

## المحاضرة الاولى

### مقدمة

#### تعريف التلوث :-

يعرف التلوث على انه دخول عناصر غريبة الى نظام بيئي معين سواء كانت كيميائية او فيزيائية او حيوية بحيث تؤدي الى الحاق الضرر بالإنسان او أي نوع من أنواع الكائنات الحية الموجودة فيه او الى اختلال التوازن في واحد من عناصر ذلك النظام او اكثر.

#### مادة مسببة للتلوث **Pollutant**

هي مادة موجودة في الطبيعة بنسبة اعلى من الحد الطبيعي نتيجة الأنشطة الإنسانية ذات الصلة الوثيقة والتأثير القوي على البيئة والذي يظهر بشكل واضح على الانسان والكائنات الأخرى التي تعيش في تلك البيئة. ومن امثلة هذه المواد الرصاص Pb والزرنيخ والزنبق Hg وغيرها من المركبات.

#### مادة ملوثة **Contaminant**

وهي مادة لا توجد في الطبيعة ولكن تدخل الى البيئة نتيجة لنشاط الانسان، ويمكن تصنيف المادة الملوثة **Contaminant** كمادة **Pollutant** عند زيادة تأثيرها بشكل واضح وكبير. مثال عليه غاز الكلور الذي عند تسربه من الحاويات الخاصة به يؤدي الى حالات التسمم وهذا الغاز لا يوجد بشكل طبيعي في البيئة.

❖ يمكن ان يصنف التلوث استنادا على مجموعة أسس كالتالي:

#### ١- حسب النظام البيئي:

أ- تلوث الهواء

ب- تلوث المياه

ت- تلوث التربة

#### ٢- حسب المصدر:

أ- التلوث البشري او الصناعي

## ب- التلوث الطبيعي

## ٣- حسب نوع المؤثر المسبب للتلوث:

- أ- التلوث الحيوي
- ب- التلوث الحراري
- ت- التلوث الحضري (المرتبط بالمدن)
- ث- التلوث الإشعاعي
- ج- التلوث الكيميائي

## التلوث الكيميائي

تمثل الملوثات الكيميائية مجموعة واسعة من المواد التي تكون أكثر انتشاراً في البيئة وتشمل قائمة كبيرة من المواد الطبيعية المنشأ (كالنفط ومشتقاته والسموم الطبيعية (السموم الفطرية) والزيوت والشحوم وغيرها)، وقائمة أكبر وأكثر تعقيداً من المواد المصنعة (كالمبيدات والأسمدة الزراعية والفضلات الصناعية وغيرها).

## يقسم التلوث الكيميائي إلى قسمين :

- أ- التلوث اللاعضوي: كالتلوث بالأملاح اللاعضوية والمعادن الثقيلة.
  - ب- التلوث العضوي: وهو التلوث الناتج من طرح الملوثات العضوية بكميات وتراكيز تصبح عندها ضارة على مكونات النظام البيئي.
- الملوثات العضوية:** يقصد بها مواد كيميائية تحتوي في تركيبها على الكربون والهيدروجين تكون موجودة في البيئة بشكل طبيعي أو تدخل لها نتيجة الأنشطة البشرية المختلفة تعمل على أحداث خلل أو ضرر في النظام البيئي أو أحد مكوناته عندما تصل تراكيزها إلى حد معين يفوق الحد المسموح به.

المواد العضوية **Organic matters** في البيئة المائية

للتعرف على المواد العضوية في البيئة المائية لابد من معرفة مصدرها وخواصها وأهميتها للأحياء المائية وتركيبها الكيميائي.

أهم مصادر المواد العضوية في البيئة المائية هي:

- ١- ما تطرحه الاحياء المائية او تفرزه كعض الاحماض العضوية والسكريات البسيطة المتعددة كذلك البيبتيدات والفيتامينات التي تطرح من قبل الطحالب وبقية الاحياء المجهرية.
- ٢- المواد العضوية الناتجة من تحلل الكائنات الحية الميتة.
- ٣- نتيجة للتلوث الذي يحدث للمسطحات المائية من خلال أنشطة الانسان المختلفة.
- ٤- فضلات الطيور حيث تهجر اسراب كبيرة من الطيور عابرة مسطحات مائية متعددة وخلالها تطرح فضلاتها في تلك المسطحات.

### التركيب الكيماوي:

تعود معظم المواد العضوية المتواجدة في المسطحات المائية الطبيعية الى المجاميع الرئيسية التالية:

١- الكربوهيدرات كالسكريات الأحادية والمتعددة.

٢- البروتينات ومشتقاتها كالحوامض الامينية والبيبتيدات.

٣- الزيوت والشحوم.

٤- احماض الهيومك Humic acids

٥- الفينولات

٦- الهيدروكربونات

### الأهمية البيئية للمواد العضوية في البيئة المائية:-

- ١- تعد المواد العضوية من المواد الغذائية للأحياء المائية عدا النباتات التي تقوم بصنع موادها العضوية ذاتياً Autotrophs من خلال ما تقوم به من عملية التركيب الضوئي.
- ٢- تعمل قسماً من المواد العضوية كمركبات كلابية Chelating agents
- ٣- توجد المواد العضوية في الماء بشكل ذائب وبشكل بقايا عالقة فيه حيث تعمل نتيجة لتفككها على استهلاك الاوكسجين المذاب في الماء مما يؤثر على تنفس الأسماك والاحياء المائية الأخرى وان نقصان الاوكسجين واختفائه في الماء يهيئ الظروف لعمليات التحلل اللاهوائي anaerobic oxidation والذي ينتج عنه خصائص غير مفضلة للماء وانبعثت غازات سامة ذات رائحة كريهة وهذا يؤدي الى تلوث الماء والهواء معاً.

٤- ان وجود تراكيز عالية من المواد العضوية في البيئة المائية تعمل على تغير بعض الخصائص الفيزيائية للمياه كاللون والطعم والرائحة كما تعمل على تقليل شفافية المياه مما يقلل من اختراق الضوء في عمود الماء والذي تستخدمه الكائنات المنتجة في عملية البناء الضوئي.

### التنقية الذاتية للأنظمة المائية Self purification

وهي عملية مركبة تتضمن في اغلب الأحيان عمليات فيزيائية وكيميائية وحيوية تعمل بشكل آني، ولولا هذه العملية لأصبحت معظم الموارد المائية ملوثة بالمواد العضوية وانعدم الاوكسجين المذاب وتفندت الحياة فيها. يتم بهذه العملية تحلل جزئي او كلي للمواد العضوية بواسطة الاحياء كالبكتريا والفطريات وبعض المركبات الكيميائية المؤكسدة والذي سينتج عنه مواد غير عضوية تساعد على تغذية ونمو النباتات والكائنات المنتجة الأخرى والتي بدورها تطرح الاوكسجين كنتاج لعملية التركيب الضوئي فتؤدي الى استعادته كلياً او جزئياً في الماء.

