الصيدلاني مازن أحمد طلب إجازة في الصيدلة والكيمياء الصيدلية دبلوم في المراقبة الغذائية

دراسة تلوث المياه بالفوسفات في بعض مناطق القطر العربي السوري (دمشق _ درعا)

بحث علمي أعد لنيل درجة الماجستير في المراقبة الغذائية

بإشراف الأستاذ الدكتور محمد منير عطائي أستاذ الكيمياء التحليلية

جامعة دمشق _ كلية الصيدلة

Y . . V - Y . . 7

مقدمة

قال تعالى في كتابه العزيز (وجعلنا من الماء كل شيء حي) . وتدل هذه الآية الكريمة على أن الحياة مرتبطة بالماء و لاحياة بدون ماء.

تركزت الدر اسات المختلفة على موضوع تلوث المياه، لما له من انعكاسات خطيرة ومؤثرة على الكائنات الحية، وفي مقدمتها الإنسان.

لم يشكل تلوث الماء قديما تهديدا للكائنات الحية ، لأن الطبيعة كانت قادرة وحدها على لعب دور هام في تتقية المياه من التلوث .

أما اليوم فقد اختل هذا التوازن، وأصبحت قدرة الإنسان على تلويث المياه أكبر بكثير من قدرة الطبيعة على تتقيتها، بسبب ازدياد عدد السكان واستخدام مركبات كيميائية صناعية بكميات عشوائية ، مما أخل بهذا التوازن، وأصبحت نتائج هذا التلوث ملموسة بشكل واضح ، فليس خفيا عن الجميع أن مياه الأنهار والبحيرات والبحار أضحت مكانا لطرح النفايات الصناعية والبشرية، بما تحويه من مواد سامة تفتك بالعديد من أنواع الكائنات الحية ،والتي تؤثر بشكل مباشر أو غير مباشر على الإنسان ، لذلك كان من الواجب التركيز على دراسة أسباب هذا التلوث ، ومدى تأثيره على البيئة وبالتالي على الإنسان ،لإيجاد الحلول المناسبة للتخلص من أسباب هذا التلوث. وهذا ما ستساهم فيه هذه الدراسة عبر إلقاء الضوء على تلوث المياه بالفوسفات ،الذي سيؤخذ كمؤشر لملوثات أخرى أشد خطرا.

دراسة تلوث المياه في بعض مناطق القطر العربي السوري (دمشق- درعا)

مخطط البحث

القسم النظري:

- التلوث التلوث
- ♣ مقدمة عن تلوث المياه بالفوسفات.
- أملاح الفوسفات المحتمل وجودها في المياه.
 - دورة الفوسفات في التربة.
 - ❖ التأثيرات البيئية للفوسفات.
 - ❖ الأهمية البيولوجية للفوسفات.
 - ❖ مصادر التلوث.
 - طرق الاعتيان.
- ❖ الطرق التحليلية المستخدمة لمعايرة الفوسفات.

القسم العملي:

- * الاعتيان.
- اختيار الطريقة التحليلية التي سيتم اعتمادها.

- تطبيق الطريقة على العينات المجموعة وعرض النتائج.
 - ❖ مناقشة النتائج .
 - * الخلاصة و المقترحات

* التلوث pollution:

عند الحديث عن التلوث يتبادر للذهن: التلوث البيئي ،الذي يعرف بأنه ذلك التغير السلبي الذي يطرأ على أحد مكونات الوسط البيئي. وهذا التغير ناتج عن النشاط الإنساني الحيوي والصناعي وذلك بالمقارنة بالوضع البيئي الطبيعي الذي كان سائدا قبل تدخل الإنسان.

من أهم أنواع التلوث البيئي ،تلوث المياه ،الذي يعرف بالتغير في المواصفات الفيزيائية أو الكيميائية أو البيولوجية للماء .

الملوثات: 'هي كل مادة أو تغير تعرض حياة الإنسان للخطر أو تهدد سلامة المصدر المائي.

I مقدمة عن تلوث المياه بالفوسفات: ٢

الفوسفات من المركبات الضرورية لحياة معظم الكائنات وذلك ضمن تراكيز معينة، لكن إذا تجاوز تركيزها تلك الحدود الطبيعية ؛ فذلك يحولها من مركبات ضرورية إلى مركبات ضارة بالبيئة وبالتالي ضارة بالإنسان

في هذه الدراسة نسلط الضوء على تلوث المياه بالفوسفات لعدة أسباب ،أهمها انتشار هذا التلوث بشكل واسع في بعض مناطق القطر العربي السوري.

