فيثالين ثم يضاف بضع قطرات (٠,٥ مل) من محلول كرومات البوتاسيوم ثم تعاير مع محلول نترات الفضة القياسي بنفس الطريقة السابقة.

(ب) يجري اختبار ضابط بمعايرة ماء مقطر بنفس الطريقة مع وضع هذا الاختبار الضابط المبين لنفطه النهاية بجوار العينة المعايرة ليساعد علي اكتشاف تغير اللون. ويسجل حجم النترات المستخدمة وليكن **ب** مل.

٣-٥-٦- التداخلات:

أ. مياه الشرب عادة لا تحتوى على مواد متداخلة وان تواجدت تكون بنسب معتدلة لا يعتد بها.

ب. تحتسب أملاح اليوديد والبروميد والسيانيد ان تواجدت بالعينة على انها كلوريد (تداخل ايجابى).

ج. املاح الكبريتيت والكبريتيد والثيوكبريتات تسبب تداخل نتجنبه بإضافة فوق اكسيد الهيدروجين.

د. أملاح الفوسفات ان تواجدت بنسب عالية (>٢٥ مجم/لتر) تسبب تداخل ايجابى.

ه. أملاح الحديد تسبب صعوبة فى تحديد نقطة نهاية المعايرة إذا زادت عن ١٠ مجم/لتر.

٣-٥-٧- الحسابات:

$$\text{الكلوريدات (ملليجرام كلوريد / لتر)} = \frac{(\text{أ} - \text{ب}) \times ١٠٠٠ \times ٠,٥}{\text{حجم العينة (مل)}}$$

حيث:

أ = حجم محلول نترات الفضة المستخدم فى المعايرة للعينة بالملليلتر

ب = حجم محلول نترات الفضة المستخدم فى المعايرة للبلانك بالملليلتر

٣-٥-٨- التقرير:

يجب قياس وتسجيل تركيز الكلوريد للمياه الخام والمياه المعالجة مرة واحدة يوميا، وتسجل بدفتر المراقبة اليومية، أما بالنسبة للعينات الخارجية فتدون بالتقرير الخاص بها.

٣-٥-٩- مراقبة الجودة:

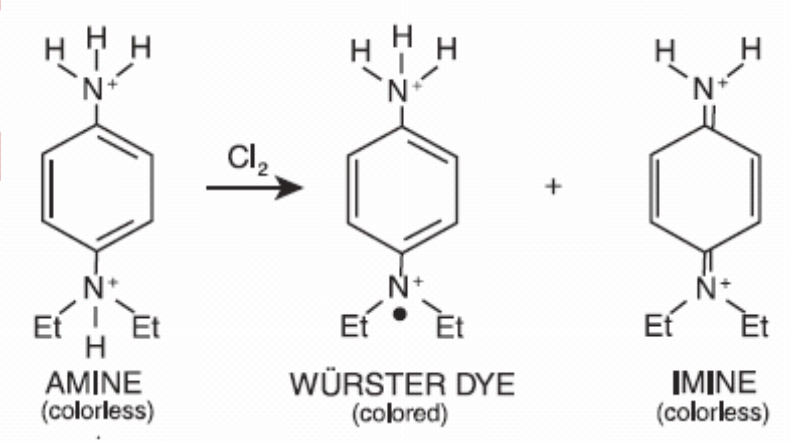
يمكن الرقابة علي النتائج بإجراء معايرة بالمحاليل القياسية أو بتكرار تحليل عينة أخري ومن المهم عند إجراء هذه المعايرة أن يضاف حجم ثابت من الكاشف (٠,٥ مل) ويعاير بنفس كثافة اللون (توقف المعايرة عند اللون الأصفر الوردي وليس البني المائل إلى الحمرة).

الإجراء المقاس		الكلور	
إجراء رقم	٦-٣	الطريقة	المقارنة اللونية
إصدار رقم	١	المرجع	الطرق القياسية لفحص المياه والمياه العادمة، الطبعة العشرون ، ١٩٩٨. SM- 4500-Cl G

٣-٦-١- المجال:

الكائنات الدقيقة المسببة للأمراض هى أهم المخاطر التى تواجه إمدادات مياه الشرب، وتهتم الدول المتقدمة والنامية بتطهير المياه وتأمين تلك الإمدادات عن طريق كلورة المياه، بغرض منع انتشار الإمراض التي مصدرها المياه. ويتعلق تدمير الكائنات المسببة للأمراض مباشرة بتركيز الكلور وبوقت التلامس.

والكلور المستخدم يحدث له ذوبان في الماء أولا ليكون كلور حر ثم يتفاعل الكلور الحر مع الأمونيا وبعض المركبات النيتروجينية ليكون كلورا متحدا ويعتمد وجود الكلور الحر أو الكلور المتحد علي الأس الهيدروجينى، درجة الحرارة، ونسبة الكلور المبدئي الي نسبة النيتروجين. تصف هذه الطريقة خطوات تعيين الكلور الحر والكلور الكلي والكلور المتحد المتبقية في مختلف عينات المياه وتتفاعل التركيزات القليلة من الكلور (أقل من ٤ جزء في المليون) مع الـ (N,N-Diethyl-P-Phenylenediamine) DPD معطيا لونا أحمر – يختلف في شدته حسب تركيز الكلور ويجب تخفيف العينة للتركيزات الأكبر من ٤ جزء في المليون.



(**المعيار**: ٥ ملليجرام/لتر Cl)

٣-٦-٢- جمع وحفظ العينة:

تجمع العينة فى أوعية نظيفة زجاجية أو بلاستيكية وتقدر فى الحال.

٣-٦-٣- الأجهزة والأدوات:

يستخدم احد أجهزه القياس اللونية الآتية:

أ- جهاز قياس الطيف الضوئي Spectrophotometer ذو مسار ضوئي ١سم أو أكثر عند طول موجى ٥١٥ نانوميتر.
ب- جهاز قياس ضوئي بالمرشحات Filter photometer مزود بمرشح أقصي نفاذية ضوئية له في المدى من ٤٩٠ – ٥٣٠ نانوميتر وذا مسار ضوئي ١ سم أو أكثر.

٣-٦-٤- الكواشف والمحاليل:

١- **محلول الفوسفات الضابط Phosphate Buffer Solution:**
يذاب ٢٤ جرام من ثنائي فوسفات الصوديوم اللامائية Na_2HPO_4 ، ٤٦ جرام من أحادي فوسفات البوتاسيوم اللامائيه KH_2PO_4 في ماء مقطر (١) ويذاب ٨٠٠ مليجرام من Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid Disodium Salt Dihydrate (EDTA) في ١٠٠ مل من الماء المقطر ويضاف ٢٠ مليجرام من كلوريد الزئبقيك ($HgCl_2$) إلي المحلول لمنع تكاثر الفطريات (سام ويجب استخدام Pipet aid).

٢- **المحلول الكاشف DPD** (N,N- Diethy-P-Phenylene Diamine):
يذاب ١ جرام من الكاشف اكسلات (DPD oxalate) أو ١,٥ جرام (DPD sulfate pentahydrate) أو ١,١ جرام من (DPD anhydrous sulfate) في ماء مقطر خالي من الكلور يحتوي علي ٨ مل من حامض الكبريتيك (١+٣)، ٢٠٠ مليجرام من Disodium EDTA ويخفف إلي لتر ويحفظ في الظلام في زجاجه بنيه اللون مغطاه بغطاء من الزجاج، يستبعد هذا المحلول إذا تغير لونه.

٣- **بللورات من يوديد البوتاسوم KI**

٤- **محلول يوديد البوتاسيوم:**
يذاب ٥٠٠ مليجرام من يوديد البوتاسيوم (KI) في ١٠٠ مل ماء مقطر حديث سبق غليانه وتبريده ويحفظ في زجاجه بنيه بغطاء من الزجاج في الثلاجة.

٥- **المحلول الكاشف داى فينيل أمين سلفونات الباريوم (٠,١ ٪):**
يذاب ٠,١ جرام من Barium Diphenylamine Sulphonate $(C_6H_5NHC_6H_4\text{-}4\text{-}SO_3)_2Ba$ في ١٠٠ مل من الماء المقطر.

٦- محلول زرنيخات الصوديوم:
يذاب ٥ جرام من Sodium Arsenite ($NaAsO_2$) في لتر من الماء المقطر. (سام وتجنب البلع).

٧- محلول ثيوأسيتاميد:
يذاب ٢٥٠ مليجرام من Thioacetamide (CH_3CSNH_2) في ١٠٠ مل من الماء المقطر.
(عامل مسرطن تجنب البلع وملامسة الجلد).

٨- محلول الجليسين:
يذاب ١٠ جرام من Glycine (NH_2CH_2COOH) ويسمى أيضاً Aminoacetic acid في ١٠٠ مل من الماء المقطر. (يحفظ فى الثلاجة ويستبدل اذا ما تعكر لونه)

٩- محلول حامض الكبرتيك:
يخفف ٥ مل من حامض الكبرتيك المركز H_2SO_4 بإضافة ماء مقطر إلي ١٠٠ مل بالماء المقطر.

١٠- محلول بيكربونات الصوديوم:
يذاب ٢٧,٥ جرام من $NaHCO_3$ في ٥٠٠ مل من الماء المقطر.

١١- محلول برمنجنات البوتاسيوم لمعايرة جهاز القياس اللوني :

أ- المحلول الرصيد: يذاب ٨٩١ مليجرام من برمنجانات البوتاسيوم في ١٠٠٠ مل من الماء المقطر في قنينة عياريه. (١ مل من محلول برمنجات البوتاسيوم يكافئ ١ ملليجرام كلور).

ب- المحلول القياسي: يخفف ١٠ مل من هذا المحلول الرصيد (أ) إلي ١٠٠ مل بإضافة الماء المقطر في قنينة عياريه. (١ مل من محلول برمنجات البوتاسيوم يكافئ ٠,١ ملليجرام كلور).

ومن ثم إذا خفف ١ مل من هذا المحلول القياسى (ب) إلي ١٠٠ مل بالماء المقطر يعطى لون يكافئ ١ مليجرام/ لتر كلور.

١٢- محلول كبريتات الحديدوز النوشادريه FAS
يذاب ١,١٠٦ جرام من $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ في كميه من الماء المقطر تحتوي علي ١ مل من حمض الكبريتيك (١+٣) ويكمل المحلول إلي لتر بماء مقطر حديث سبق غليانه وتبريده .
وتضبط عياريته كالتالى : يوضع ١٠٠ مل من محلول FAS المراد ضبطه في دورق مخروطي نظيف ويضاف الآتي: ١٠ مل حمض الكبريتيك (١+٥)، ٥ مل حمض فوسفوريك مركز، ٢ مل من دليل داى فينيل أمين سلفونات الباريوم (٠,١ ٪) وتجري المعايرة بمحلول ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ حتى نقطه التعادل وهي (لون بنفسجي يثبت لمده ٣٠ ثانيه). (كل ١ مل من محلول FAS يكافئ ١٠٠ ميكرو جرام كلور Cl_2 أي يلزمه ٢٠ مل من المحلول $K_2Cr_2O_7$ المعاير. (يمكن استعمال هذا المحلول لمده شهر).

١٣- محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم:
يذاب ٠,٦٩١ جرام من ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ في كميه من ماء مقطر ويكمل حتى اللتر في دورق قياسي حجمي.

٣-٦-٥- خطوات التحليل:

أ- **إعداد المنحنى القياسى** : يتم إعداد منحنى قياسي يحدد العلاقة بين التركيزات المختلفة من الكلور والكثافة الضوئية عند طول موجي قدره ٥١٥ نانوميتر، ومسار ضوئى ١ سم أو أطول وذلك كما يلي:

١- تجهيز مجموعه محاليل قياسية من محلول برمنجانات البوتاسيوم القياسي في دوارق مخروطيه في المدى من ٠,٠٥ إلي ٤ مليجرام / لتر
٢- يضاف في دوارق مخروطيه ٥ مل من محلول الفوسفات الضابط ، ٥ مل من محلول DPD وتمزج جيدا وذلك لإظهار اللون.
٣- تملأ خلية الجهاز الضوئي المستخدم من الدوارق ويقرأ عند الطول الموجي ٥١٥ نانوميتر مع استخدام المياه المقطرة للتصفير (بلانك).
٤- تعاد محتويات الخلية إلي الدورق لتأكيد النتيجة بالمعايرة بمحلول FAS كالتالى:
يوضع ٢٠٠ مل جرام EDTA Disodium Salt في الدورق المخروطي ثم يضاف ١ مل من محلول الجليسين ويمزج ثم تجري المعايرة بسرعة بمحلول FAS حتى زوال اللون الأحمر(نقطه التعادل) (القراءة G).

ب- طريقة القياس:

ب-١ تقدير الكلور الحر **free chlorine**:

يضاف ٠,٥ مل من المحلول الضابط ٠,٥ من محلول DPD ثم يضاف ١٠ مل من العينة في أنبوبه اختبار أو خليه الجهاز وتمزج جيدا وتقرأ مباشره في جهاز القياس الضوئي (القراءة A) .