**تختلف الموارد المائية في قدرتها على التنقية الذاتية وهذا يعتمد على مجموعة عوامل:-**

- ١- غزارة التيارات المائية وعملية التخفيف: تسبب التيارات المائية الصغيرة الى ترسب المواد العضوية من المياه وتحللها مما يؤدي الى استهلاك DO وانخفاضه.
- ٢- درجة الحرارة: يزداد تركيز DO بالمياه الباردة مقارنة بالمياه الدافئة. كما تعمل زيادة درجة حرارة المياه الى زيادة نشاط الاحياء المجهرية المكسرة للمواد العضوية مما يؤدي الى زيادة في استهلاك DO.
- ٣- ضوء الشمس: تنتج الغابات والطحالب الأوكسجين خلال عملية التركيب الضوئي لذا يساعد الاشعاع الشمسي على إتمام هذه العملية في التنقية الذاتية للأنهار.
- ٤- معدل سرعة الاكسدة: يحدث استهلاك الاوكسجين خلال عمليات اكسدة المواد العضوية ويعتمد هذا الاستهلاك على التركيب الكيميائي للمادة العضوية.

## المحاضرة الثانية

## قياس المواد العضوية

تقسم الطرق المستخدمة في تحليل وقياس الملوثات العضوية في المياه الطبيعية ومياه الفضلات الى نوعين اساسيين، النوع الأول هو قياس المواد او الملوثات العضوية بشكل كامل او جزئي دون التمييز بين مركب عضوي واخر. مثال على هذا النوع من القياسات او الطرق التحليلية هو المتطلب الحيوي للاوكسجين Biological oxygen demand (BOD) وهو قياس خاص بالملوثات العضوية القابلة للتكسير الحيوي فقط. كما تعد طرق المتطلب الكيماوي للاوكسجين Total organic Chemical oxygen demand (COD) وقياس الكربون العضوي الكلي (TOC) carbon من الطرق المستخدمة بكثرة في قياس كمية المواد العضوية بشكل تام (هذه الطرق الثلاث تعتمد في قياس المواد العضوية على اكسدها بطرق مختلفة وتشمل الاكسدة المواد الكربوهيدراتية والدهون والبروتينات وقد يدخل في التفاعل بعض العناصر كالنتروجين والكبريت وغيرها.

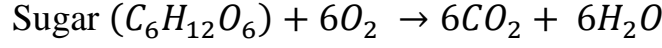
النوع الثاني من التحاليل التي تستخدم في تقدير المواد العضوية تكون اكثر خصوصية من الطرق الاولى حيث تاخذ بنظر الاعتبار قياس تركيز كل عنصر او مركب عضوي على حدة بطريقة تحليلية خاصة بذلك المركب وكمثال على هذا النوع من التحاليل والقياسات طريقة قياس المبيدات الحشرية مثلا DDT والالدرين او كطرق قياس الفينولات وغيرها.

## المتطلب الكيموحيوي للاوكسجين BOD :-

هو فحص تجريبي لتحديد كمية الاوكسجين المستهلك في اكسدة المواد القابلة للتكسير الحيوي Biodegradable matters خلال فترة حضان خاصة ودرجة حرارة خاصة. فاذا كانت عملية التكسير الحيوي تشمل المركبات العضوية كالكسريات والدهون والبروتينات تسمى هذه العملية Carbonaceous demand اما اذا كانت عملية الاكسدة تشمل مركبات لا عضوية مثل الكبريتيد sulfide والامونيا NH<sub>3</sub> Ammonia تسمى هذه العملية Nitrogenous demand.

**Carbonaceous BOD (CBOD):**

هو قياس كمية الاوكسجين المستهلك من قبل الاحياء المجهرية لأكسدة المواد العضوية القابلة للتحلل الحيوي وتحويلها الى  $CO_2$  ومركبات مختزل أخرى.



معدل اكسدة المواد العضوية يختلف من مادة الى أخرى. هناك مواد أخرى قابلة للتحلل الكلي والسريع مثل سكر الكلوكوز. وهناك مواد يكون تحللها جزئي وبطيء مثل مادة السليلوز . Cellulose

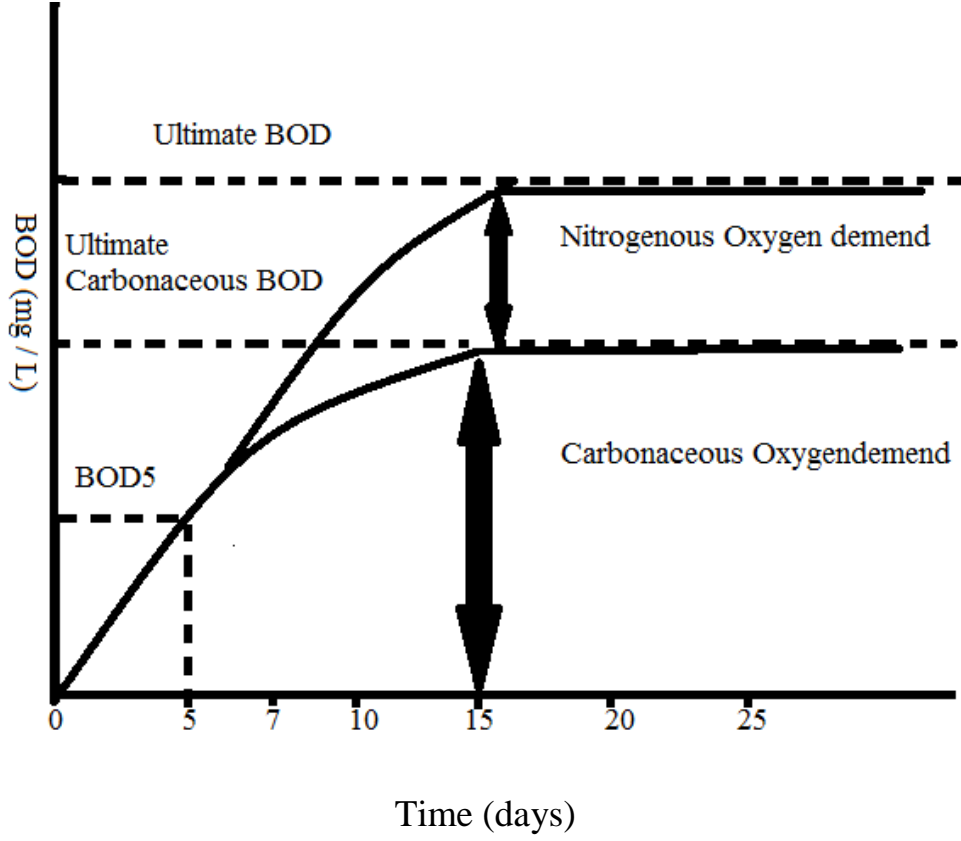
**Nitrogenous BOD (NBOD):**

هو قياس لكمية الاوكسجين المستهلك من قبل الاحياء المجهرية لاكسدة المركبات والمواد النيتروجينية ( اساساً  $NH_3$  ) وتحويلها الى نتريت ثم الى نترات .