إن ارتفاع تركيز الفوسفات عن ٢٠,٠٣ملغ/ل، يؤدي إلى نمو كثيف للإشنيات والنباتات المائية (٣٠٤)، التي بدورها تستهلك الأوكسجين المنحل في الماء بشكل كبير مسببة موت الكائنات الحية الأخرى

الموجودة في الوسط المائي، ونتيجة تحللها يصبح الماء غير صالح للشرب لتغير الطعم والرائحة ولاحتوائه على مركبات جديدة تؤثر على صحة الإنسان.

Π^{-} أملاح الفوسفات المحتمل وجودها في المياه:

يتواجد الفوسفور بشكل عضوي أو معدني. وما يهمنا في المياه هو الشكل المعدني كونه الشكل المنحل من الفوسفور في الماء.

Sodium dihydrogen phosphate (NaH₂PO₄)

Disodium monohydrogen phosphate (Na₂ HPO₄)

Tri sodium phosphate (Na_3PO_4)

Metaphosphoric acid (HPO₃)_n

(n = 3, 4)

 H_3PO_3 , PO_3^{-3} وكسيد الفوسفور P_2O_3 ، شاردة الفوسفيت ،حمض الفوسفوري P_3PO_3 , PO_4^{-3} بالإضافة إلى الأورتو فوسفات P_2O_5 ، شاردة الفوسفات ،حمض الفوسفور P_3PO_4 ، شاردة الفوسفات P_3PO_4 ، ساردة الفوسفات P_3PO_4 . P_3PO_4 .

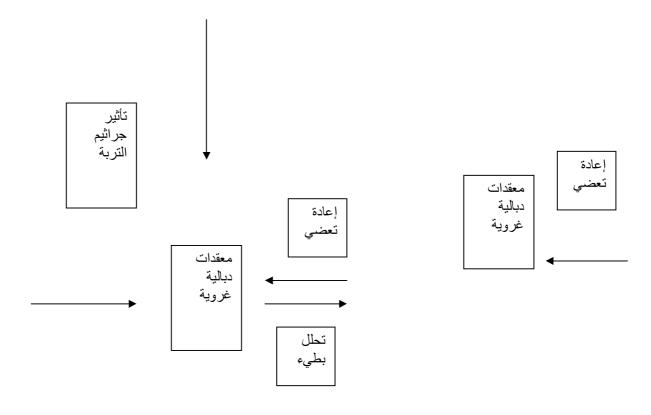
كما تتو اجد الفوسفات بشكل عضوى كالفوسفوليبدات و الفوسفوبروتينات.

يعود تواجد الفوسفات في المياه للاستخدام غير الرشيد للأسمدة الزراعية، بالإضافة للمنظفات المنزلية و الصرف الصحى ونواتج تحلل بقايا الحيوانات والنباتات وبقايا الطعام.

oxdots - دورة الأسمدة الفوسفاتية في التربة: $^{(10,11)}$

يتواجد الفوسفور في التربة بشكل عضوي في البقايا النباتية والحيوانية وفي خلايا الكائنات الدقيقة. ويشكل حوالي 0.1-0.0% من الفوسفور الكلي في التربة ،تهاجم الكائنات الحية الدقيقة المركبات العضوية الحاوية على فوسفور وتحوله إلى الحالة المعدنية أي إلى مركبات غير عضوية ويعتمد شكل الفوسفور (عضوي ، معدني) على درجة حموضة التربة ال (pH). فعندما ترتفع حموضة التربة ال (pH) من 0.0-0.0 يتحول (pH) إلى (pH) . والشكل رقم (pH) يوضح العلاقة بين جراثيم التربة والفوسفات و عملية تثبيت الآزوت الجوي . تمعدن سريع

بقايا عضوية			NH ₃
		·ĭ	No ₃ H
	<u> و</u> ت جو ي	יכ	Co ₂ -2
		٥	Po ₄ -3



الشكل رقم (٢) يوضح العلاقة بين جراثيم التربة والفوسفات

يلعب الماء دور الوسيط الأساس في دورة الفوسفات في الطبيعة حيث يماه خماسي أوكسيد الفوسفور P_2O_5 تبعا لدرجة الحرارة مع كميات مختلفة من الماء لتشكيل ميتا ،بيرو ،وأورتو حمض الفوسفور:(70,17,10,10,10)

$$P_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2HPO_3$$
 (ميتا حمض الفوسفور)

$$P_{2}O_{5} + 2 H_{2}O$$
 \longrightarrow $H_{4}P_{2}O_{7}$ (بيرو حمض الفوسفور)