ب-٢ تقدير مونوكلورامين **Monochloramine**:

تضاف بلوره من يوديد البوتاسيوم حوالي (٠,١ مل جرام) إلي الانبوبه السابقة المحتوية علي العينة وتمزج ويفضل أضافه ٠,١ مل من محلول يوديد البوتاسيوم المحضر حديثا . تقرأ مباشره في جهاز القياس الضوئي (القراءة B)

ب-٣ تقدير الداي كلورامين **Dichloramine**:

يضاف عدد من بلورات يوديد البوتاسيوم حوالي (٠,١ جرام) إلي نفس الأنبوبة السابقة وتمزج لإذابتها وبعد دقيقتين تقرأ في جهاز القياس الضوئي (القراءة C)

ب-٤ تقدير التراي كلورامين **Trichloramine**:

يضاف بلوره صغيره من يوديد البوتاسيوم حوالي ٠,١ جرام في أنبوبة اختبار نظفيه ثم يضاف ١٠ مل من العينة وتمزج ويضاف ٠,٥ مل من المحلول الضابط إلي ٠,٥ مل من كاشف DPD ثم تضاف محتويات الأنبوبة الثانية إلي محتويات الأنبوبة الأولي وتمزجا وتقرأ مباشرة في جهاز القياس الضوئي (القراءة N)

ب-٥ تقدير ثانى أكسيد الكلور **Chlorine dioxide**:

يضاف ٠,٢ مل من محلول الجليسين إلى ١٠مل من العينة وتمزج جيداً وفى أنبوبة أخرى يضاف ٠,٥ مل من المحلول الضابط ، ٠,٥ مل من كاشف DPD. ثم تضاف محتويات الأنبوبة الأولى إلي محتويات الأنبوبة الثانية وتمزجا جيداً وتقرأ بجهاز القياس الضوئي (القراءة G) أو كما سبق تعيينها بطريقة المعايرة.

٣-٦-٦- التداخلات:

- التركيزات الأكبر من ٤ جزء في المليون تؤدي إلى اختفاء أو شحوب اللون الأحمر بمجرد تكوينه.
- تستخدم زجاجيات وخلية قياس منفصلة لقياس الكلور الحر والكلور المتحد على حده لتجنب تداخلات اليود.

٣-٦-٧- الحسابات:

Reading	NCl_3 Absent	NCl_3 Present
A	Free Cl	Free Cl
B – *A*	NH_2Cl	NH_2Cl
C – *B*	$NHCl_2$	$NHCl_2$ + ½NCl_3
N	—	Free Cl + ½NCl_3
2(*N* – *A*)	—	NCl_3
C – *N*	—	$NHCl_2$

٣-٦-٨- التقرير:

يجب قياس وتسجيل تركيز الكلور بجميع مراحل تنقية المياه داخل المحطة وخارجها بشبكة التوزيع على مدار اليوم، وتسجل بدفتر المراقبة اليومية، أما بالنسبة للعينات الخارجية فتدون بالتقرير الخاص بها.

٣-٦-٩- مراقبة الجودة:

يمكن الرقابة علي النتائج بإجراء **معايرة بالمحاليل** القياسية أو **بتكرار** تحليل عينة أخري ومن المهم عند إجراء الاختبار أن يضاف حجم ثابت من الكاشف (٠,٥ مل) كل مرة.

الإجراء المقاس		الكلور	
إجراء رقم	٣-٧	الطريقة	المعايرة
إصدار رقم	١	المرجع	الطرق القياسية لفحص المياه والمياه العادمة، الطبعة العشرون ، ١٩٩٨. SM- 4500-Cl B

٣-٧-١- المجال:

الكائنات الدقيقة المسببة للأمراض هى أهم المخاطر التى تواجه إمدادات مياه الشرب، وتهتم الدول المتقدمة والنامية بتطهير المياه وتأمين تلك الإمدادات عن طريق كلورة المياه، بغرض منع انتشار الإمراض التي مصدرها المياه. ويتعلق تدمير الكائنات المسببة للأمراض مباشرة بتركيز الكلور وبوقت التلامس.

الكلور يحرر اليود من محاليل يوديد البوتاسيوم عند أس هيدروجينى ٨ أو أقل. يعاير اليود المتحرر ضد محلول ثيوسلفات صوديوم عياري مع استخدام النشا كدليل عند أس هبدروجينى من ٣-٤ وذلك لان التفاعل لا يتم عند الوسط الهيدروجينى العادي نتيجة الأكسدة الجزئية للثيوسلفات إلي سلفات.

$$Cl_2 + 2KI \rightarrow 2KCl + I_2 + KI\ (excess) \rightarrow KI_3$$

$$KI_3 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 3KI$$

٣-٧-٢- جمع وحفظ العينة:

تجمع العينة فى أوعية نظيفة زجاجية أو بلاستيكية وتقدر فى الحال.

٣-٧-٣- الأجهزة والأدوات:

الأجهزة والأدوات المناسبة لإجراء المعايرات.

٣-٧-٤- الكواشف والمحاليل:

١- **حمض خليك مركز** (ثلجى)

٢- **يوديد بوتاسيوم** (بللورى)

٣- **محلول ايودات (٠,١ ع):** أذب ٣,٢٤٩ جم من باى-أيودات البوتاسيوم اللامائى $KH(IO_3)_2$ – أو- أذب ٣,٥٦٧ جم من أيودات البوتاسيوم KIO_3 السابق تجفيفه عند ١٠٣°م لمدة ساعة واحدة فى ماء مقطر وأكمل الحجم لواحد لتر ويحفظ فى زجاجة محكمة الغلق.

إجراءات العمل القياسية
SOPs

٤- **محلول ثيوسلفات صوديوم (٠,١ ع):** أذب ٢٥ جم من $Na_2S_2O_3.5H_2O$ فى لتر ماء مقطر سبق غليانه وتبريده حديثاً ثم قم بمعايرة المحلول ضد باى-أيودات البوتاسيوم أو ضد ثنائى كرومات البوتاسيوم بعد انتهاء فترة تخزين اسبوعين على الاقل (حيث تتم أكسدة اى ايونات باى سلفيت موجودة). ثم اضف للتر المحلول من ٣-٤ مل كلوروفورم للحفظ من اى نشاط بكتيرى. وتضبط عيارية المحلول بأحد الطرق التالية:

أ) طريقة الباي أيودات: فى دورق مخروطى به ٨٠ مل ماء مقطر أضف مع التقليب ١ مل حمض كبريتيك مركز، ١٠ مل محلول ايودات (٠,١ ع)، ١ جم يوديد بوتاسيوم ثم عاير مباشرة ضد محلول ثيوسلفات الصوديوم (٠,١ ع) المراد معايرته حتى اللون الاصفر الباهت. ثم اضف ١ مل دليل النشا واستمر فى المعايرة حتى زوال اللون الازرق.

ب) طريقة ثنائى الكرومات: تتم بنفس خطوات المعايرة السابقة التى تمت فى الايودات مع استبدال ١٠ مل محلول ايودات (٠,١ ع) بـ ١٠ مل داى كرومات (٠,١ ع) وترك الدورق المخروطى فى مكان مظلم لمدة ٦ ق لاتمام التفاعل قبل البدء فى معايرة محلول ثيو سلفات الصوديوم (٠,١ ع).

٥- **محلول ثنائى الكرومات (٠,١ ع):** أذب ٤,٩٠٤ جم ثنائى كرومات البوتاسيوم اللامائى $K_2Cr_2O_7$ فى ماء مقطر واكمل الحجم لواحد لتر ويحفظ فى زجاجة محكمة الغلق.

٦- **محلول ثيو سلفات صوديوم (٠,٠١ ع):** يحضر بتخفيف ١٠٠ مل من المحلول العيارى (٠,١ ع) السابق تحضيره الى ١٠٠٠ مل بماء مقطر سبق غليه وتبريده حديثاً، للحفظ يضاف لكل لتر ٤ جم بورات صوديوم (بوراكس) NaB_4O_7 ، ١٠ مجم يوديد زئبق HgI_2. للدقة يعاير المحلول قبل الاستخدام يوميا.

(١ مل من محلول ثيو سلفات صوديوم (٠,٠١ ع) = ٣٥٤,٥ ميكروجرام كلور)

٧- **محلول دليل النشا:** أذب ٠,٥ جم من النشا سهل الذوبان فى قليل من الماء البارد ثم صبه فى ١٠٠ مل من الماء المقطر المغلى وقلبه جيدا واتركه طوال الليل ليرسب واستخدم المحلول الرائق منه.

(للحفظ أضف لهذه الكمية المحضرة ١٢٥ مجم حمض سالسليك ، ٠,٤ جم كلوريد زنك).

٨- **محلول يود (٠,١ ع):** اذب أولا ٤٠ جم يوديد بوتاسيوم KI فى ٢٥ مل ماء مقطر خالى من الكلور ثم أذب ١٢,٦٩ جم يود وقلب حتى تمام الذوبان ثم اكمل الحجم للتر بالماء المقطر وعاير المحلول ضد محلول الازوتيت (٠,١ع) – أو – ضد محلول ثيوسلفات الصوديوم (٠,١ع) المعاير حديثاً.

أستخدم نفس الطريقة المذكورة للباى أيودات (٤-أ) عند المعايرة بثيوسلفات الصوديوم (٠,١ع)

٩- **محلول يود (٠,٠٢٨٢ع):** أذب ٢٥ جم من يوديد البوتاسيوم KI فى قليل من الماء المقطر ثم أضف اليها الكمية المناسبة من محلول اليود العيارى (٠,١ع) المصحح عياريته ليعطى العيارية المطلوبة (٠,٠٢٨٢ع) ويكمل للحجم المناسب بالماء المقطر فى فلاسكه عيارية. يخزن المحلول فى زجاجة بنية اللون ويحفظ بعيدا عن ضوء الشمس المباشر.

عاير المحلول قبل الاستخدام يومياً باستخدام ٥-١٠ مل ثيوسلفات صوديوم (٠,١ ع) بنفس الطريقة المذكورة سابقا (٤-أ) مع استبدال وضعى محلول اليود (المراد معايرته) بمحلول ثيوسلفات الصوديوم (المحلول المعاير) حتى اختفاء اللون الأزرق (نقطة انتهاء المعايرة).

٣-٧-٥- خطوات التحليل:

أ. تحديد حجم العينة المقاسة: حدد حجم عينة المياه الذى لا يحتاج لأكثر من ٢٠ مل من محلول ثيوسلفات صوديوم (٠،٠١ ع) وايضاً لا يقل عن ٠,٢ مل، وعلى سبيل المثال عينة المياه التى بها من ١- ١٠ مجم كلور/لتر يأخذ منها حجم ٥٠٠ مل للمعايرة، ونأخذ حجم عينة أقل للتركيزات الأعلى.

ب. الاعداد للمعايرة: فى دورق مخروطى ضع ٥ مل من حامض الخليك – أو – الكمية الكافية لضبط الأس الهيدروجينى فى حدود ٣-٤ ، ثم اضف ١ جم يوديد بوتاسيوم ثم صب حجم العينة المناسب السابق تحديده مع التقليب.

ج. معايرة العينة: بعيداً عن ضوء الشمس المباشر وباستخدام سحاحة قم بالمعايرة حتى اللون الأصفر الباهت، ثم أضف محلول النشا كدليل وأكمل المعايرة حتى زوال اللون الأزرق.

د. معايرة البلانك: خذ حجم من المياه المقطرة مماثل لحجم العينة وأضف له ٥ مل حمض خليك، ١ جم يوديد بوتاسيوم، ١ مل نشا وأكمل المعايرة كالتالى:

١- إذا تلون المحلول باللون الأزرق: عاير باستخدام ثيوسلفات صوديوم (٠،٠١ ع) حتى اختفاء اللون الأزرق.

٢- إذا لم يعطى المحلول اللون الأزرق: عاير باستخدام محلول اليود (٠،٠٢٨٢ع) حتى ظهور اللون الأزرق.

٣-٧-٦- التداخلات:

أ. الأشكال المؤكسدة مثل المنجنيز والعوامل المختزلة مثل الكبريتيد العضوي.

ب. على الرغم من ان المعايرة عند وسط متعادل تقلل من فرص تداخل ايونات النيتريت والحديديك إلا أن المعايرة عند وسط حمضي أفضل لان بعض أشكال الكلور المتعدد لا تتفاعل عند الوسط ٧ . ويستخدم لذلك حمض الخليك فقط أما حمض الكبريتيك فيزيد من التداخلات وحمض الهيدروكلويك لا يستخدم إطلاقا.

ج. يراعى استخدام نفس الحجوم والكميات من الحمض ويوديد البوتاسيوم.

د. اقل تركيز يحس حوالي ٤٠ ميكروجرام كلور/لتر

ه. إذا استخدم $Na_2S_2O_3$ (0.01N) مع عينه بحجم ١ لتر وكانت تركيزات الكلور اقل من ١ مليجرام / لتر لا تستطيع تحديد نقطة نهاية المعايرة بدقه باستخدام كاشف النشا مع اليود – ولذلك يفضل استخدام الطريقة الكهربية (amperometeric end point).