هناك صنفين من الاحياء المجهرية التي تكون مسؤولة عن عملية اكسدة النتروجين ( $NH_3$ ) وهذه البكتريا Nitrifiers مرتبطة عادة بالمواد الصلبة العالقة لذا يكون تواجدها في المياه قليل. NBOD لا يمكن ان تبدأ الا بعد حوالي 7 أيام من الحضان كما ان نشاطها يبدأ عادة بعد  $20C^0$ . Ultimate BOD (UBOD): - هو مقياس للاوكسجين المطلوب للتكسير الكلي للمواد العضوية (Carbonaceous BOD) كذلك لتكسير واكسدة صور النتروجين المختزلة (Nitrogenous BOD)

$$\text{Ultimate BOD} = \text{CBOD} + \text{NBOD}$$



مخطط توضيحي يبين المتطلب الحيوي للاوكسجين في مياه الفضلات خلال فترات زمنية مختلفة.

**ملاحظة:** عند قياس  $BOD_5$  ربما يكون من الضروري اجراء عمليتي تخفيف وتهوية للعينة للتأكد انه ليس كل الاوكسجين في العينة قد استهلك خلال فترة الحضان من قبل الاحياء المجهرية. ونظراً لكون الاوكسجين له حد أقصى للإذابة في الماء عند درجة ٢٠ م بحدود 9 mg /L لذلك فإن العينات التي تستهلك اكثر من 9mg / L لا بد من تخفيفها للتأكد من ان الاوكسجين المذاب سيكون موجوداً حتى نهاية الاختبار (٥ يوم).

#### جمع وحفظ العينات المستخدمة في قياس $BOD$ :

- العينات الملتقطة لقياس  $BOD$  ممكن ان يحصل لها تحليل اثناء فترة التخزين (وهي الفترة ما بين جمع العينات وتحليلها) والتي تؤدي الى انخفاض في قيمة  $BOD$  عند التحليل. لذلك يجب ان تحلل العينات مباشرة او تبرد بدرجة حرارة دون 4C لفترة أقصاها 48 ساعة .
- تجمع العينات بقناني زجاجية معتمة لمنع الاكسدة الضوئية للمواد العضوية ومنع الطحالب من القيام بعملية البناء الضوئي.

طرق قياس  $BOD_5$ :

### ١ - Respiriometric method

هي طريقة تسمح بقياس مباشر للأوكسجين المستهلك من قبل الاحياء المجهرية ضمن وعاء مغلق (قنينة مغلقة) تحت ظروف خاصة من ثبات في درجة الحرارة ووقت محدد. تستخدم هذه الطريقة بشكل واسع في تحليل مياه الصرف الصحي في محطات المعالجة لتحديد تراكيز المواد العضوية القابلة للتحليل الحيوي كما يمكن ان تستخدم في تحليل المياه الطبيعية كمياه الأنهار لنفس الغرض. بالمقارنة مع الطرق الأخرى المستخدمة في قياس الـ  $BOD$  (مثل طريقة Winkler) تعتبر هذه الطريقة الأفضل للقياس وذلك لأنها توفر ظروف تكون مشابهة للظروف الطبيعية للأحياء المجهرية التي تقوم بعمية التكسير الحيوي، كما انها تمنع التداخل مع محلول العينة الى اقل حد ممكن.

صممت أجهزة متخصصة للقيام بمثل هذه الفحوصات وان طريقة استخدام هذه الأجهزة يخضع لتعليمات الشركة المصنعة.

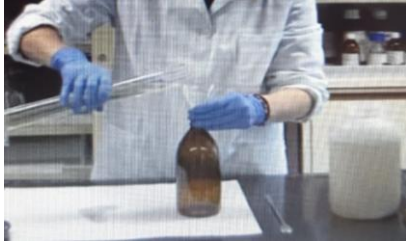


# 1 - خطوات قياس BOD5 بطريقة الحضانة Respiriometric method

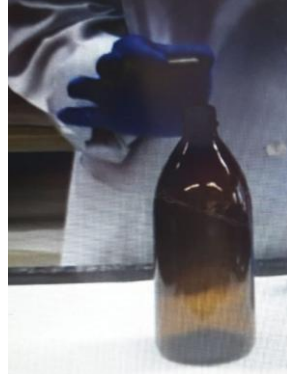
اختيار حجم العينة حسب الجدول اعتمادا على القيمة التخمينية لقيمة BOD5 المتوقعة (بالخبرة)

Sample volume (mL)	Factor	Estimated range (mgO <sub>2</sub> /L)
22.7	100	0-4000
43.5	50	0-2000
97	20	0-800
164	10	0-400
250	5	0-200
365	2	0-80
432	1	0-40

1



وضع Magnetic stirrer



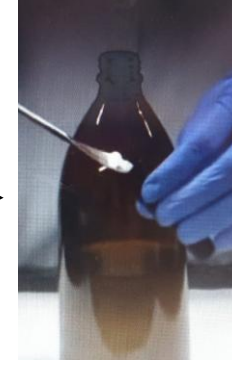
2

إضافة نيتريفيكاسيون إنهيبتر  
لوقف نشاط بكتيريا النتريفة

3

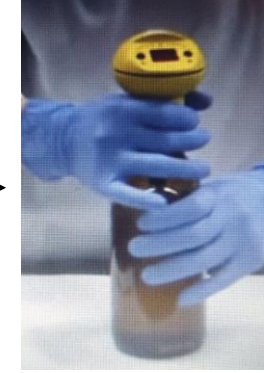


4



5

غلق القنينة



6

إضافة NaOH (حبيبتين تقريبا) في القطعة البلاستيكية وغلقت العبوة (هدف إضافة هيدروكسيد الصوديوم لاجل امتصاص والتخلص من غاز CO<sub>2</sub> المتكون اثناء التحلل لتجنب تداخله مع قيمة BOD<sub>5</sub>)

Sample volume (mL)	Factor	Estimated range (mgO <sub>2</sub> /L)
22.7	100	0-4000
43.5	50	0-2000
97	20	0-800
164	10	0-400
250	5	0-200
365	2	0-80
432	1	0-40