 $P_{2}O_{5} + 3H_{2}O$ \longrightarrow $2H_{3}PO_{4}$ (أورتو حمض الفوسفور)

ينحل خماسي أوكسيد الفوسفور في الماء البارد لينتج ميتا حمض الفوسفور الذي يعبر عنه x=3,4,5,6,... حيث $(HPO_3)_x$

عندما يتبخر محلول ميتا حمض الفوسفور، يتبقى هذا الحمض على شكل كتلة زيتية سهلة الانحلال في الماء .

يتصف هذا الحمض بكونه شديد السمية وتستعمل أملاحه لإزالة قساوة الماء .

عندما يغلى محلول ميتا حمض الفوسفور تتحد معه جزيئات الماء معطية أورتو حمض الفوسفور H_3PO_4 الكثير الانحلال في الماء، وهو ليس ساما :

$$(HPO_3)_x + xH_2O \longrightarrow x H_3PO_4$$

عندما يسخن الحمض الأخير حتى ٢١٥° يفقد كل جزيئين منه جزيئا واحدا من الماء ويتشكل بيرو حمض الفوسفور الذي يتصف بقوامه الزيتي وانحلاله في الماء .

$$2 H_3PO_4 \longrightarrow H_4P_2O_7 + H_2O$$

IV التأثيرات البيئية للفوسفات:IV

تتكون شاردة الفوسفات من عنصري الفوسفور والأوكسجين ، حيث تتواجد بعدة أشكال شاردية والشكل الأكثر مصادفة هو الأورتوفوسفات .

تساعد إضافة الأسمدة الفوسفورية للتربة على تثبيت الأزوت الجوي في التربة بفعل نوعين من الجراثيم، وهما Pseudomonas, Bacilus, Enterobacter و r¹.cyanobacteria يتأثر الفوسفور وعدد كبير من العناصر الغذائية الصغرى بارتفاع درجة حموضة التربة الله الله الله الله الله المنفنيز إلى أكاسيد عن طريق الترسيب، الله الله عدم توفرها بالنسبة للنباتات مما يؤثر سلباعلى الإنتاج الزراعي . ٢٢

يعتبر الفوسفور من العناصر المهمة لنمو وتغذية النباتات في جميع مراحله، وهو يعتبر العنصر الثاني بعد الآزوت من حيث الأهمية، ٢٣ تتم إضافة الفوسفور إلى التربة على شكل أسمدة فوسفاتية غير عضوية مثل السوبر فوسفات و السوبر فوسفات الثلاثية.

تتواجد الفوسفات في أغلبية الأراضي الزراعية في العالم بشكلين عضوي وغير عضوي، وتوجد حوالي ٩٥ %من هذه الفوسفات على شكل غير قابل للامتصاص بواسطة النبات.

يعود ذلك لتحول الفوسفات إلى شكل غير منحل وغير مفيد للنبات.

يتم هذا التحول نتيجة اتحاد الفوسفات مع الكالسيوم معطياً فوسفات الكالسيوم الأحادي و الثلاثي. أو نتيجة اتحاد الفوسفات مع عنصري الحديد والألمنيوم معطياً فوسفات الحديد و الألمنيوم في التربة الحمضية. ٢٥

تعيش في معظم الأراضي الزراعية كائنات حيه دقيقة نافعة من جراثيم و فطريات ،التي تعرف بالكائنات الحية الدقيقة المحللة للفوسفور.

حيث تلعب هذه الكائنات الحية دوراً مهماً في تحويل الفوسفور غير المنحل إلى شكل منحل مما يؤدي إلى زيادة توفر الفوسفور المنحل في التربة.

تقرز هذه الكائنات الحية كميات كبيرة من الأحماض العضوية صغيرة الوزن الجزئي مثل (حمض الحماض ، حمض النمل ،حمض الغلوكونيك ،حمض الكهرباء ،حمض الليمون)، مما يؤثر على درجة حموضة التربة ال (pH) مسببة زيادة في تركيز الفوسفور المنحل عن طريق نزع الفوسفور من أملاحه نتيجة تفاعلات الاستبدال.

لا تعد الفوسفات من السموم ،لكنها سبب رئيس في فرط النمو ، حيث تلعب الفوسفات دورا كبيرا في تكاثر العوالق النباتية Phytoplankton و العوالق الحيوانية Zooplankton كما أنها تحرض على تثبيت آزوت الهواء من قبل الجراثيم.