و. هذه الطريقة اليدوية مناسبة لقياس كلور كلي > ١ مليجرام / لتر أما الطرق الكهروكيميائية التى تستخدم خلية قياس كما فى طريقه C ، D بكتاب الطرق القياسية (amperometeric) أدق منها.

٣-٧-٧- الحسابات:

$$\text{mg Cl as } Cl_2/L = \frac{(A \pm B) \times N \times 35\,450}{\text{mL sample}}$$

Where:

A = mL titration for sample,
B = mL titration for blank (positive or negative), and
N = normality of $Na_2S_2O_3$.

٣-٧-٨- التقرير:

يجب قياس وتسجيل تركيز الكلور بجميع مراحل تنقية المياه داخل المحطة وخارجها بشبكة التوزيع على مدار اليوم، وتسجل بدفتر المراقبة اليومية، أما بالنسبة للعينات الخارجية فتدون بالتقرير الخاص بها.

٣-٧-٩- مراقبة الجودة:

يمكن الرقابة علي النتائج بإجراء **معايرة بالمحاليل** القياسية أو **بتكرار** تحليل عينة أخري ومن المهم عند إجراء الاختبار أن يضاف حجم ثابت من الكاشف (٠,٥ مل) كل مرة.

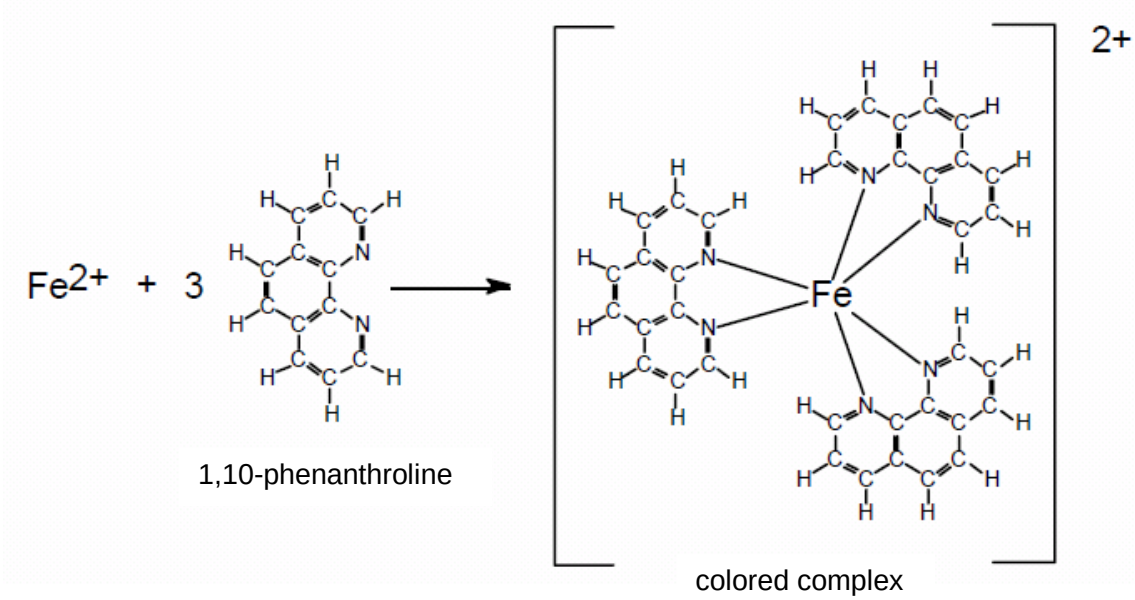
الإجراء المقاس		الحديد	
إجراء رقم	٨-٣	الطريقة	المعايرة
إصدار رقم	١	المرجع	الطرق القياسية لفحص المياه والمياه العادمة، الطبعة العشرون ، ١٩٩٨. SM- 3500-Fe B

٣-٨-١- المجال:

يتواجد الحديد في صورتين الشكل المختزل (حديدوز Fe^{++}) والشكل المؤكسد كليا (حديديك Fe^{+3}) والأخير نادر التواجد في المحاليل الحقيقية في المياه الطبيعية فيما عدا إذا كانت تلك المحاليل حمضية وذلك لتكون أكاسيد الحديد الغير ذائبة. أما أملاح الحديدوز فهي توجد بكثرة في المحاليل الحقيقية وفي المياه الجوفية والمياه ذات المستوي المنخفض من الأكسجين الذائب، ويشتق الحديد الذائب في الماء من التربة والصخور وأيضا من تآكل المواسير الحديدية الغير محمية بمادة عازلة والخزانات. وأملاح الحديدوز من السهل أكسدتها إلي أملاح حديديك وترسيبها في الماء القلوي. تركيزات الحديد المرتفعة تسبب احمرار المياه وقد تؤدى إلى نمو بكتريا الحديد Gallionella مسببة لمشاكل عديدة في الطعم واللون وانسداد المواسير وتلف الطلمبات. ولا توجد تأثيرات صحية معروفة من جراء احتواء مياه الشرب علي الحديد.

يتم تقدير الحديد بتسخين العينة مع حمض لإذابة الحديد ثم يختزل إلى حالة الحديدوز بالهيدروكسيلامين ثم يعامل مع ١٠,١ فينانثرولين لتكوين مركب معقد بلون احمر برتقالي تعتمد شدته على درجة تركيز الحديد ولا يتأثر اللون بحموضة المحلول إذا كان الرقم الهيدروجينى يقع بين ٢-٩ ويبقى اللون ثابتا لمدة لا تقل عن ستة أشهر.

$$2\ Fe^{+3} + 2\ NH_2OH + 2\ OH^- \rightarrow 2\ Fe^{+2} + N_2 + 4\ H_2O$$



(**المعيار** : ٠,٣ مجم/لتر Fe)

٣-٨-٢- جمع وحفظ العينة:

يجب تقدير الحديد في العينة بأسرع وقت ممكن بعد أخذها وخاصة في حاله تقدير الحديد الذائب وإذا كانت لتقدير الحديد فيمكن حفظها بتحميضها .

٣-٨-٣- الأجهزة والأدوات:

- سبكتروفوتوميتر يعمل عند طول موجى ٥١٠ نانوميتر باستخدام خلية قياس ذات مسار ضوئى ١ سم.
- الأدوات والزجاجيات المناسبة لإجراء التحليل (كأنابيب نسلر، دوارق، ماصات،..) وتكون مغسولة بحامض الهيدروكلوريك المركز ومشطوفة بماء الصنبور ثم بالماء المقطر قبل الاستعمال.

٣-٨-٤- الكواشف والمحاليل:

١- محلول خلات الأمونيوم المنظم:

يذاب ٢٥٠ جم من خلات الصوديوم $NH_4C_2H_3O_2$ في ١٥٠ مل من الماء المقطر. ثم أضف ٧٥٠ مل حامض خليك (ثلجى). يراعى اختبار المحلول مع عينة قياسية عند كل تحضيره. (يغطى بإحكام)

٢- محلول الهيدروكلوريك الهيدروكسيلامين:

يذاب ١٠ جم من الهيدروكلوريك الهيدروكسيلامين $NH_2OH.HCl$ في ١٠٠ مل ماء مقطر (المحلول ثابت لعدة أشهر)

٣- محلول الفينانثرولين:

يذاب ٠,١٢ جم من الفينانثرولين في ١٠٠ مل ماء مقطر بواسطة التقليب والتسخين حتى ٨٠°م مع تجنب غليان المحلول ويجب عدم استعمال هذا المحلول إذا أغمق لونه ويحفظ في مكان بارد مظلم. (المحلول ثابت لعدة أشهر)

٤- محلول الحديد الرصيد:

فى كأس زجاجى خفف ٢٠ مل من حامض الكبريتيك المركز إلى حجم ٥٠ مل بالماء المقطر، ثم يذاب به ١,٤٠٤ جم من كبريتات الحديدوز النوشادرية $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ ، ثم أضف عدة نقاط من محلول البرمنجانات (١مول) حتى ثبات اللون الوردى الخفيف، ثم أكمل الحجم للتر بالماء وقلب جيدا. (المحلول ثابت لعدة أشهر). ١ مل من المحلول = ٠,٢ مجم حديد Fe

٥- حمض الهيدروكلوريك المركز

٦- محلول الحديد القياسي:

المحلول القياسى ١٠: يحضر هذا المحلول أولاً بأول عند عمل الأختبار وذلك بأخذ ٥٠ مل من المحلول الرصيد ونقلها إلي دورق عياري سعه لتر وإكمالها بالماء المقطر الخالي من الحديد لغاية العلامة ويحتوي الملليلتر الواحد من هذا المحلول علي ٠,٠١ مجم حديد Fe.

المحلول القياسى ١: يحضر هذا المحلول أولا بأول عند عمل الأختبار وذلك بأخذ ٥ مل من المحلول الرصيد ونقلها إلي دورق عياري سعه لتر وإكمالها بالماء المقطر الخالي من الحديد لغاية العلامة ويحتوي الملليلتر الواحد من هذا المحلول علي ٠,٠٠١ مجم حديد Fe.

٧- المحاليل القياسية المقارنة:

يؤخذ بدقه بواسطة ماصه أحجام مختلفة من المحلول القياسي وتوضع في دورق مخروطي سعه ١٢٥ مل وتعالج مثل العينة تماما.

في حاله المقارنة بالعين يؤخذ مجموعه مكونه من ١٢ من المحاليل القياسية المقارنة تتراوح محتوياتها بين ٠,٠٠١ – ٠,١٢ مجم من الحديد في أنابيب نسلر سعة ١٠٠ مل ذو علامتين.

٣-٨-٥- خطوات التحليل:

أ- إعداد المنحنى القياسى :

حضر سلسلة من المحاليل القياسية لمعايرة الحديد تتضمن تركيز الحديد المتوقع قياسه فى المدى (٠,٠١ – ١,٥ مجم/لتر من الحديد). يجب أن يمثل المنحنى من العينة الخالية وثلاث نقاط قياسية على الأقل. مثل الحديد مقابل الامتصاص بالرسم البيانى بالملليجرام/لتر. عند طول موجى ٥١٠ نانومتر، ومسار ضوئى ١ سم أو أطول.

ب- طريقة القياس:

(١) يرج المحلول القياسى (أو العينة) جيدا ويؤخذ منها الحجم المناسب (٥٠ مل) وتنقل إلي دورق مخروطي سعه ١٢٥ مل وذلك في حالة ما إذا كانت العينة تحتوي علي اقل من ٢ مجم/لتر من الحديد. أما إذا كانت العينة تحتوي علي أكثر من ذلك فيؤخذ حجم اقل يحتوي علي ما لا يزيد عن ٠,١٢ مجم حديد ويكمل بالماء المقطر لغاية ٥٠ مل.

(٢) يضاف بعد ذلك ٢,٠ مل حمض الهيدروكلوريك المركز، ١ مل من محلول الهيدروكسيل أمين وقليل من كرات الزجاج.

(٣) يسخن المحلول حتى الغليان وللتأكد من تمام إذابة الحديد يستمر الغليان الهادئ حتى حجم ١٥-٢٠ مل ثم يبرد لدرجة حرارة الغرفة. (إذا وصل المحلول الى درجة الجفاف دون قصد يتم اذابة المتبقيات فى ٢ مل حامض هيدروكلوريك مركز، ٥ مل ماء مقطر)

(٤) ينقل المحلول لدورق قياس سعه ١٠٠ مل ويضاف ١٠ مل من المحلول المنظم (خلات الامونيوم) ثم ١٠ مل من محلول الفينانثرولين ثم يكمل بالماء المقطر للعلامة ويمزج جيدا ويترك لمده ١٥ دقيقه حتى يظهر اللون كاملا.

(٥) قيس درجة امتصاصية الضوء (absorbance) عند طول موجى ٥١٠ نانومتر، ومسار ضوئى ١ سم (حساسية ٠,٠٥ Fe مجم/لتر). أو يقارن اللون بالمحاليل القياسية في أنابيب نسلر.

٣-٨-٦- التداخلات:

المواد المؤكسدة القوية يتخلص من أثر تداخلها بإضافة زيادة من الهيدروكسيل أمين. كما أن إضافة زيادة من الفينانثرولين يمنع تداخل ايونات المعادن الأخرى.

اللون والمواد العضوية يمكن التخلص من تأثيرها بالتبخير حتى الجفاف ثم إذابة المتبقيات فى الحامض.

٣-٨-٧- الحسابات:

المنحنى القياسى ذو المدى المناسب (٠,٠١ – ١,٥ مجم/لتر من الحديد) يوضح العلاقة بين التركيز والامتصاص ومنه يمكن معرفة تركيز العينة بمدلول الامتصاص.

٣-٨-٨- التقرير:

يجب قياس وتسجيل تركيز الحديد للمياه الخام والمياه المعالجة مرة واحدة أسبوعياً، وتسجل بدفتر المراقبة الأسبوعية، أما بالنسبة للعينات الخارجية فتدون بالتقرير الخاص بها.

٣-٨-٩- مراقبة الجودة:

يمكن الرقابة علي النتائج بإجراء تحليل لعينة قياسية أو بتكرار تحليل عينة أخري.