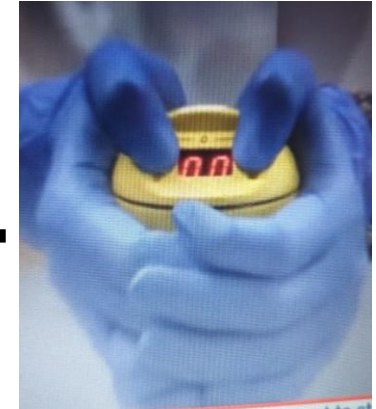
9



8



7



وضعه في الحاضنة على درجة حرارة ٢٠م ولمدة ٥ أيام

تصفير الجهاز

$$BOD_5 \left( \frac{mgO_2}{L} \right) = Value * Factor$$

ايجاد قيمة BOD<sub>5</sub> النهائية بضربها في المعامل حسب حجم العينة والجدول ويعبر عن الوحدات بملغم/لتر mg/l

اخذ القراءة كل يوم والقراءة النهائية بعد ٥ أيام

## المحاضرة الثالثة

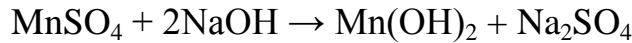
## ٢- استخدام طريقة Winkler method

تعد هذه الطريقة من الطرق الدقيقة في قياس الاوكسجين المذاب في الماء وهي معتمدة عادة في فحص المتطلب الحيوي للأوكسجين BOD .  
 هناك تحويلات عديدة دخلت على طريقة ونكلر للتقليل من التداخل الأيوني وأفضل هذه التحويلات هو تحويل الازايد Azaid modification الذي يكون فعالاً في إزالة تأثير النتريت (NO<sub>2</sub>) الذي يعد من اكثر التدخلات شيوعاً في مياه الفضلات التي تعالج حيوياً وكذلك في نماذج فحص الـ BOD .

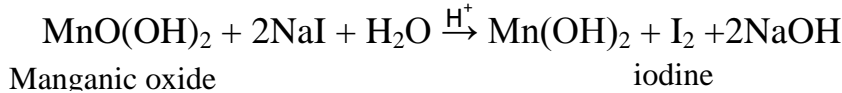
## المبدأ النظري للطريقة Theory

عند إضافة محلول كبريتات المنغنيز تتبعه القاعدة القوية (هيدروكسيد الصوديوم) الى النموذج ليتكون هيدروكسيد المنغنيز في العينة بشكل راسب ابيض والذي له القابلية على امتصاص الاوكسجين ليكون أوكسيد المنغنيز Manganic oxide بعد إضافة الحامض سيتفاعل Mn<sup>+4</sup> مع اليوديد Iodide ليحرر Iodine وهذا الايودين المتحرر يكون مكافئ لتركيز الاوكسجين المذاب.

هيدروكسيد المنغنيز

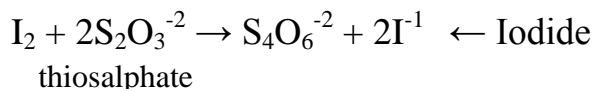


Gathering agent for dissolved oxygen in the sample.



يتحرر I<sub>2</sub> بمقدار مكافئ الى الاوكسجين المذاب الموجود في العينة.

اليود المحرر يسح مع الثايوسلفات القياسي باستخدام النشأ.



## طريقة العمل:

## المواد المستخدمة:-

١- محلول كبريتات المنغنيز **Manganese sulphate solution**

يحضر من اذابة 120g من  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  او 100g من  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  أو 91g من  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  في ماء مقطر ثم يرشح ويكمل حجم الراشح الى 250ml بالماء المقطر (لا يحفظ في قنينة زجاجية).

٢- محلول الايودين الازيدي القاعدي **Alkali – Iodine azide** :-

يحضر بإذابة 125g من هيدروكسيد الصوديوم NaOH و 33.75g من ايوديد الصوديوم NaI في ماء مقطر ويكمل الحجم الى 250ml بالماء المقطر يضاف الى هذا المحلول 2.5g من مادة ازيد الصوديوم  $Na_2N_3$  مذابة في 10ml ماء مقطر.

٣- محلول النشأ **Starch solution** :

يحضر بإذابة 6g من النشأ في كمية قليلة من الماء المقطر في بيكر ثم يغلى المحلول (بعد ان يكمل حجمه الى لتر بالماء المقطر) لبضع دقائق ويترك ليلة كاملة. بعدها يؤخذ الجزء الرائق منه ويحفظ بإضافة 1.25g من حامض السلسليك Salicylic acid في الثلاجة.

٤- حامض الكبريتيك المركز **Con c. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

٥- محلول ثايوسلفات الصوديوم الخزين (0.1N) Sodium thiosulphate stoch solution. يحضر بإذابة ١٢,٤١ من  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  في ماء مقطر مغلي ومبرد ويكمل الحجم النهائي الى 500ml يحفظ المحلول بإضافة 0.5g من NaOH او 2.5ml من الكلورفورم.

٦- محلول ثايوسلفات الصوديوم القياسي المستخدم في التسحيح **Standard sodium**

**thiosulphate titrant (0.0125N)**. يحضر هذا المحلول أتيا بأخذ 12.5ml من محلول رقم (٥) ويكمل الحجم الى 100ml بالماء المقطر المغلي والمبرد ويحفظ هذا المحلول بإضافة 3g بوركس او 0.4g NaOH او 5ml كلوروفورم.

## طريقة العمل:-

١- تملأ قناني خاصة (قناني ونكلر) (250ml – 300) بماء العينة المراد قياس تركيز

الايوكسجين المذاب فيها بشرط عدم ترك فقاعة هوائية ضمن العينة.

٢- يضاف 2ml من محلول كبريتات المنغنيز  $MnSO_4$  الى العينة باستخدام ماصة بحيث

تكون فوهة الماصة تحت مستوى سطح الماء.