هنالك أنواع من الجراثيم تسمى Cyanobacteria تقوم بتثبيت آزوت الهواء وإدخاله في دورة التغذية. ٢٧

تؤدي زيادة الفوسفات إلى اضطرابات في التوازن البيئي في مياه البحيرات ، وتبدأ الاضطرابات بالتكاثر النباتي الذي ينتج عنه سيطرة الطحالب الزرقاء التي تقوم بتثبيت الآزوت وتتدهور نوعية المياه، لوجود المواد الطافية والمعلقة وظهور الرائحة واللون ، ينعكس ذلك على حياة الأسماك ويضر بها .

إن النشاط التنفسي للإشنيات يؤدي بدوره إلى نقص الأوكسجين، الذي يعد مسؤو لا عن قتل الأحياء المائية كما أن الطحالب الزرقاء لا يتم استهلاكها من قبل العوالق الحيوانية Zooplankton ، مما

ينتج عنه اضطراب في الدورة الغذائية لصالح التفكك الجرثومي ، ^{7 *} تستهلك هذه الأخيرة الأوكسجين الموجود في أعماق البحيرة ويترافق ذلك بحموضة خفيفة، مما يؤدي إلى تحرير المواد المحجوزة في الطبقات الراسبة (مواد عضوية – حديد -منغنيز).

كما تتنج الجراثيم التي تتمو بغياب الأوكسجين كمية من المركبات مثل الكباريت – النشادر والميتان ، ٢٩ أي أنه عندما تصبح كمية الفوسفات ذات المصدر الخارجي كبيرة وزائدة عن الحد الطبيعي، يظهر توازن جديد ، فالآزوت الضروري لنمو العوالق النباتية يصبح غير كاف، وال Cyanobacteria القادرة على تثبيت الآزوت تتمو وتتكاثر على حساب العوالق النباتية Phytoplankton وتحل محلها .

لا تستهلك العوالق الحيوانية الطحالب الزرقاء مما يسبب اختفاءها هي والأسماك ، " مما ينتج عنه ارتفاع في كمية المواد العضوية، وبالتالي تتكاثر الجراثيم التي تستهلك الأوكسجين الموجود في قاع البحيرة، " إضافة إلى تحرر مواد مختلفة من الترسبات الموجودة في البحيرة ومن تلك المواد الفوسفور الذي يعد ذو مصدر داخلي . وبهذا يصبح الأمر مستقلا ذاتيا ولا يتعلق بالفوسفور ذي المصدر الخارجي ، أي أن مياه البحيرة لا تعود إلى حالتها الأولى بشكل تلقائي بعد حذف المصدر الخارجي للفوسفور بل أن الأمر يحتاج إلى تدخل مكلف من قبل الإنسان للرجوع إلى الحالة الطبيعية . "

 \mathbf{V} الأهمية البيولوجية للفوسفات : \mathbf{V}

يعتبر الفوسفور من العناصر المهمة في العمليات الحيوية في الكائنات الحية .

يتركز ٨٥ % منها في العظام والأسنان، كما يوجد الفوسفور أيضاً في المصل بنسبة ١٠,٣-٨،٥ ملغ/دل ، وإن عدم توازن العناصر الغذائية في الجسم ومنها الفوسفور يسبب أمراض عديدة للإنسان.

من أهم وظائف الفوسفور: ٣٧

يعد الفوسفور عنصراً أساساً لبناء العظام والأسنان على شكل فوسفات الكالسيوم (١,٥ كغ من وزن الجسم)، ويدخل الفوسفور في:

آ . تكوين الأحماض النووية DNA _ RNA

ب. تكوين جزيئات الطاقة ATP (أدينوزين ثلاثي الفوسفات)، الذي يساعد في تخزين الطاقة وتحريريها حسب حاجة الجسم.

ج. تنظيم التوازن الحمضي القلوي في الجسم.

د. تركيب جميع خلايا الجسم (الفوسفات العضوية).

كما يساعد الفوسفور في بناء جدران الخلايا وتكوين الأنسجة التي يتألف منها القلب والدماغ والعضلات والكلى، ولا بد منه لتفكيك الكربوهيدرات والبروتينات والدهون وتحرير الطاقة منها، وهو ضروري أيضاً لتعديل مستوى الحموضة في الدم، و يعتبر الفوسفور عنصراً أساسياً هاماً في تركيب بلازما الدم، كما أنه يساعد على تقوية الذاكرة وتتشيط الأعصاب.