المنجنيز		الإجراء المقاس	
المقارنة اللونية	الطريقة	٣-٩	إجراء رقم
الطرق القياسية لفحص المياه والمياه العادمة، الطبعة العشرون ، ١٩٩٨. SM- 3500-Mn B	المرجع	١	إصدار رقم

٣-٩-١- المجال:

يسبب معدن المنجنيز مشاكل في إمدادات المياه مثل تلك التي يسببها وجود الحديد وهي مشاكل تتعلق بشكل المياه فقط ولا تسبب أية آثار ضارة بالصحة ولا يسبب المنجنيز عادة تلون المياه ولكن عند مستوي أكبر من ٠,٠٥ مجم / ل يصبغ الملابس وعند ١ مجم /ل يصبغ ١ أطقم الحمامات باللون الاسود والمنجنيز أقل انتشارا في الطبيعة عن الحديد ولذا يقل وجودة في المياه عن الحديد

ويتم تقدير المنجنيز بأكسدة أملاح المنجنيز الذائبة إلى برمنجنات بواسطة فوق كبريتات الأمونيوم $(NH_4)_2S_2O_8$ فى وجود نترات الفضة ويكون اللون الناتج ثابتاً لمدة لا تقل عن ٢٤ ساعة بشرط وجود كمية زائدة من فوق الكبريتات وعدم وجود بقايا مواد عضوية ثم مقارنة اللون الناتج مع محاليل كبريتات المنجنيوز.

$$2\,Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \xrightarrow{AgNO_3} \underset{\text{purple color}}{2\,MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+}$$

(**المعيار**: ٠,٤ ملليجرام/ لتر Mn)

٣-٩-٢- جمع وحفظ العينة:

تجمع العينة فى أوعية نظيفة زجاجية أو بلاستيكية بحجم لا يقل عن ١٠٠ مل، ويجب تحليل العينة بأسرع ما يمكن (خلال ساعة) وفى حال تخزينها يجب تحميضها بحامض النيتريك لوسط هيدروجينى < ٢.

٣-٩-٣- الأجهزة والأدوات:

سبكتروفوتوميتر يعمل عند طول موجى ٥٢٥ نانوميتر باستخدام خلية قياس ذات مسار ضوئى ١ سم.

٣-٩-٤- الكواشف والمحاليل:

١- محلول قياسي للمنجنيز:

١) يذاب ٣,٢ جم من برمنجانات بوتاسيوم فى لتر ماء مقطر ويترك لعدة أسابيع معرضا لأشعة الشمس او يسخن لعدة ساعات بالقرب من درجة الغليان. ثم يرشح بمرشح زجاجى دقيق.
٢) يعاير هذا المحلول المبدئى باستخدام اكسالات الصوديوم كالتالى:
يذاب ١٠٠-٢٠٠ مجم (±١ مجم) من أوكسلات الصوديوم فى ١٠٠ مل ماء مقطر فى كأس سعة ٤٠٠ مل- ثم أضف ١٠ مل حامض كبريتيك ١+١ وسخن سريعا لدرجة ٩٠-٩٥ °م - ثم عاير بمحلول البرمنجانات مع التقليب حتى نقطة نهاية المعايرة (ثبات اللون الوردى Pink لمدة دقيقة) ويراعى أن لا تنخفض درجة الحرارة عن ٨٥°م أثناء المعايرة.
(١٠٠ مجم من الأوكسالات $Na_2C_2O_4$ تستهلك ١٥ مل من محلول البرمنجانات)

يتم إجراء المعايرة السابقة على عينة خالية (ماء مقطر مضاف له حمض الكبريتيك) وتصحح كالتالى:

$$\text{عيارية محلول البرمنجانات المبدئى (ع)} = \frac{\text{الأوكسالات (جم)}}{(\text{أ} - \text{ب}) \times ٠,٠٦٧٠١}$$

حيث: أ = حجم محلول البرمنجانات بالمليلتر المستخدم فى المعايرة للعينة
ب = حجم محلول البرمنجانات بالمليلتر المستخدم فى المعايرة للبلانك

٣) يحسب عدد ملليلترات البرمنجانات اللازمة لتحضير لتر واحد من محلول قياسى يحتوى على ٥٠ مجم منجنيز (٠,١ ع) كالتالى:

$$\text{حجم البرمنجانات (مل)} = \frac{٤,٥٥}{\text{عيارية البرمنجانات (ع)}}$$

٤) أضف من ٢-٣ مل حامض كبريتيك مركز، مع إضافة نقط من كبريتيت الصوديوم $NaHSO_3$ والتقليب حتى زوال لون البرمنجانات ثم اغلى المحلول للتخلص من SO_2 الزائد ثم برد وخفف لحجم واحد لتر بالماء المقطر. (١ مل من هذا المحلول القياسى = ٠,٠٥٠ مجم منجنيز)

٢- المحلول الخاص بالمنجنيز :

يذاب ٧٥ جم من كبريتات الزئبيقيك HgSO4 فى ٤٠٠ مل من حامض النيتريك المركز، ٢٠٠ مل ماء مقطر، ثم يضاف ٢٠٠ مل من حامض فوسفوريك (H_3PO_4 ٨٥٪)، ثم ٣٥ مجم نترات فضة. برد وأكمل الحجم إلي لتر بالماء المقطر.

٣- بيرسلفات الأمونيوم: $(NH_4)_2S_2O_8$ يستخدم بصورة جافة (صلب)

٣-٩-٥- خطوات التحليل:

أ- إعداد المنحنى القياسى :

حضر سلسلة من المحاليل القياسية لمعايرة المنجنيز تتضمن التركيز المنجنيز المتوقع قياسه فى المدى (٠,١ – ١,٥ مجم/لتر من المنجنيز). يجب أن يمثّل المنحنى من العينة الخالية وثلاث نقاط قياسية على الأقل. مثّل الحديد مقابل الامتصاص بالرسم البيانى بالملليجرام/لتر. عند طول موجى ٥٢٥ نانومتر، ومسار ضوئى ١ سم أو أطول.

ب- طريقة القياس:

(١) يرج المحلول القياسى (أو العينة) جيدا ويؤخذ منها الحجم المناسب (٥٠ مل) وتنقل إلي كأس سعة ١٢٥ مل ويضاف ٢,٥ مل من المحلول الخاص بالمنجنيز ثم يغلى المحلول على سخان سطحى ويركز إلى حوالى ٩٠٪ من الحجم الأصلي.

(٢) ترفع العينه من سطح التسخين ويضاف لها ٠,٥ جم من فوق كبريتات الأمونيوم ثم اعد غليان المحلول لمدة دقيقة ثم ارفعه ثانية واتركه لمدة دقيقة ثم برد بماء الصنبور ثم أكمل الحجم إلى ٥٠ مل فى أنبوبة نسلر وامزج جيدا.

(٣) تجنب التسخين لفترة طويلة والتبريد ببطئ. وجود المنجنيز يعطي لونا بنفسجيا يقرأ علي الجهاز او بالمقارنة مع محاليل قياسية عولجت بنفس الطريقة ومقارنتها بالعينة

(٤) ثم قيس درجة امتصاصية الضوء (absorbance) عند طول موجى ٥٢٥ نانومتر، ومسار ضوئى ١ سم.

٣-٩-٦- التداخلات:

يزال أثر تداخل الكلوريدات الموجود فى حدود تزيد عن ٠,١ جم بإضافة كبريتات الزئبقيك لتكوين مركبات قليلة التحلل ويتداخل أيضا البروميد واليوديد ولكن بكميات قليلة جدا نظرا لأنهما يتواجدان في مياه النيل بنسبة قليلة جدا.

٣-٩-٧- الحسابات:

اعمل منحنى قياسى فى مدى من ٠,١ – ١,٥ مجم/لتر منجنيز يوضح العلاقة بيت التركيز والامتصاص ومنه يمكن معرفة تركيز العينة بمدلول الامتصاص.

٣-٩-٨- التقرير:

يجب قياس وتسجيل تركيز المنجنيز للمياه الخام والمياه المعالجة مرة واحدة أسبوعياً، وتسجل بدفتر المراقبة الأسبوعية، أما بالنسبة للعينات الخارجية فتدون بالتقرير الخاص بها.

٣-٩-٩- مراقبة الجودة:

حضر عينة بلانك وعينتين قياسيتين على الأقل (فى نفس المدى المقاس للعينة) مع معاملتهم بنفس ظروف العينة والقياس.

الإجراء المقاس		الكبريتات	
إجراء رقم	٣-١٠	الطريقة	التعكر
إصدار رقم	١	المرجع	الطرق القياسية لفحص المياه والمياه العادمة، الطبعة العشرون ، ١٩٩٨. SM- 4500-SO_4^{2-} E

٣-١٠-١-المجال:

الكبريتات من المكونات الشائعة للمياه الطبيعية وكثيرا ما تكون موجودة في مياه الشرب، المياه الصناعية وفي المصارف الصناعية والمنزلية. يتراوح تركيزها بين بضعة عشرات إلى بضعة آلاف ملليجرام/لتر. التركيزات العالية (أكثر من ٥٠٠ ملليجرام/لتر) قد تسبب إسهال وجفاف خاصة الأطفال الرضع.

طريقة القياس بالتعكر ابسط الطرق لتقدير الكبريتات، وهى قابلة للتطبيق فى النطاق ١-٤٠ مجم/لتر.

حيث يرسب ايون الكبريتات على شكل كبريتات الباريوم بالتفاعل مع كلوريد الباريوم وقياس التعكر لمعلق كبريتات الباريوم بجهاز قياس التعكر وإعداد منحنى معايرة لتحديد تركيز الكبريتات في العينات.

$$SO_4^{2-}\ (\text{Soluble}) + BaCl_2 \xrightarrow{CH_3COOH} BaSO_4\downarrow\ (\text{Insoluble}) + 2\,Cl^-$$

(**المعيار**: ٢٥٠ مجم/لتر **SO_4**)

٣-١٠-٢-جمع وحفظ العينة:

يجب تقدير الحديد في العينة بأسرع وقت ممكن بعد أخذها وخاصة في حاله تقدير الحديد الذائب وإذا كانت لتقدير الحديد فيمكن حفظها بتحميضها.

٣-١٠-٣-الأجهزة والأدوات:

أ- جهاز قياس التعكر (نفلومتر). أو المطياف (الاسبكتروفوتومتر) بطول موجي ٤٢٠ نانومتر مع طول خلية ٢,٥ الى ١٠سم. أو جهاز قياس الشدة الضوئية مع مرشح بنفسجي مع أعلى حد طول موجي قريب من ٤٢٠ نانومتر وطول خلية ٢,٥ الى ١٠سم.

ب- قلاب مغناطيسي ذو سرعة منضبطة منتظمة، مزودة بقضبان مغناطيسية للتحريك.

ج- أداة توقيت

د- ملعقة قياس باستيعاب ٠,٢الى ٠,٣مل

ه- أدوات وزجاجيات نظيفة ومناسبة لإجراء التحليل (كالدوارق، الماصات،..).

٣-١٠-٤-الكواشف والمحاليل:

١- المحلول أ المنظم:

أذب ٣٠ جم من كلوريد الماغنسيوم $MgCl_2.6H_2O$ ، ٥ جم من خلات الصوديوم $CH_3COONa.3H_2O$، ١,٠جم من نترات البوتاسيوم KNO3 ، ٢٠مل من حمض الخليك $H_3COOH(99\%)$ في ٥٠٠ مل من الماء المقطر، وخفف إلى لتر واحد بالماء المقطر.

٢- المحلول ب المنظم:

يستخدم هذا المحلول في حالة كون تركيز الكبريتات اقل من ١٠مجم/لتر. حضر المحلول مع كل المواد الكيميائية المدرجة للمحلول أ **المنظم**، وأضف ٠,١١١جم من كبريتات الصوديوم Na_2SO_4.

٣- بللورات كلوريد الباريوم (20- 30 mesh)

٤- محلول الكبريتات القياسى:

خفف ٠,١٤٧٩جم من كبريتات الصوديوم اللامائية Na_2SO_4 في ماء مقطر وخفف إلى لتر واحد- أو خفف ١٠,٤ مل من حامض الكبريتيك (٠,٠٢ع) الخاص بقياس القلوية إلى ١٠٠ مل بالماء المقطر.

(١ مل = ٠,١ مجم SO_4).

٣-١٠-٥-خطوات التحليل:

أ- إعداد المنحنى القياسى :

(١) حضر سلسلة من المحاليل القياسية للكبريتات فى المدى (٥ – ٤٠ مجم/لتر). يجب أن يمثل المنحنى من العينة الخالية وثلاث نقاط قياسية على الأقل.

(٢) ارسم منحنى المعايرة (المحور س يمثل التركيز والمحور ص يمثل قراءات الجهاز)

ب- طريقة القياس:

(٣) بواسطة مخبار مدرج ننقل ١٠٠مل من العينة إلى دورق مخروطي (٢٥٠مل) ولو زاد تركيز الكبريتات عن ٤٠ مجم/لتر نخفف العينة بدرجة محسوبة.

(٤) اضف ٢٠مل من المحلول المنظم

(٥) نحرك العينة بالمحرك المغناطيسي وتضبط السرعة لحد مناسب (تستخدم لجميع العينات).