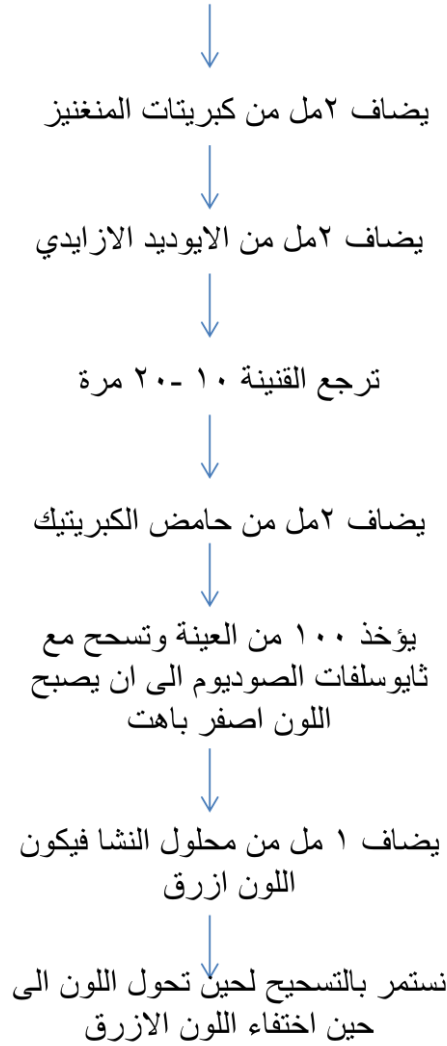
٣- يضاف 2ml من محلول الايوديد الازايدي القاعدي بنفس الطريقة السابقة ثم تغلق فوهة القنينة.

٤- ترج القنينة ١٠ الى ٢٠ مرة ثم تترك لتكون راسب يصل حجمه الى ثلث حجم العينة.

٥- يزاح غطاء القنينة ويضاف للعينة 2ml من حامض الكبريتيك المركز ثم يعاد غلق القنينة لإذابة الراسب المتكون. (في هذه المرحلة يمكن خزن العينة لمدة ٣ أيام قبل التسحيح يوضعها في الثلجة).

٦- يؤخذ 100ml من العينة وتسحح ضد محلول ثايوسلفات الصوديوم (0.0125N) الى ان يصبح اللوم اصفر باهت عندها يضاف 1ml من محلول النشأ فيغير لون العينة الى اللون الأزرق . نستمر بالتسحيح حتى يختفي اللون الأزرق. عند عودة اللون الأزرق بعد ٢-١ دقيقة نكمل التسحيح الى ان يختفي اللون الأزرق تماماً.

### تجمع عينة الماء



## الحسابات:-

لحساب  $O_2$  المذاب في العينة نحسب حجم الثايوسلفات النازل من السحاحة والذي يكون مساوي لتركيز الاوكسجين المذاب حيث:-

كل 1ml من ثايوسلفات الصوديوم = 1mg  $O_2$  مذاب/ لتر.

- عندما نريد قياس المتطلب الحيوي للأوكسجين
- عندما نريد قياس المتطلب الحيوي للأوكسجين بطريقة Winkler نحتاج الى قنينتي ونكسر احدهما شفافة تملأ بالعينة وتثبت في الحقل ويقاس لها تركيز الاوكسجين كما في الطريقة أعلاه.....
- والقنينة الثانية تكون معتمة تملأ في الحقل ايضاً ولكن لا تثبت وانما تجلب مباشرة للمختبر وتحضن بدرجة حرارة  $20C^0$  لمدة ٥ أيام . بعد انقضاء فترة الحضن تخرج العينة المحضونة ليقاس فيها تركيز الاوكسجين المذاب حسب الطريقة أعلاه تماماً.

لحساب  $BOD_5$  تستخدم المعادلة التالية:-

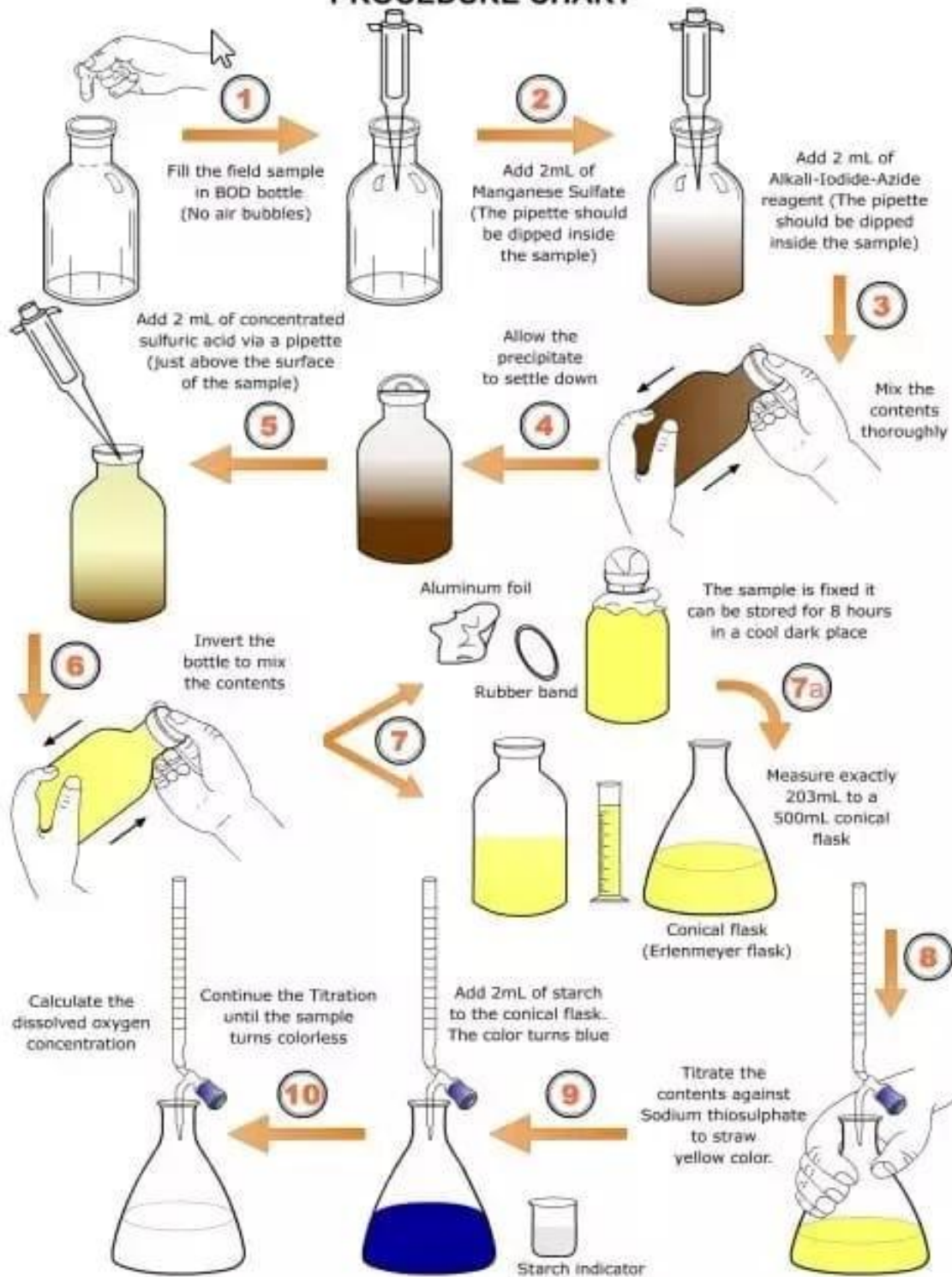
$$BOD_5 \text{ (mg/L)} = DO_1 - DO_2$$

حيث :

$DO_1$  :- هو تركيز الاوكسجين المذاب في العينة قبل الحضن.