: Pollution Resources مصادر التلوث -VI

١ - الأسمدة الفوسفاتية:

تعد الأسمدة الفوسفاتية من المضافات الأساسية في المحاصيل الزراعية، وإن ما يحتاجه النبات من الفوسفات أقل مما يحتاجه من المركبات الآزوتية.

أظهرت دراسة لكلية الزراعة والمصادر الطبيعية التابعة لجامعة Nebraska- Lincoln عام 70 النباتات تحوي على مركبات آزوتية أكثر بعشرة مرات مما تحويه من مركبات فوسفاتية، ورغم ذلك كان المزارعون يستخدمون كميات كبيرة من الأسمدة الفوسفاتية الحاوية بشكل رئيس على خامس أوكسيد الفوسفور P_2O_5 ، التي لا يستفيد النبات إلا من جزء بسيط منها والباقي يذهب مع الماء إلى أعماق التربة.

يحضر السماد الفوسفاتي بمعاملة صخور الفوسفات بحمض الكبريت المركز، وتسمى هذه الطريقة بالطريقة الرطبة، وينتج بها خامس أوكسيد الفوسفور P_2O_5 بنسبة 00. الذي يمكن أن يتفاعل مع النشادر ليشكل فوسفات الأمونيوم الجافة.

تحوي البولي فوسفات الحمضية خامس أوكسيد الفوسفور P_2O_5 بنسبة P_2O_5 .

 $^{\text{mv}}$.(P2O₅) و خامس أو كسيد الفوسفور

 $Ca_5(F,cl)(PO_4)_3$ المستخدمة في صناعة الأسمدة الفوسفاتية ،صخور الأباتيت 1 . 1 التي تعطي بمعاملتها بحمض الكبريت الكثيف، السوبرفوسفات (فوسفات أحادي الكالسيوم) 1 . وهو مركب سهل الذوبان في الماء، مما يجعل الفوسفور قابلا للامتصاص من قبل النباتات. كما تستخدم صخور الأباتيت كمصدر لصناعة الفوسفور و حمض الفوسفور 1 . 1

يتم اصطناع حمض الفوسفور H₃PO₄ حسب الفاعل التالى: ' أ

 $Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$

٢ - المنظفات الحاوية على المركبات الفوسفاتية:

يعتبر تلوث الماء بالمنظفات المنزلية من أهم المشكلات التي تواجه الإنسان في عصرنا الحديث، والسبب في ذلك يعود لتضخم عدد السكان، ' أن مما يسبب استخداما مفرطا للمنظفات المنزلية ،التي تطرح في النهاية في مياه الصرف الصحي.

هنالك نوعان للمنظفات المنزلية ،نوع سهل التخلص منه ويدعى المنظفات اليسرة، وهي لا تمثل خطرا على البيئة، لأن أثرها الضار يختفي ويزول بعد مدة وجيزة من تحولها وتفككها إلى مركبات أخرى الإضرر منها.

هنالك المنظفات العسرة ، وهي ثابتة نقاوم التحلل والتفكك تحت الظروف الطبيعية المعتادة ويبقى أثرها طويلا و تسبب الكثير من الضرر للبيئة، خصوصا تلك الحاوية على الفوسفور حيث تخل بالتوازن البيئي، وبالنتيجة تقتل ما بهذه المياه من كائنات حية دقيقة وأسماك. ٢٦

أشارت إحدى الإحصائيات التي أجريت في الولايات المتحدة الأمريكية عام ١٩٩٧ ، إلى أن نسبة المنظفات التي تقدم كميات كبيرة من الفوسفات ثلاثية الصوديوم، نقارب ٢,٤ مليون طن في السنة. ويتفكك المركب الأخير في الماء إلى أورتو فوسفات مما يزيد من تركيز الفوسفات في مياه الصرف الصحى.