(٦) خلال التحريك، أضف ملعقة قياس واحدة مملوءة بشكل كامل من بلورات كلوريد الباريوم وابدأ باحتساب الوقت فورا لمدة دقيقة واحدة بسرعة ثابتة.

(٧) اسكب المحلول إلى خلية القياس وضع الخلية في جهاز قياس العكر أو المطياف
(٨) سجل القراءة بعد السماح للعينة بان تستقر لمدة ٥ (±٠,٥) ق
(٩) استخدم الرسم البياني للمنحنى القياسى لمعرفة تركيز الكبريتات. مع ملاحظة تصحيح التركيز حسب عكارة العينة.

٣-١٠-٦-التداخلات:

- السليكا في التركيزات الأعلى من ٥٠٠ مجم/لتر ستتداخل.
- المياه ذات المحتوى العضوى العالى يصعب بها ترسيب كبريتات الباريوم بشكل مرضى.
- عكارة العوالق يزال تأثيرها إما بالترشيح أو بتصحيح النتيجة بطرح قيمة العكارة للعينة بدون اضافات

٣-١٠-٧-الحسابات:

المنحنى القياسى ذو المدى المناسب (٥ – ٤٠ مجم/لتر من الكبريتات) يوضح العلاقة بين التركيز ودرجة التعكر ومنه يمكن معرفة تركيز العينة بمدلول التعكر.

٣-١٠-٨-التقرير:

يجب قياس وتسجيل تركيز الكبريتات للمياه الخام والمياه المعالجة مرة واحدة أسبوعياً، وتسجل بدفتر المراقبة الأسبوعية، أما بالنسبة للعينات الخارجية فتدون بالتقرير الخاص بها.

٣-١٠-٩-مراقبة الجودة:

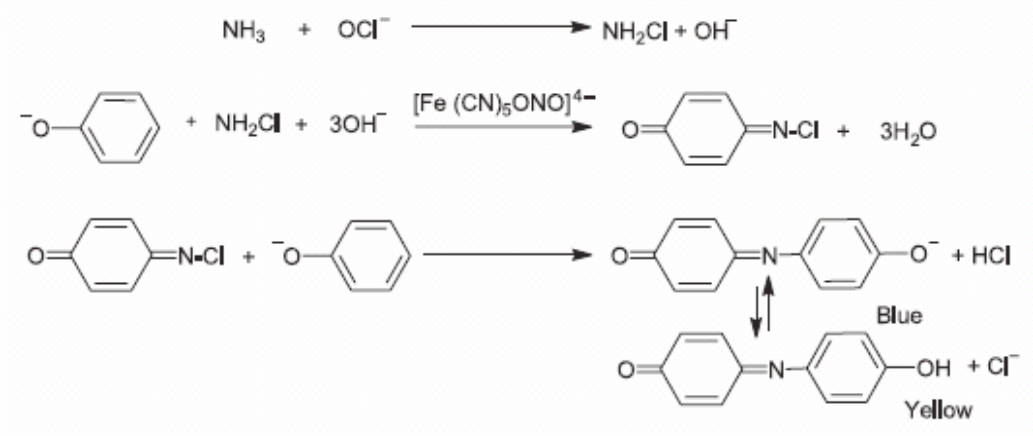
يمكن الرقابة علي النتائج بإجراء تحليل لعينة قياسية أو بتكرار تحليل عينة أخري.

الإجراء المقاس		الأمونيا	
إجراء رقم	٣-١١	الطريقة	المقارنة اللونية
إصدار رقم	١	المرجع	الطرق القياسية لفحص المياه والمياه العادمة، الطبعة العشرون ، ١٩٩٨. SM- 4500-NH3 F

٣-١١-١-المجال:

النيتروجين هو أحد المغذيات الموجودة في البيئة وهو ضروري للحفاظ على النمو لمعظم الكائنات الحية. يوجد في عدة أشكال مثل النترات، النيتريت، النيتروجين العضوي (البروتينات،الأحماض الأمينية)، والأمونيا. يوجد نيتروجين الأمونيا طبيعيا في المياه السطحية ومياه الصرف ويقل تركيزها بصفة عامة في المياه الجوفية وتدل الزيادة الفجائية في تركيز الأمونيا في المياه الخام بصفة عامة علي تلوث بالصرف العضوي ووجود الأمونيا في مياه الشرب بتركيز أعلي من ١,٥ مجم / ل يسبب مشاكل في الطعم والرائحة ويدل علي تلوث حديث للمياه ونشاط بكتيري في مراحله الأولي، ويستدل بمستوي الأمونيا في الماء لتعيين كمية الكلور المطلوب للحصول علي كلور متبقي حر، وتبذل الأمونيا احتياجا للكلور يساوي حوالي ١٠ مرات بالنسبة للوزن فمثلا المياه التى بها ٠,٢ مجم/ل من الأمونيا سوف تستهلك حوالي ٢مجم /ل من الكلور قبل الحصول علي كلور حر متبقي.

وتعتمد طريقة الفينات لتعيين الأمونيا بالمياه علي مقارنة الألوان الناتجة من معالجة العينة والعينات القياسية بالهيبوكلوريت، الفينول، ونيتروبروسيد الصوديوم (كمحفز)، لتكوين مركب الإندوفينول الذى يتميز بلونه الشديد الزرقة، حيث تتناسب شدة لونه طرديا مع كمية الأمونيا الموجودة.



(المعيار: ٠,٥ ملليجرام/ لتر NH_3)

٣-١١-٢-جمع وحفظ العينة:

تجمع العينة فى أوعية نظيفة زجاجية أو بلاستيكية بحجم لا يقل عن ١٠٠ مل، يزال الكلور في الحال باستخدام ثيوكبريتات الصوديوم بعد جمع العينة ويجب تحليل العينة بأسرع ما يمكن (خلال ساعة) ولكن يمكن تحميضها بـ ٠,٨ مل H_2SO_4 مركز لكل لتر من العينة وتحفظ عند ٤°م لأكثر من أسبوع وعند استخدام الحفظ بالحمض تعادل العينات بواسطة NaOH في الحال قبل التحليل.

٣-١١-٣-الأجهزة والأدوات:

- سبكتروفوتوميتر يعمل عند طول موجى ٦٤٠ نانوميتر باستخدام خلية قياس ذات مسار ضوئى ١ سم.
- الأدوات والزجاجيات المناسبة لإجراء التحليل (كأنابيب نسلر، دوارق، ماصات،..) وتكون مغسولة بحامض الهيدروكلوريك المركز ومشطوفة بماء الصنبور ثم بالماء المقطر قبل الاستعمال.

٣-١١-٤-الكواشف والمحاليل:

١- محلول الفينول: امزج ١١,١ مل فينول مسال (≤ ٨٩٪) مع كحول إيثيلى (٩٥٪ حجم/حجم) وأكمل الحجم إلى ١٠٠ مل. (يحضر أسبوعياً). سام جداً: يحظر الاستنشاق واللمس يخضر ويستخدم فى مكان جيد التهوية (غرفة سحب الغازات) ويستعمل معه قفاز يد وواقى وجه.

٢- محلول نيتروبروسيد الصوديوم (٠,٥ ٪ وزن/حجم): اذب ٠,٥ جم نيتروبروسيد الصوديوم $Na_2Fe(CN)_5NO.2H_2O$ فى ١٠٠ مل ماء منزوع الايونات وأحفظه فى زجاجة بنية اللون لمدة لا تزيد عن شهر.

٣- محلول السترات القاعدى: اذب ٢٠٠ حم من سترات ثلاثى الصوديوم $Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$ ، ١٠ جم هيدروكسيد صوديوم فى ماء منزوع الايونات وأكمل الحجم لواحد لتر.

٤- محلول هيبوكلوريت الصوديوم (٥٪ تجارى): محلول تجارى سابق التجهيز ونظراً لتحلل هذا المحلول مع الوقت وضعف تركيزه يراعى استبداله كل شهرين.

٥- المحلول المؤكسد: امزج ١٠٠ مل من محلول السترات القاعدى السابق تحضيره مع ٢٥ مل من محلول هيبوكلوريت الصوديوم (التجارى) . ويجهز هذا المحلول يومياً.

٦- محلول الأمونيا الرصيد: أذب ٣,٨١٩ جم NH_4Cl سبق تجفيفه عند ١٠٠°م وتبريده فى ماء منزوع الأمونيا وأكمل الحجم لواحد لتر.

١ مل = ١ مجم N = ١,٢٢ مجم NH_3

٧- محلول الأمونيا القياسى: استخدم محلول الأمونيا الرصيد لتحضيره.

٣-١١-٥-خطوات التحليل:

أ- إعداد المنحنى القياسى :

حضر سلسلة من المحاليل القياسية لمعايرة الحديد تتضمن تركيز الأمونيا المتوقع قياسه فى المدى (٠,٠٥ – ٠,٦ مجم/لتر أمونيا- ن). يجب أن يمثل المنحنى من العينة الخالية وثلاث نقاط قياسية على الأقل. مثل الحديد مقابل الامتصاص بالرسم البيانى بالملليجرام/لتر. عند طول موجى ٦٤٠ نانومتر، ومسار ضوئى ١ سم أو أطول.

ب- طريقة القياس:

(١) خذ ٢٥ مل من المحلول القياسى (أو العينة) فى دورق مخروطى سعة ٥٠ مل وأضف مع التقليب ١ مل من محلول الفينول، ١ مل من محلول نيتروبروسيد الصوديوم، ٢,٥ مل من محلول المؤكسد ثم غطى الدورق بغلاف بلاستيك واتركه فى درجة حرارة الغرفة (٢٢- ٢٧°م) بعيدا عن الضوء لحوالى ساعة. وذلك لإتمام التفاعل واكتمال ثبات اللون (اللون بعد ثباته لا يتغير لفترة ٢٤ س).

(٢) قيس درجة امتصاصية الضوء (absorbance) عند طول موجى ٦٤٠ نانومتر، ومسار ضوئى ١ سم.

٣-١١-٦-التداخلات:

أ. ايونات الكالسيوم والماغنسيوم ويمكن التخلص منها بترسيبها كمركبات بإضافة السترات عند وسط هيدروجيني مرتفع.

ب. العكارة ويتم التخلص من تأثيرها بالتقطير أو الترشيح.

ج. كبريتيد الهيدروجين يتم إزالته إن وجد بتحميض العينة عند درجة ٣ أس هيدروجيني باستخدام حمض هيدروكلوريك مخفف ثم إمرار تيار هواء شديد بالعينة حتى انعدام رائحة الكبريتيد.

٣-١١-٧-الحسابات:

المنحنى القياسى ذو المدى المناسب (٠,٠٥ – ٠,٦ مجم/لتر من الأمونيا- ن) يوضح العلاقة بين التركيز والامتصاص ومنه يمكن معرفة تركيز العينة بمدلول الامتصاص.

٣-١١-٨-التقرير:

يجب قياس وتسجيل تركيز الكلوريد للمياه الخام والمياه المعالجة مرة واحدة يوميا، وتسجل بدفتر المراقبة اليومية، أما بالنسبة للعينات الخارجية فتدون بالتقرير الخاص بها.

٣-١١-٩-مراقبة الجودة:

حضر عينة خالية (Blank) وعينتين قياسيتين على الأقل (فى نفس المدى المقاس للعينة) مع معاملتهم بنفس ظروف العينة والقياس.

الإجراء المقاس		النيتريت	
إجراء رقم	٣-١٢	الطريقة	المعايرة
إصدار رقم	١	المرجع	الطرق القياسية لفحص المياه والمياه العادمة، الطبعة العشرون ، ١٩٩٨. SM- 4500-NO_2^- B

٣-١٢-١-المجال:

إن كيمياء النيتروجين معقدة بسبب حالات التكافؤ العديدة التي تشير إلى أن التغير في التكافؤ يمكن أن يحدث بواسطة المواد الحية ويعتبر النيتريت حالة أكسدة متوسطة للأمونيا وهو يتكون نتيجة أكسدة الأمونيا بواسطة أنواع خاصة من البكتريا المنتشرة في الأرض والماء ولذا فهو خطوة تالية لتكون النشادر ووجوده في المياه يدل علي نشاط بكتيري ويدل أيضا علي احتمال تلوث المياه بالمخلفات العضوية وكذلك يعتبر النيتروجين أحد العناصر التسميدية الضرورية لنمو الطحالب.

يتم تقدير النيتريت خلال تكوين لون أحمر قرمزي من صبغة الآزو عند أس هيدروجيني ٢ إلى ٢,٥ بتفاعلها مع Sulfanilamide with N-(1-**naphthyl**)ethylendiamine-dihydrochloride.

$$\mathbf{NO_2^-} + \underset{\text{(sulfanilic acid)}}{HO_3SC_6H_4NH_2} \xrightarrow{\text{acidic conditions}} \underset{\text{(diazonium cation)}}{HO_3SC_6H_4{-}N{\equiv}\mathbf{N}^+}$$

$$HO_3SC_6H_4{-}N{\equiv}\mathbf{N}^+ + \underset{\text{(1-naphthylamine)}}{C_{10}H_7NH_2} \longrightarrow \underset{\text{(water-soluble azo dye)}\ \text{red–violet coloured}}{HO_3SC_6H_4{-}N{=}\mathbf{N}{-}C_{10}H_6NH_2}$$

الطريقة مناسبة لتركيز مابين ٠,٠١ إلى ١ ملجم/لتر ويمكن أن تقيس إلى ٠,٠٠٥ إلى ٠,٥ ملجم فى حالة استخدام خلية عرضها ٥ سم.