$DO_2$  :- هو تركيز الاوكسجين المذاب في العينة بعد الحضن.

**PROCEDURE CHART**



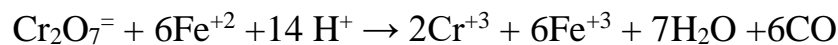
## المحاضرة الرابعة

## المتطلب الكيميائي للأوكسجين (COD) Chemical oxygen demand :-

هو مقياس او اختبار لقياس جميع المواد العضوية تقريبا بما في ذلك تلك التي تتحلل احيائياً. وهو اختبار كيميائي يستخدم فيه عامل مؤكسد قوي مثل داي كرومات البوتاسيوم ( $K_2Cr_2O_7$ ) بوجود حامض قوي (الكبريتيك) ودرجة حرارة عالية حيث تصل اكسدة المواد العضوية فيه 95 – 100% من القيمة المتوقعة نظرياً. غالباً ما تكون قيمة BOD اقل من قيمة COD في نفس العينة وغالباً ما يستعملان معاً لتوضيح الفرق بين المواد التي تتأكسد حيويًا وأخرى خاملة حيويًا. وفي قيمة كون COD لعينة ماء كبيرة جداً مقارنة بقيمة الـ BOD هذا يعني انها تحتوي على كميات كبيرة من المواد العضوية التي لا تتحلل بسهولة. - من مزايا قياس COD بعد قياس سريع نسبياً مقارنة بالـ BOD حيث ان نتيجة الاختبار للـ COD يمكن الحصول عليها خلال ساعتين فقط بالمقارنة بالخمسة أيام اللازمة في اختبار الـ BOD .

## - الأساس العلمي لتقدير COD :-

يعتمد على مبدأ إمكانية اكسدة المواد العضوية في الماء بواسطة عامل مؤكسد قوي في وسط حامضي بوجود عامل مساعد وحرارة. على هذا الأساس فعند وجود مواد عضوية في الماء تعمل تلك المواد العضوية في الماء تعمل تلك المواد العضوية على اختزال الكرومات والمتبقي منها يتم معايرته مع كبريتات الحديد الامونياكي وباستخدام دليل الفروين تعيين نقطة التكافؤ حيث يعطي هذا الدليل لون احمر مع أيونات الحديدوز بينما لا يعطي لون مع أيونات الحديد. خلال التفاعل تتم أكسدة اغلب المواد العضوية في العينة معطية  $H_2O + CO_2$  بينما يتم اختزال  $K_2Cr_2O_7$  (داي كرومات البوتاسيوم) الى كرومات ثلاثية التكافؤ طبقاً التالي:-



كلما زادت كمية المواد العضوية في العينة كلما زاد اختزال كميات اكبر من الدايكرومات. يتم اجراء نفس خطوات التجربة على عينة Blank في الماء المقطر الخالي من أي ماد عضوية للأخذ بنظر الاعتبار أي مواد عضوية قد تكون موجودة في الماء المستخدم في تحضير الكواشف والمحاليل المستخدمة في التجربة.

**طرق قياس المتطلب الكيميائي للأوكسجين COD :-**

- الطريقة الحديثة في القياس هو استخدام اجهزة تجارية مهيأة لهذا الغرض وتعتبر من الأجهزة الحديثة والدقيقة في القياس والاقتصادية في الحجم وفي طريقة العمل واستعمال المواد الكيماوية. ومن افضل هذه الاجهزة هو الجهاز المصنع من قبل شركة WTW الألمانية والمكون من قطعتين Thermo reactor يستخدم في هضم العينات و photo lap يستخدم في قراءة العينة ضمن طول موجي معين.
- كما يمكن قياس الـ COD بالطريقة الكيماوية التقليدية والتي سنوضحها بشيء من التفصيل في ادناه:-

**❖ تحضير المحاليل Preparation of reagents :-**

1- محلول دايكرومات البوتاسيوم القياسي (0.25N) ( $K_2Cr_2O_7$ ) :

ومحاليل الهضم :

يوزن بدقة (4.913g) من  $K_2Cr_2O_7$  والذي يتم تجفيفه مسبقا بالفرن الكهربائي Oven بدرجة حرارة  $103C^0$  لمدة من 2 – 4 ساعة ويوضع بعدها في بيكر.

يوزن (33.3g) من كبريتات الزئبق  $HgSO_4$  ويوضع في نفس البيكر.

يؤخذ حجم (167ml) من حامض الكبريتيك المركز ( $Conc. H_2SO_4$ ) ويوضع في نفس البيكر الحاوي على المواد أعلاه يترك المحلول حتى تذوب المواد فيه بشكل كامل (ويمكن تركه ليوم كامل) بعدها يؤخذ المحلول ويوضع في ورق حجمي (Volumetric flask) سعة (1L) ويكمل الحجم الى (1L) بالماء المقطر.

(هذا الخليط هو محلول دايكرومات البوتاسيوم القياسي الذي يستخدم في عملية الهضم).

2- محلول حامض الكبريتيك والمحلول المنشط: Sulphuric acid and catalyst solution :-

يوزن بدقة (5.5g) من كبريتات الفضة  $AgSO_4$  ويوضع في بيكر جاف ونظيف 1 و حجم (1L) . يضاف (500ml) من حامض الكبريتيك المركز ( $Conc. H_2SO_4$ ) الى كبريتات الفضة في البيكر ويترك لمدة 24 ساعة لتذوب بلورات كبريتات الفضة بشكل كامل.

3- محلول كبريتات الحديدوز الامونياكي القياسي ( $Fe(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ )



Ferrous Ammonium sulphate solution (0.1N)

يذوب (39.2g) من هذه المادة في ماء مقطر ويكمل الحجم الى (1L) بالماء المقطر.

طريقة العمل:-

❖ جمع وحفظ العينات:- هناك مجموعة من الملاحظات يجب اتباعها خلال عملية جمع وحفظ العينات الخاصة بقياس الـ COD:

- 1- تجمع العينات في قناني زجاجية معقمة.
- 2- العينات الحاوية على نشاط احياي قوي لابد من فحصها بأقرب وقت ممكن.
- 3- المواد القابلة للترسيب يجب ان تخلط mixed جيداً للوصول الى حالة التجانس في العينة.
- 4- العينة يجب ان تحفظ بإضافة حامض الكبريتيك Sulphuric acid للوصول الى (PH<2) وابقاء العينة في درجة حرارة 4C° لحيت الفحص.