- 27-C.S.Reynolds,in Plankton Ecology,ed.U.Sommer,Broke Spring,Madison,1989,p.9.
- 28-C.S.Reynolds, Freshwater Biol, 1996, in press.
- 29-M.Scheffer, S.H.Hosper, M.L.Meijer, B.Moss and E.Jepperson, Trends Ecol. Evolution, 1993, 8, 275.
- 30-H.Sas,Lake Restoration by Reduction of Nutrient Velag Richarz,Skt Augustin,1989,489.
- 31-G.L.Phillips and
 - R.Jachson, Verh.Int. Verien. Theor. Angew. Limnol, 1996, in press.
- 32-A.D.Marble,Guide to Wetland Function and Design,A.D.Marble&CO ,Rosemount,PA,1990,p.126.
- 33-George Donald, Introduction to Chemistry and Economics of Phosphoric Acid Production ,1980.
- 34-NN Greenwood, A. Earnshaw. Chemistry of the Elements. Oxford: Pergmon Press, 1984.
- 35-Wilson-Gisvold-Doerge, Textbook of organic medicinal and pharmasutical chemistry, 5. Edition. Pheladelphia, 1982.
- 36- Rosenmund- Vogt, Grundzuge, medicinal and pharmasutical chemistry, 1986.
- 37-Philhp Matthews ,Advanced Chemistry 2, Cambridge University Press 2000.
- 38- E.J.Penas and D.H. Sander, Using Phosphorus Fertilizers Effectively University of Nebraska-Lincoln Agricaltural and Natural Resources 1993.
- 39- Chambmers, A.K. Holiday, Modern Inorganic Chemistry, 1996.
- 40-W Stumm, JJ Morgan. Aquatic Chemistry. 3rd

ed.NewYork:Wiley,1996.

41-Royston, M. "Pollution Prevention Poys", Pergam on .1979.

42-D.M.Harper, Eutrophication of Freshwaters, Chapman and Hall, London, 1992, ch. 8, p. 251.

٤٣ _

د. فؤاد الصالح ، التلوث البيئي أسبابه أخطاره ... مكافحته

1997

44-Mathias Liess and Ralf Schulz ,Sampling Methods in Surface Waters,Technical University,Braunschweig,Germany,2000.
45-EL Berg, eds.Handbook for Sampling and Sample Preservation of Water and Wastewater(Report PB 83-124503).Springfield,VA:U.S.National Technical Information Service,1982.

46-B Kratochvil,D Wallaace,JK Taylor.Samplnig for chemical analysis .Anal Chem 56:113R-129R,1984.

47-iso.Water quality-sampling-part1:Guidance on the design of sampling programs.ISO 5667/1 1980.

48-lh keith. Compilation of EPA'S SAMPLING AND Analysis Methods.Boca Raton,FL:CRC Press,1996.

49-Standing Committee of Analysis .General Principles of Sampling and Accuracy of the Results.London:H.M.S.O,1980.

50-Leo M.L.Nollet, Water Analysis ,Hogeschool Gent ,Ghent,Belgium,2000.

51-VE McKelvey. Abundance and distribution of phosphorus in the Lithosphere.In:EJ Griffith, a Beeton,JM Spencer,DT Mitchell,eds.Ennironmental Phosphorus Handbook.NewYork:Wiley-Interscience,1973,p718

52-ID McKelvie, D Peat, PJ Wordfold. Techniques for the speciation

- quantification of phosphorus in natural waters. Anal Proc and 32:437-445,1995.
- 53-DE Armstrong. Analysis of phosphorus compounds in natural waters. In: M Halmann, ed. Analytical Chemistry of phosphorus Compounds . NewYork: Wiley-Interscieence, 1972, pp 744-769.
- 54-O Broberg, G Persson. Particulate and dissolved phosphorus forms in freshwater: composition and analysis. Hydrobiologia 170:61-90,1988.
- 55-RA Kimerle, W Rorie. Low-level phosphorus detection methods. In: EJ Griffith, AM Beeton, JM Spencer, DT Mitchell, eds. Environments Phosphorus Handbook. New York: Wiley, 1973, pp367-379.
- 56-O Broberg,K Pettersson.Analytical determination of ortophosphate in water.Hydrobiologia 170:45-59,198
- 57-APHA-AWWA-WEF.Standard Methods for the Examination of water and wastewater.18th ed.Washington,DC:American Public Health
 Association,1992.

58-Jamie Bartram and Richard Balance, Water Quality Monitoring - A

Practical Guide to the Design and Implementation of Freshwat Quality Studies and Monitoring Programme

© 1996.

59- Joan E. Sheldon and Dr. William J. Wiebe Nutrient Analysis Methods Manual for Humic- containing Estuarine Waters Revision date: June 7, 1997.

60-Ruilin.Jun,Jianyan.Sample Preservation for Quality Control In The Determination of phosphate in water. Lihuna Jianyan Huaxne Fence,Vol 25,No 2,pp.127,1989.

62- Validation of Compendial Methods, USP,2005.
David Harvey ,Modern Analytical Chemistry ,Depae University

61-