(**المعيار**: ٠,٢ مجم/لتر NO_2)

٣-١٢-٢-جمع وحفظ العينة:

يجب أخذ العينات في حاويات زجاجية أو بلاستيكية بحجم لا يقل عن ١٠٠مل ويجب تحليل العينات بمجرد جمعها (خلال ساعة) ويمكن تخزينها عند ٤°م حتي يومين ولا يستخدم الحمض للحفظ.

٣-١٢-٣-الأجهزة والأدوات:

- سبكتروفوتوميتر يعمل عند طول موجى ٥٤٣ نانوميتر باستخدام خلية قياس ذات مسار ضوئى ١ سم.
- الأدوات والزجاجيات المناسبة لإجراء التحليل (كأنابيب نسلر، دوارق، ماصات،..) وتكون مغسولة بحامض الهيدروكلوريك المركز ومشطوفة بماء الصنبور ثم بالماء المقطر قبل الاستعمال.

٣-١٢-٤-الكواشف والمحاليل:

١- المحلول الصابغ:

إلى ٨٠٠ مل ماء مقطر أضف ١٠٠ مل حمض فوسفوريك (١٥٪)، ١٠ جم sulfanilamide بعد الذوبان أضف ١ جم N-(1-naphthyl)-ethylendiamine dihydrochloride ، وتمزج جيداً ويكمل المحلول إلى لتر.
(هذا المحلول ثابت لمدة شهر عند وضعة فى زجاجة معتمة و عند درجة حرارة ٤° م).

٢- محلول نيتريت صوديوم الرصيد :

تستخدم زجاجة لم تفتح بدرجة نقاء ٩٩٪ من نيتريت الصوديوم $NaNO_2$ ويذاب منها ١,٢٣٢ جم فى ماء مقطر ويكمل الى لتر، ثم يضاف ١ مل كلوروفورم للحفظ.

(١ مل = ٢٥٠ ميكروجرام النيتروجين N). ويعاير المحلول كالتالى:

يوضع ٥٠ مل محلول برمنجانات $KMnO_4$ ٠,٠٥ عيارى (٠,٠١ مول) + ٥ مل حمض كبريتيك مركز، ٥٠ مل محلول النيتريت الرصيد فى دورق محكم الغلق. يوضع طرف الماصة أسفل محلول البرمنجانات عند اضافة النيتريت . يتم التسخين عند ٧٠° م على سخان كهربى. يزال لون البرمنجانات بإضافة ١٠ مل من محلول ٠,٠٢٥أوكسالات صوديوم $Na_2C_2O_4$ تعاير الزيادة من الاوكسالات باستخدام محلول $KMnO_4$ ٠,٠٥ عيارى حتى اللون القرمزى الفاتح. يستخدم محايد من الماء المقطر.

تركيز النيتريت فى المحلول الأساسى:

$$= \frac{٧ \times ((\text{حجم البرمنجانات} \times \text{العيارية}) - (\text{حجم Oxalate} \times \text{العيارية}))}{\text{حجم محلول النيتريت}}$$

٣- محلول نيتريت صوديوم القياسي:

أ- محلول القياسي الوسطى: حضر من المحلول الأساسي الرصيد وبالتخفيف ل ٢٥٠ مـل الحجـم الذى يعطى ٥٠ ميكروجرام/١مل

ب- محلول القياسي المستخدم: خفف ١٠ مل من الوسيط الى ١٠٠٠ مل باستخدام الماء المقطر.

كل ١ مل = ٠,٥ ميكروجرام

٣-١٢-٥-خطوات التحليل:

أ- إعداد المنحنى القياسى :

حضر سلسلة من المحاليل القياسية لمعايرة النيتريت تتضمن تركيز النيتريت المتوقع قياسه فى المدى (٠,٠٠٥ – ٠,٠٤ مجم/لتر من النيتريت- ن). يجب أن يمثل المنحنى من العينة الخالية وثلاث نقاط

قياسية على الأقل. مثل الحديد مقابل الامتصاص بالرسم البيانى بالملليجرام/لتر. عند طول موجى ٥١٠ نانومتر، ومسار ضوئى ١ سم أو أطول.

ب- طريقة القياس:

(١) تزال المواد العالقة واللون بالترشيح فى وجود فحم ومراعاة أن يكون الأس الأيدروجينى بين ٥-٩ واستخدام 1N NaOH، 1N HCl عند الضرورة

(٢) يضاف ٢ مل من المحلول الملون الى ٥٠ مل من العينة أو حجم مخفف الى ٥٠ مل.

(٣) ترج ويقاس اللون عند ٥٤٣ طول موجى بعد عشر دقائق الى ساعتين.

٣-١٢-٦-التداخلات:

تتأثر طريقة تحليل النيتريت بوجود العكارة واللون والمعادن الثقيلة والمواد العضوية.

٣-١٢-٧-الحسابات:

يتم إعداد منحنى برسم معامل الامتصاص أو النفاذ المقابل لتركيز النيتريت ومعرفة النتيجة باستخدام المنحنى وعند تركيزات من ٠,٥ ميكروجرام الى ٤٠ ميكروجرام.

$$\text{تركيز النيتريت (مجم/لتر)} = \frac{\text{القراءة من المنحنى بالميكروجرام}}{\text{حجم العينة بالملى لتر}}$$

٣-١٢-٨-التقرير:

يجب قياس وتسجيل تركيز النيتريت للمياه الخام والمياه المعالجة مرة واحدة أسبوعياً، وتسجل بدفتر المراقبة الأسبوعية، أما بالنسبة للعينات الخارجية فتدون بالتقرير الخاص بها.

٣-١٢-٩-مراقبة الجودة:

يمكن الرقابة علي النتائج بإجراء تحليل لعينة قياسية أو بتكرار تحليل عينة أخري.

الإجراء المقاس		النترات	
إجراء رقم	١٣-٣	الطريقة	المقارنة اللونية
إصدار رقم	١	المرجع	الطرق القياسية لفحص المياه والمياه العادمة، الطبعة العشرون ، ١٩٩٨. SM- 4500-NH3 F

٣-١٣-١-المجال:

أن كيمياء النيتروجين معقدة بسبب حالات التكافؤ العديدة التي يمر بها النيتروجين، ويمكن أن تحدث التغيرات في التكافؤ بواسطة الكائنات الحية الدقيقة، وتعتبر النترات أعلي حالات الأكسدة للنيتروجين ويمكن أن تحدث في خط المياه نتيجة لأكسدة النيتروجين العضوي إلى أمونيا ثم إلى نيتريت ثم إلى نترات.

ويدل وجود النترات علي أن الماء قد يكون ملوثا بالمخلفات العضوية وتوجد النترات فقط بصفة عامة في المياه السطحية بكميات قليلة جدا والنترات إذا زادت عن ١٠ مجم /ل تسبب المرض المعروف باسم (الزرقة في الاطفال) ميثيموجلوبين (Methemoglobinemia) ويعتبر النيتروجين أحد العناصر التسميدية الضرورية لنمو الطحالب.

(**المعيار**: ٤٥ ملليجرام/ لتر NO_3)

٣-١٣-٢-جمع وحفظ العينة:

- قم بتحليل العينات فور جمعها بأسرع وقت ممكن. وفى حال وجود ضرورة للحفظ، تحفظ لمدة تصل إلى ٢٤ ساعة عند ٤°م . وللحفظ لفترة اطول تحمض العينة بـ ٢ مل حمض كبريتيك مركز/لتر وتحفظ عند ٤°م.
- ملاحظة: عندما تحفظ العينة بالحمض، لا يمكن تحديد النترات والنيتريت بصورة منفردة.

٣-١٣-٣-الأجهزة والأدوات:

سبكتروفوتوميتر يعمل عند طول موجى ٢٢٠ ، ٢٧٥ نانومتر باستخدام خلايا متجانسة من السيلكا ذات مسار ضوئى ١ سم.

٣-١٣-٤-الكواشف والمحاليل:

١- الماء الخالى من النترات: استخدم ماء معاد التقطير أو مقطر، ومزالاً منه الأيونات ذو درجة نقاوة مناسبة لتحضير كافة المحاليل والتخفيفات المطلوبة.

٢- محلول النترات الرصيد: أذب فى قليل من الماء ٠,٧٢١٨ جم من نترات البوتاسيوم KNO3 السابق تجفيفها عند ١٠٥°م لمدة ٢٤ ساعة وتبريدها. اكمل الحجم الى لتر بالماء الخالى من النترات. أضف ٢ مل كلوروفورم/لتر للحفظ. هذا المحلول ثابت لمدة ستة أشهر.

١مل = ١٠٠ ميكروجرام نترات على هيئة نيتروجين NO3-N .

٣- محلول النترات القياسى: خفف ١٠٠ مل من محلول النترات الرصيد الى لتر بالماء . ١ مل = ١٠ مجم نترات كنتروجين. احفظه باضافة ٢ مل من الكلوروفورم/لتر

٤- محلول حمض الهيدروكلوريك (١ع): أضف ٨٣ مل من حمض الهيدروكلوريك المركز الى الماء المقطر الخالى من النترات واكمل الى ١ لتر.

٣-١٣-٥-خطوات التحليل:

أ- إعداد المنحنى القياسى :

١- حضر سلسلة من المحاليل القياسية لمعايرة النترات تتضمن تركيز النترات المتوقع قياسه فى المدى (٠,٠ – ٧,٠ مجم/لتر نترات- ن).
٢- عالج محاليل النترات المعيارية بنفس أسلوب معالجة العينات، مع استخدام الماء المعاد تقطيره (العينة الخالية) كبلانك لتصفير الجهاز.
٣- يجب أن يمثل المنحنى من العينة الخالية وثلاث نقاط قياسية على الأقل.
٤- مثل بالرسم البيانى تركيز النترات بالملليجرام/لتر مقابل قراءة فرق الامتصاص عند طولى موجى ٢٢٠، ٢٧٥ نانومتر. حيث يستخدم الطول الموجى ٢٢٠ نانومتر للحصول على قراءة النترات والطول الموجى ٢٧٥ نانومتر لتحديد التداخل المتسبب من المادة العضوية الذائبة.

ب- طريقة القياس:

(١) أضف ١ مل من محلول حمض الهيدروكلوريك الى ٥٠ مل من العينة أو المحاليل المعيارية (مرشحة عند الضرورة) وامزج جيداً.
(٢) قيس درجة امتصاصية الضوء (absorbance) عند طولى موجى ٢٢٠، ٢٧٥ نانومتر، ومسار ضوئى ١ سم.
(٣) للعينات والمحاليل القياسية، اطرح مرتين قراءة الامتصاص عند ٢٧٥ نانومتر من القراءة عند ٢٢٠ نانومتر للحصول على الامتصاص المتسبب من النترات.

إجراءات العمل القياسية

٣-١٣-٦-التداخلات:

أ. المواد العضوية الذائبة، النتريت، والكروم السداسى التكافؤ، والمواد الخافضة للتوتر السطحى تتداخل مع هذه الطريقة.

ب. ايونات بعض المواد الغير عضوية والتى لا تتواجد عادة فى المياه الطبيعية كالكلوريت والكلورات قد تتداخل أيضا.

ج. يمكن تصحيح تداخل تلك المواد غير العضوية بالتحليل المستقل لتركيزاتها المختلفة وإعداد منحنيات تصحيح منفردة.

د. قد يكون ترشيح العينات العَكِرة ضرورياً.

٣-١٣-٧-الحسابات:

استرشد بمنحنى معيارى مع المحاليل المعيارية وذلك برسم الامتصاص بيانيا مقابل التركيز. باستخدام امتصاصات العينة التى تم تصحيحها، احصل على تركيز العينة مباشرة من المنحنى المعيارى.

إذا كانت قيمة التصحيح اكثر من ١٠٪ من القراءة فى ٢٢٠ نانومتر، لا تستخدم هذه الطريقة.

٣-١٣-٨-التقرير:

يجب قياس وتسجيل تركيز النترات للمياه الخام والمياه المعالجة مرة واحدة أسبوعياً، وتسجل بدفتر المراقبة اليومية، أما بالنسبة للعينات الخارجية فتدون بالتقرير الخاص بها.

٣-١٣-٩-مراقبة الجودة:

حضر عينة خالية (Blank) وعينتين قياسيتين على الأقل (فى نفس المدى المقاس للعينة) مع معاملتهم بنفس ظروف العينة والقياس.