❖ المواد والأجهزة المستخدمة في القياس

1- Thermo reactor (COD – digester)

2- سحاحة + حامل سحاحة Burette and Burette stand

3- تيوبات خاصة COD vials

4-دورق مخروطي (conical flask) (250ml)

5-ماصات Pipettes

6- Pipette bulb

7- Washing bottle

❖ المواد الكيماوية :-

- 1- Potassium dichromate ( $K_2Cr_2O_7$ )
- 2- Sulphuric acid ( $H_2SO_4$ )
- 3- Silver sulphate ( $Ag_2SO_4$ )
- 4- Mercury sulphate ( $HgSO_4$ )
- 5- Ferroin Indicator
- 6- Ferrous Ammonium sulphate (FAS)
- 7- Organic free distilled water.

**دليل الفروين Ferroin Indicator**

يذوب (1.485g) من الدليل مع (0.695g) من كبريتات الحديدوز ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) في الماء المقطر ثم يخفف المحلول الى (100 ml). هذا الدليل يجب ان يحضر اثناء العمل.

**ملاحظة:-**

ان عملية قياس الـ COD تحتاج عادة الى إضافة مواد منشطة (Catalyst) مثل مادة كبريتات الفضة ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) وذلك لإتمام عملية الاكسدة لبعض المواد العضوية. لكن قد يحدث تفاعل بين هذه المادة ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) مع بعض الهالوجينات (Cl, I, Br) الموجودة في العينة حيث يؤدي ذلك التفاعل الى تكوين رواسب صعبة الاكسدة، لذلك لابد من التخلص من تلك المواد الموجودة في العينة وخاصة CI الشائع الاستعمال في عملية التعقيم وذلك بإضافة مادة كبريتات الزئبق  $\text{HgSO}_4$  الذي يرتبط مع تلك العناصر ويرسبها.

**❖ طريقة العمل Procedure**

- 1- تؤخذ 3 تيوبات (COD vials) مع سدادات (Stopper) اثنان منها تستخدم للعينة وواحدة للبلانك Blank
  - 2- يضاف (2.5ml) من العينة لكل vial مخصص للعينة ويضاف (2.5ml) من الماء المقطر للـ vial الثالث.
  - 3- يضاف محلول الداى كرومات (محلول الهضم) بمقدار (1.5ml) للفيالات الثلاث.
- ملاحظة:- في هذه المرحلة ترتفع درجة حرارة الفيالات لذا يرجى الحذر.
- 4- يضاف بحذر (3.5ml) من محلول حامض الكبريتيك للفيالات الثلاث.
  - 5- تغلق الفيالات الثلاث بالسدادات بشكل جيد وتوضع في جهاز الهضم (COD – digester) وتثبت درجة الحرارة على ( $150\text{C}^\circ$ ) لمدة ساعتين.
  - 6- بعد انتهاء عملية الهضم تنتقل الفيالات بواسطة حامل وتبرد الى درجة حرارة الغرفة.
  - 7- تحضر سحاحة (Burette) وتملى بمحلول كبريتات الحديدوز الامونياكي القياسي (تملاً للصفير).
  - 8- تفرغ محتويات الفيال الخاص بالبلانك في ورق مخروطي ويضاف عليها قطرات من (2-3 قطرات) من دليل الفروين ليصبح لون المحلول اخضر مزرق Blush – green .

9- يسح مع محلول كبريتات الحديدوز الامونياكي القياسي الموضوع في السحاحة حتى نصل الى نقطة نهاية التفاعل والتي يتحول عندها لون المحلول الى البني المحمر Reddish – Brown .

10- يسجل حجم كبريتات الحديدوز الامونياكي القياسي النازل من السحاحة (A) .

11- تنقل محتويات الفيالات الخاصة بالعينة (Sample vials) الى ورق مخروطي (conical flask) ويضاف اليها قطرات من دليل الفروين ليتحول اللون للمحلول الى اللون الأخضر. ثم تسح مع محلول كبريتات الحديدوز الامونياكي القياسي للوصول الى نقطة نهاية التفاعل والتي يتحول لون المحلول فيها الى اللون البني المحمر (Reddish – Brown) .

بعدها يسجل حجم كبريتات الحديدوز الامونياكي القياسي النازل من السحاحة (B) .

### الحسابات

$$COD(mg/L) = \frac{(A - B * N * 8 * 1000)}{V}$$

Where:

A: Volume of (FAS) for blank. (ex: 14.1)

B: Volume of (FAS) for sample. (ex: 13.2)

N: normality of (FAS) (0.1N)

V: volume of sample

Note: No. of (8 \* 1000) in equation above represent the milliequivalent weight of oxygen.

$$COD(mg /L) = \frac{(14.1 - 13.2 * 0.1 * 8000)}{2.5} = 288 mg/L$$

قبل اجراء عملية الحسابات يفضل ترتيب المعلومات بجدول منظم وكالتالي:-

Sample No.	Sample	Volume of sample	Burette reading		Volume of (0.1N) FAS
			Initial	final	

1	Blank	2.5	0	14.1	14.1
2	Sample 1	2.5	0	13.2	13.2
3	Sample2	2.5	0	13.2	13.2

## المحاضرة ١ د

## الكربون العضوي الكلي (TOC) Total organic carbon

يعد المحتوى الكلي للكربون العضوي من العوامل المهمة لتقدير التلوث العضوي في المنظمة المدروسة إذ يقيس كل المادة العضوية الموجودة سواء كانت قابلة أو غير قابلة للتحلل الحيوي على عكس الـ BOD الذي يقيس الملوثات العضوية القابلة للتحلل الحيوي فقط.

يمكن تعريف الـ TOC على انه المادة العضوية المتبقية بعد التحلل. وتتأثر قيمته بعدة عوامل منها:-

١- كمية ونوعية المادة العضوية

٢- معدل ترسيب المادة العضوية

٣- سرعة تحلل المادة العضوية بواسطة الاحياء المحللة.

\* يمكن تقسيم المواد العضوية الكلية TOC الى نوعين في البيئة المائية:

1- Dissolved Organic Carbon (DOC)

2- Particulate Organic Carbon (POC)

\*طريقة قياس الـ TOC في البيئة المائية :-

يستعمل جهاز خاص لتقدير TOC في الماء يسمى محلل المادة العضوية Carbonaceous Analyzer او (TOC Analyzer) هذا الجهاز يعمل على تحويل الكربون العضوي في العينة الى غاز CO<sub>2</sub> اما عن طريق الاحتراق او بواسطة مؤكسدات كيميائية خاصة.