الإجراء المقاس		الفوسفات	
إجراء رقم	٣-١٤	الطريقة	المعايرة
إصدار رقم	١	المرجع	الطرق القياسية لفحص المياه والمياه العادمة، الطبعة العشرون ، ١٩٩٨. SM- 4500-P D

٣-١٤-١-المجال:

يتواجد الفوسفور فى المياه والمخلفات السائلة على هيئة فوسفات. مركبات الفوسفات يمكن تقسيمها إلى مركبات عضوية أو غير عضوية، وهذه المركبات قد توجد فى صورة جزئيات أو بقايا نباتية وحيوانية أو داخل أجسام الكائنات الحية المائية. مركبات الفوسفات العضوية تنتج أما من المخلفات الآدمية وبقايا الأطعمة أو تنتج من الفوسفات الغير عضوي بعد تحويله عن طريق نشاط البكتيريا والكائنات الدقيقة الموجودة فى محطات معالجة مياه الصرف أو القنوات المائية.

مركبات الفوسفات الغير عضوية قد تكون فى صورة مركبات آحادية (الأورثوفوسفات) مثل:

Trisodium phosphate Na_3PO_4, Disodium phosphate Na_2HPO_4, Monosodium phosphate NaH_2PO_4 and Diammonium phosphate $(NH_4)HPO_4$.

أو مركبات عديدة الفسفورمثل:

Sodium hexameta phosphate $Na_3(PO_4)_6$, Sodium tripoly phosphate $Na_5P_3O_{10}$ and Tetrasodium pyrophosphate $Na_4P_2O_7$.

تحتوى طرق تحليل الفوسفور على خطوتين رئيسيتين الأولى يتم فيها تحويل الفوسفور بجميع صوره إلى الصوره الذائبة من orthophosphate يليها تقدير الأخير بالطرق الضوئية. كما يمكن فصل الصور المختلفة للفوسفور وتحليلها كل على حده. غالبا ما يمثل الاورثوفوسفات الموجود بالعينة ٩٥٪ من قيمة الفسفور الكلية.

طريقة كلوريد القصديروز احدى الطرق اللونية لتقدير الفوسفات، نظراً لدقتها التى قد تصل إلى اقل من ٠,٠٠٧ مجم/لتر كفسفور PO_4-P فهى تناسب عينات مياه الشرب: حيث يتفاعل الاورثوفوسفات orthophosphate الموجود بالعينة مع مولبيدات الامونيوم ammonium molybdate فى وسط حامضى لينتج مركب الفسفو مولبيدات Molybdophosphate complex :

$$PO_4^{3-} + 12(NH_4)_2MoO_4 + 24H^+ \rightarrow (NH_4)_3PO_4{\cdot}12MoO_3 + 21NH_4^+ + 12H_2O$$

Amm. Molybdate — Molybdophosphate complex

الفسفو مولبيدات الناتج لونه اصفر للتركيزات المرتفعة (<٣٠ مجم/لتر) وترتبط درجة لونه الأصفر مع تركيز الفوسفور بالعينة. ونظرا لعدم توفر تلك التركيزات بمياه الشرب يختزل الفسفو مولبيدات بإضافة كلوريد القصديروز لينتج مركب ازرق المولبيدات Molybdenum blue complex :

$$(NH_4)_3PO_4{\cdot}12MoO_3 + Sn^{2+} \rightarrow (\text{molybdenum blue}) + Sn^{4+}$$

ويتم قياس هذا اللون باستخدام جهاز قياس الطيف عند طول موجى ٦٩٠ نانومتر.

٣-١٤-٢-جمع وحفظ العينة:

فى حالة ما إذا كان المطلوب معرفة الصور المختلفة يجب الترشيح بعد تجميع العينة مباشرة وحفظها عند درجة حرارة ١٠°م، لا يجب استخدام الأحماض فى التثبيت عند تحليل الصور المختلفة للفوسفور. فى حالة تقدير الفوسفور الكلى تحفظ العينة بإضافة ١ مل حمض هيدروكلوريك لكل لتر أو التجميد بدون إضافة أي عوامل تثبيت. لا يجب حفظ العينة وخاصة فى حالة التركيزات القليلة فى عبوات بلاستيكية. يستخدم حمض هيدروكلوريك مخفف وساخن لتنظيف المستلزمات الزجاجية المستخدمة كما يجب عدم استخدام المنظفات التى تحتوى على الفوسفور.

٣-١٤-٣-الأجهزة والأدوات:

- سبكتروفوتوميتر يعمل عند طول موجى ٦٩٠ نانوميتر باستخدام خلية قياس ذات مسار ضوئى ١ سم.
- جهاز ترشيح و أوراق الترشيح.

٣-١٤-٤-الكواشف والمحاليل:

١- **دليل الفينول فيثالين:** يذاب ٠,٥ جم من الدليل فى ١٠٠ مل من الكحول الايثيلى ٥٠ ٪ (٥٢,٦ مل كحول ٩٥٪ ويكمل الحجم الى ١٠٠ مل بالماء المقطر الذي سبق غلية وتبريده)، ثم أضف قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم (٠,٠٢ ع) حتي بداية ظهور اللون الوردي الخفيف جدا.

٢- **المحلول الحمضى:** أضف ٣٠٠ مل من حمض الكبريتيك المركز الى ٦٠٠ مل ماء مقطر واتركه ليبرد ثم اضف ٤ مل حمض نيتريك مركز وأكمل الحجم الى لتر بالماء.

٣- **محلول موليبدات الأمونيوم:** أضف بحرص ٢٨٠ مل حمض كبريتيك مركز إلى ٤٠٠ مل ماء مقطر وأتركه ليبرد. أذب ٢٥ جم من $(NH_4)Mo_7O_{24}.4H_2O$ فى ١٧٥ مل ماء مقطر ثم أضفه إلى الحامض البارد وامزجه جيدا وأكمل الحجم لواحد لتر بالماء المقطر.

٤- **المحلول القياسي :** يوزن بدقة ٢١٩,٢ مجم من Anhydrous KH_2PO_4 ويذاب فى ١ لتر.
كل ١ مل = ٥٠ ميكروجرام فسفور PO_4^{3-}-P

٣-١٤-٥-خطوات التحليل:

أ- إعداد المنحنى القياسى :

حضر سلسلة من المحاليل القياسية لمعايرة الفوسفات تتضمن تركيز الفوسفات المتوقع قياسه فى المدى (من ٠,٠٥ إلى ١ مجم فوسفور) وتعامل كالعينات. يجب أن يمثل المنحنى من العينة الخالية وثلاث نقاط قياسية على الأقل. مثل الفوسفات مقابل الامتصاص بالرسم البيانى بالملليجرام/لتر. عند طول موجى ٦٩٠ نانومتر، ومسار ضوئى ١ سم أو أطول.

ب- إعداد العينة:

للعينة التى لا يزيد الفسفور بها عن ٢ مجم/لتر وخالية من اللون والعكارة. خذ من العينة ١٠٠ مل وأضف لها نقطة من دليل الفينول فيثالين (٠,٠٥ مل)، إذا تلونت العينة باللون الوردى أضف نقط من المحلول الحمضى حتى زوال اللون. مع ملاحظة انه إذا زاد احتياج العينة لأكثر من ٥ نقط محلول حمضى (٠,٢٥ مل) اعد التجربة بحجم عينة اقل من ١٠٠ مل مع إكمال الحجم لـ ١٠٠ مل بالماء المقطر بعد ضبط الوسط الهيدروجينى بالمحلول الحمضى.

ج- تكوين اللون والقياس الضوئى:

اضف مع التقليب ٤ مل محلول مولبيدات، ٠,٥ مل محلول كلوريد القصديروز. واتركه لمدة ١٠ ق لينضج اللون. مع ملاحظة ان معدل إظهار اللون وشدته تعتمد على درجة حرارة المحلول النهائى، حيث ان كل ارتفاع فى درجة حرارة المحلول ١°م يعادله زيادة فى درجة اللون ١٪، لذلك يجب المحافظة على إجراء الاختبار فى درجة حرارة متقاربة (±٢°م) لكل من العينات والمحاليل القياسية داخل المدى ٢٠- ٣٠°م.

بعد انتهاء مدة ١٠ ق من الإضافة وقبل ١٢ ق يتم قياس اللون عند طول موجى ٦٩٠ نانومتر.

٣-١٤-٦-التداخلات:

يجب تجنب ترشيح العينة لاحتمال وجود بعض أملاح فوسفات الكالسيوم الغير ذائبة والتى تذوب فى المرحلة اللاحقة من إعداد العينة عند ضبط الوسط الهيدروجينى بالحمض.
بعض العناصر تسبب تداخل ايجابي مع الفوسفور مثل السيليكا والزرنيخ عند درجة الحرارة المرتفعة كذلك ينتج تداخل سلبى فى حاله وجود الزرنيخ، الفلوريد، الكبريتيد، الحديدوز يعطى لون أزرق عند التركيزات الأكثر من ١٠٠مجم/ لتر.

٣-١٤-٧-الحسابات:

يقاس معامل النفاذ عند ٦٩٠ طول موجى ومن القراءة يتم حساب تركيز الفوسفور

$$\text{تركيز الفوسفور} = \frac{\text{القراءة من المنحنى البيانى بالمللى جرام} \times ١٠٠٠}{\text{حجم العينة}}$$

٣-١٤-٨-التقرير:

يجب قياس وتسجيل تركيز الفوسفات للمياه الخام والمياه المعالجة مرة واحدة أسبوعياً، وتسجل بدفتر المراقبة الأسبوعية، أما بالنسبة للعينات الخارجية فتدون بالتقرير الخاص بها.

٣-١٤-٩-مراقبة الجودة:

يمكن الرقابة علي النتائج بإجراء تحليل لعينة قياسية أو بتكرار تحليل عينة أخري.

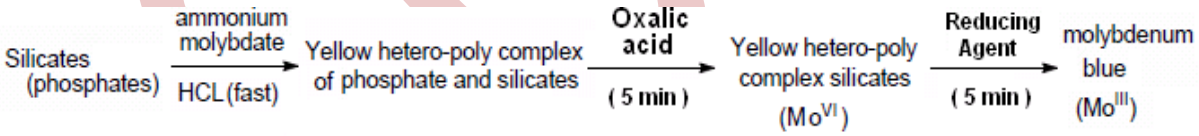
الإجراء المقاس		السليكات	
إجراء رقم	٣-١٥	الطريقة	المعايرة
إصدار رقم	١	المرجع	الطرق القياسية لفحص المياه والمياه العادمة، الطبعة العشرون ، ١٩٩٨. SM- 4500-SiO_2 C

٣-١٥-١-المجال:

تدخل السليكا إلى المياه الطبيعية كمواد معلقة أو غروية أو في شكل أيونات السليكا من خلال تآكل الصخور المحتوية علي السليكا، وتحتوي المياه الطبيعية علي السليكا في حدود من ١ إلى ٣٠مجم/لتر وهذه المستويات ليس لها آثار صحية معاكسة علي الإنسان ولا يوجد معيار لجودة المياه خاص بالسليكا ومع ذلك فوجود السليكا في المياه غير مرغوب فيه لكثير من الصناعات لتداخلها أو لتكون قشور السليكات داخل معدات مختلفة كالغلايات وخلافه.

وفي المياه العكرة وجد أن تركيز السليكا يتناسب عكسيا مع تركيز الدياتومات التى تمتص السليكا وبذلك ينخفض تركيز السليكا في المياه.

تستعمل طريقة الموليبدوسليكات لقياس السليكا باستخدام موليبدات الامونيوم عند وسط إيدروجينى حوالي ١,٢ ليتفاعل مع السيكيات بالإضافة إلى أي فوسفات موجودة بالعينة ليتكون حامض الموليبدوفوسفوريك وحامض الموليبدوسليكات، ويضاف حامض الاوكساليك لتحطيم حامض الموليبدوفوسفوريك ومنع تداخله ، ثم يضاف حمض سلفونيك امينو- نافثول كعامل مختزل ليتكون مركب الموليبدوم الأزرق وتتناسب شدة اللون الناتج مع تركيز السليكا.



٣-١٥-٢-جمع وحفظ العينة:

يجب أخذ العينات في حاويات بلاستيكية بحجم لا يقل عن ١٠٠مل ويمكن تخزينها عند ٤°م حتي ٢٨ يوم ولا يستخدم الحمض للحفظ.

٣-١٥-٣-الأجهزة والأدوات:

- سبكتروفوتوميتر يعمل عند طول موجى ٦٥٠ نانوميتر باستخدام خلية قياس ذات مسار ضوئى ١ سم.
- الأدوات والزجاجيات المناسبة لإجراء التحليل (كأنابيب نسلر، دوارق، ماصات،..) وتكون مغسولة بحامض الهيدروكلوريك المركز ومشطوفة بماء الصنبور ثم بالماء المقطر قبل الاستعمال.

٣-١٥-٤-الكواشف والمحاليل:

١- **بيكربونات صوديوم (مسحوق)**
٢- **حامض كبرتيك (١ ع):** يخفف ٢٨ مل من حامض الكبرتيك الملاكز إلي لتر واحد ماء مقطر بان يصب الحامض بحرص علي جدار كأس يحتوي علي ماء مقطر ثم يحول علي ماء مقطر ثم يحول إلي قارورة حجمية ويخفف إلى لتر واحد.
٣- **حامض الهيدروكلوريك(١:١):** يضاف إلي حجم معين من الماء المقطر حجما مساويا من حامض الهيدروكلوريك المركز.
٤- **كاشف موليبدات الأمونيوم:** يذاب ١٠ جم موليبدات أمونيوم $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ في ماء مقطر مع التقليب الهادئ والتدفئة ويخفف إلى ١٠٠مل ويرشح إذا لزم الأمر. يضبط الوسط الأيدروجينى فى حدود من ٧ - ٨ باستخدام هيدروكسيد صوديوم أو هيدروكسيد أمونيوم NH_4OH ويخزن في قارورة بولي ايثلين.
٥- **محول حامض أوكساليك:** يذاب ٧,٥ حجم حامض أوكساليك $H_2C_2O_4$-H_2O في ماء مقطر ويخفف إلي ١٠٠ مل
٦- **محلول السليكا الرصـيد:** يذاب ٤,٧٣ جم ميتا سليكات صوديوم $Na_2SiO_3.9H_2O$ في ماء مقطر ويخفف الي لتر واحد ويخزن في قارورة بوليثيلين (١ مل = ١ مجم SiO_2)
٧- **محلول السليكا القياسي:** يخفف ١٠,٠ مل من المحلول الرصيد الى لتر ويخزن في قارورة بوليثيلين (١ مل = ٠,٠١ مجم SiO_2)
٨- **المحلول المختزل :** أذب ٥٠٠ مجم من 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid ، ١جم من Na_2SO_3 فى ٥٠ مل ماء مقطر مع تدفئة خفيفة ان لزم ثم أضف هذا المحلول إلى محلول به ٣٠ جم من $NaHSO_3$ ذائبة فى ١٥٠ مل ماء مقطر ورشح فى عبوة بلاستيك (لإطالة فترة ثباته يحفظ فى الثلاجة بعيداً عن الضوء)- يتم التخلص من المحلول عندما يتغير لونه أو يتعكر.

٣-١٥-٥-خطوات التحليل:

أ- إعداد المنحنى القياسى :

حضر سلسلة من المحاليل القياسية لمعايرة السليكا تتضمن تركيز السليكا المتوقع قياسه فى المدى (٠,٨ – ٦,٠ مجم/لتر من السليكا- SiO_2). يجب أن يمثل المنحنى من العينة الخالية وثلاث نقاط قياسية على الأقل. مثل السليكا مقابل الامتصاص بالرسم البيانى بالملليجرام/لتر. عند طول موجى ٦٥٠ نانومتر، ومسار ضوئى ١ سم أو أطول.

ب- طريقة القياس:

(١)يضاف إلى ٥٠ مل من العينة علي التوالي وبسرعة ١ مل حامض هيدروكوريك ١:١ ثم ٢ مل من كاشف موليبدات الأمونيوم ثم يخلط جيدا وتترك لمدة من ٥ -١٠ دقائق.
(٢)يضاف ٢ مل حامض أوكساليك ويخلط جيدا.
(٣)بعد دقيقتين وقبل ١٥ دقيقة يضاف ٢ مل من المحلول المختزل ثم يمزج جيدا وتترك لمدة من ٥ دقائق ثم يقاس اللون ويقارن مع نتائج المنحنى القياسى.

٣-١٥-٦-التداخلات:

يجب جمع العينات في قوارير بلاستيكية بحجم لا يقل عن ١٠٠مل أما الأوعية الزجاجية فغير مرغوب فيها أنها يمكن أن تضيف سليكا للعينة ويجب أن تحلل العينة خلال ساعة واحدة من جمعها أو تخزينها في درجة حرارة ٤°م ولمدة لا تزيد عن ٢٨ يوما. ويجب ألا تضاف اية مواد حافظة كما يجب عدم تجمد العينة.

٣-١٥-٧-الحسابات:

من المنحنى القياسى الذى يوضح العلاقة بيت التركيز والامتصاص يمكن معرفة تركيز العينة بمدلول الامتصاص.

٣-١٥-٨-التقرير:

يجب قياس وتسجيل تركيز السليكا للمياه الخام والمياه المعالجة مرة واحدة أسبوعياً، وتسجل بدفتر المراقبة الأسبوعية، أما بالنسبة للعينات الخارجية فتدون بالتقرير الخاص بها.

٣-١٥-٩-مراقبة الجودة:

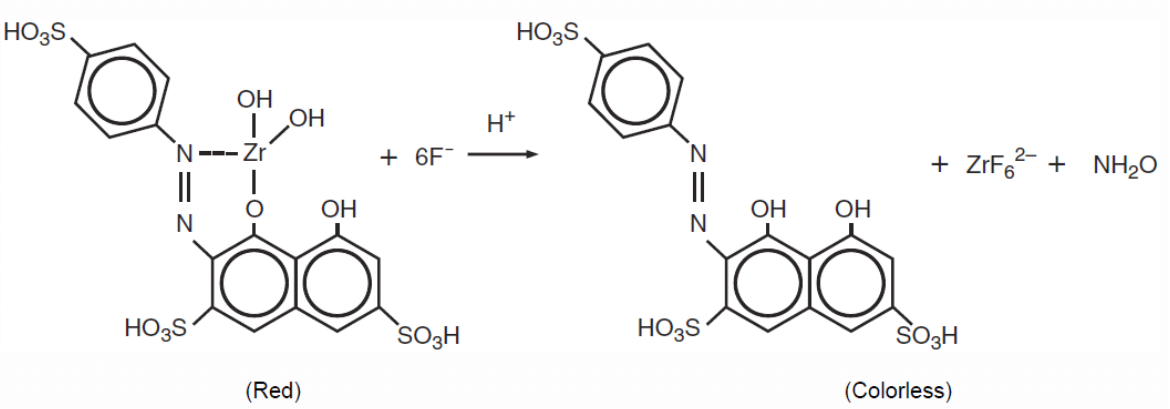
يمكن الرقابة علي النتائج بإجراء تحليل لعينة قياسية أو بتكرار تحليل عينة أخري.

الإجراء المقاس		الفلوريد	
إجراء رقم	١٦-٣	الطريقة	المعايرة
إصدار رقم	١	المرجع	الطرق القياسية لفحص المياه والمياه العادمة، الطبعة العشرون ، ١٩٩٨. SM- 4500-F⁻ D

٣-١٦-١-المجال:

الفلوريد متواجد بصورة طبيعية فى المياه وأحيانا يضاف بنسب محددة، تركيزات الفلوريد بمياه الشرب عادة لا تتجاوز ١ مجم/لتر، والفلور له فعالية واضحة فى اختزال الأضرار الصحية التى قد تصيب الأسنان. ولكن قد تسبب التركيزات العالية (> ٢مجم /لتر) تآكل الأسنان (dental fluorosis)

تستخدم طريقة SPADNS لقياس الفلوريد بمياه الشرب فى المدى من ٠ - ١,٤ مجم/لتر- فلور، هذه الطريقة تعتمد على تفاعل الفلوريد مع صبغة الزركونيوم حيث تفقد الصبغة جزء من لونها لتحولها الى مركب عديم اللون (ZrF62-) وكلما زاد الفلوريد قل تركيز اللون.



SPADN

(المعيار: ٠,٨ مجم/لتر SiO_2)

٣-١٦-٢-جمع وحفظ العينة:

يجب أخذ العينات في حاويات بلاستيكية بحجم لا يقل عن ١٠٠مل ، وزمن الحفظ يمتد إلى ٢٨ يوم، ولا تحتاج إلى أسلوب خاص للحفظ.

٣-١٦-٣-الأجهزة والأدوات:

- سبكتروفوتوميتر يعمل عند طول موجى ٥٧٠ نانوميتر باستخدام خلية قياس ذات مسار ضوئى ١ سم.
- الأدوات والزجاجيات المناسبة لإجراء التحليل (كأنابيب نسلر، دوارق، ماصات،..) وتكون مغسولة بحامض الهيدروكلوريك المركز ومشطوفة بماء الصنبور ثم بالماء المقطر قبل الاستعمال.

٣-١٦-٤-الكواشف والمحاليل:

١- **المحلول الرصيد**: أذب ٢٢١ مجم من فلوريد الصوديوم اللامائى فى الماء المقطر وأكمل الحجم لواحد لتر بالماء المقطر

٢- **المحلول القياسى:** خفف بالماء المقطر ١٠٠ مل من المحلول الرصيد إلى لتر
١ مل = ٠,٠١ مجم فلور

٣- **محلول SPADNS:** أذب ٩٥٨ مجم من مسحوق SPADNS فى ماء مقطر وأكمل الحجم إلى ٥٠٠ مل (ثابت لمدة عام إذا حفظ بعيدا عن ضوء الشمس المباشر)

٤- **محلول حمض الزركونيل:** أذب ١٣٣ مجم كلوريد الزركونيل $ZrOCl_2.8H_2O$ فى ٢٥ مل ماء ثم أضف ٣٥٠ مل من حمض الهيدروكلوريك المركز وأكمل الحجم الى ٥٠٠ مل بالماء المقطر.

٥- **محلول حمض الزركونيل- SPADNS :** أمزج بنسب حجمية متساوية كل من المحلول ٣، ٤ للحصول على محلول العمل. (ثابت لمدة عامين على الأقل)

٦- **المحلول المرجعى** : خفف ١٠ مل من محلول SPADNS بالماء إلى ١٠٠ مل ثم خفف أضف عليهم ١٠مل من حمض الهيدروكلوريك المخفف (٧ مل من حمض الهيدروكلوريك تخفف إلى ١٠ مل بالماء المقطر) وامزج المحلول جيداً ويستخدم هذا المحلول لتصفير الجهاز.
(ثابت لمدة عام ويحفظ بعيدا عن ضوء الشمس المباشر)

٧- **محلول أرزينيت الصوديوم:** أذب ٥ جم من $NaASO_2$ فى ماء وأكمل لواحد لتر. (المحلول سام- تجنب البلع)

٣-١٦-٥-خطوات التحليل:

أ- إعداد المنحنى القياسى :

حضر سلسلة من المحاليل القياسية لمعايرة الفلوريد تتضمن التركيزات المتوقع قياسها فى المدى (٠,٠٠ – ١,٤ مجم/لتر من الفلوريد-F^-). يجب أن يمثل المنحنى من العينة الخالية وثلاث نقاط قياسية على الأقل. لحجم ٥٠ مل عينة قياسية أضف ١٠ مل من محلول العمل (الزركونيل- SPADNS) وامزج جيداً. ثم صفر الجهاز باستخدام المحلول المرجعى reference وقيس قيم الامتصاص للمحاليل القياسية وارسم المنحنى البيانى على أساس تركيز الفلوريد بالملليجرام/لتر مقابل الامتصاص. عند طول موجى ٥٧٠ نانومتر، ومسار ضوئى ١ سم أو أطول.

ب- طريقة القياس:

(١) إذا كانت العينة بها كلور متبقى يزال بإضافة قطرة (٠,٠٥ مل) من محلول أرزينيت الصوديوم لكل ٠,١ مجم كلور، وامزج جيدا مع ملاحظة ان الزيادة منه تسبب تداخل فمثلا ١٣٠٠ مجم/لتر من ارزينيت الصوديوم تعطى خطأ فى النتيجة مقداره ٠,١ مجم لعينة بها ١٠ مجم فلوريد.

(٢) تُعد العينة فى نفس درجة حرارة المحاليل القياسية التى تم إعداد المنحنى القياسى بها.

(٣) لحجم ٥٠ مل عينة أضف ١٠ مل من محلول العمل (حمض الزركونيل- SPADNS) وامزج جيداً ثم اقرأ وسجل (absorbance) كما فعلت مع المحاليل القياسية عند طول موجى ٥٧٠ نانومتر، ومسار ضوئى ١ سم التركيز يحدد باستخدام المنحنى القياسى.

٣-١٦-٦-التداخلات:

القلوية (>٥٠٠٠ مجم/ل) والحديد ، والكبريتات والألومنيوم تؤثر بطريقة سلبية أما الكلور، الكلوريدات والفوسفات تؤثر بطريقة إيجابية وعلي الرغم من ذلك تقل التداخلات عند التركيزات الطبيعية للمياه ما عدا اللون والعكارة والكلور فيجب تخفيف أو تقطير العينات التي لها لون عال أو عكارة عالية (> ١٠ NTU) قبل التحليل وعند وجود الكلور يزال بإضافة أرزينات الصوديوم.

٣-١٦-٧-الحسابات:

من المنحنى القياسى الذى يوضح العلاقة بيت التركيز والامتصاص يمكن معرفة تركيز العينة بمدلول الامتصاص.

مجم فلوريد -F = مجم/لتر x مقلوب التخفيف

٣-١٦-٨-التقرير:

يجب قياس وتسجيل تركيز الفلوريدات للمياه الخام والمياه المعالجة مرة واحدة أسبوعياً، وتسجل بدفتر المراقبة الأسبوعية، أما بالنسبة للعينات الخارجية فتدون بالتقرير الخاص بها.

٣-١٦-٩-مراقبة الجودة:

يمكن الرقابة علي النتائج بإجراء تحليل لعينة قياسية أو بتكرار تحليل عينة أخري.