CO<sub>2</sub> الناتج عن عملية الاحتراق او الاكسدة اما ان يقاس مباشرة عن طريق كاشف الاشعة تحت الحمراء Infrared Radiation detector او تحويل CO<sub>2</sub> الى CH<sub>4</sub> (ميثان).

والذي يقاس بكاشف اللهب المتأين Flame ionization detector كمية  $CH_4$  او  $CO_2$  الناتجة تتناسب طردياً مع تركيز المواد العضوية الموجودة.

تعد هذه الطريقة من الطرق القياسية الدقيقة والسريعة للمواد العضوية وهناك أجهزة قياس متعددة تستعمل لهذا الغرض وتتميز في ثقلها لكافة أنواع النماذج واصبح استخدام هذا النوع من الأجهزة من الأمور المهمة في مختبرات القياسات النوعية للمياه ويتم استعمالها تبعاً لإرشادات الشركات المصنعة لها.

### طريقة تقدير TOC في الرواسب بالحرق:-

١- تجمع عينات الرواسب من كل محطة باستعمال جامع العينات القاعي grab sampler بواقع ثلاث مكررات لكل محطة وتوضع في أكياس بلاستيكية وتعلم.

٢- تجفف العينات في المختبر ثم تطحن بأستعمال هاون خزفي.

٣- تتخذ العينة باستعمال منخل قطر ثقوبه  $(63\mu)$  .

- توضع الجففات الخزفية في Oven لغرض طرد الرطوبة ثم توضع في desiccator الى ان تبرد، ثم تعلم باستعمال قلم رصاص من الأسفل.

- توزن الجففات وهي فارغة ثم يوزن وزن معين من التربة ( ١ ) ويسجل الوزن الابتدائي (وزن الجفنة + وزن العينة) (A) .

- تنتقل العينات الى فرن الترقيد Furnace وتحرق تحت درجة حرارة  $550^{\circ}C$  لمدة ٤٨

٧- توضع بعدها في المجفف وعندما تبرد توزن مرة أخرى ويسجل الوزن الثانوي (B) .

٨- يحسب كمية TOC من خلال المعادلة التالية:-

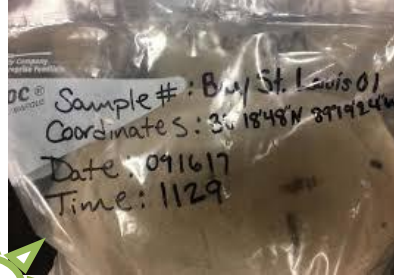
$$\text{الوزن الثانوي} - \text{الوزن الابتدائي} = \text{TOC} \times \text{مواد عضوية} /$$

\* - يتم قياس وزن المواد العضوية في 1 غم من التربة.



1

تجمع العينات بواسطة جامع العينات  
grab sampler بواقع ٣ مكررات



2

توضع في اكياس بلاستيكية معلمة  
بتاريخ ووقت وموقع جمع العينات



3

تجفف العينات هوائيا أو بالفرن  
للتخلص من الرطوبة لحين ثبات الوزن



6

توضع العينات في فرن الترميد لمدة  
٤٨ ساعة على درجة حرارة ٥٥٠ م  
وبعدها توضع في المجفف ويسجل  
الوزن الثاني B والفرق بين الوزنين  
يمثل قيمة TOC بالغرام / غم تربة



6

تجفف الجفنة وتوضع في  
المجفف ويسجل وزنها وهي  
فارغة ويوزن اغم من التربة  
المجففة والمنخولة ويسجل  
الوزن الابتدائي A



5

تنخل بمنخل قطر  
فتحاته ٦٣ مايكرون



4

تطحن العينات بواسطة الهاون الخزفي

## المحاضرة السابعة

### قياس الزيوت والشحوم في المياه الطبيعية والفضلات Oil and grease in water and wrest water

هي عبارة عن مزيج من انواع مختلفة من المركبات العضوية المتدرجة في الاوزان الجزيئية وتشمل الحوامض الدهنية والزيوت والمواد الشحمية. يذاب جزء بسيط من هذه المواد في الماء ويستقر الجزء الاخر في القعر بعد فقدان الاجزاء الطيارة منه بينما يبقى الجزء الاكبر منها طافياً على سطح الماء.

#### مصادر الزيوت والشحوم:-

تتلوث المياه بالدهون والشحوم نتيجة طرح فضلات هذه المواد بعد استهلاكها لاجراض متعددة الى المجاري او الى اليابسة حيث تاخذ طريقها الى الانهار والموارد المائية الاخرى، او تأتي هذه المواد او الملوثات من تسرب المواد النفطية من الآبار او من الناقلات او من موانئ التحميل والتفريغ ومصانع تكرير النفط.

#### تأثيرات التلوث بالزيوت والشحوم:-

تؤدي الزيوت والشحوم اثناء تطلها الى استهلاك الاوكسجين المذاب في الماء مما يهدد حياة الاحياء المائية بالخطر وإذا ازداد تركيزها الى حدود كبيرة تكون طبقة سطحية فوق الماء تمنع تبادل الغازات وتحجب ضوء الشمس فتعيق عملية التركيب الضوئي. اضافة الى كونها من المواد السامة التي تلتصق باجسام الأحياء المائية والتي تؤدي الى هلاكها. كما انها تؤثر على سير العمليات في محطات معالجة فضلات المجاري من خلال غلق فتحات المرشحات.

#### طرق قياس الزيوت والشحوم:-

تستخلص الزيوت والشحوم من عينات الماء في المحيط الحامضي بمذيب عضوي ثم تقاس كمية المادة المستخلصة بالطريقة الوزنية او باستخدام الاشعة تحت الحمراء وتصلح هاتان الطريقتان لعينات المياه الطبيعية ومياه الفضلات المنزلية والصناعية.



## الطريقة الوزنية في تقدير الزيوت والشحوم:-

## ❖ المحاليل المستخدمة:-

- ١- حامض الهيدروكلوريك المخفف HCL ١:١
- ٢- مذيبات عضوية كالايثر والكلورفوم او الفريون او رباعي كلوريد الكربون  $CCl_4$  او الهكسان.
- ٣- كبريتات الصوديوم الامائية  $Na_2SO_4$

## ❖ طريقة العمل:-

- ١- يوضع لتر واحد من العينة في قمع فصل Separating funnel ويضاف 5ml من حامض الهيدروكلوريك HCl
- ٢- تغسل قنينة العينة أولاً بـ 15ml من المذيب وتضاف فوق العينة ثم تغسل ثانية بـ 25ml من المذيب وتضاف فوق العينة في قمع الفصل ايضاً.
- ٣- يرج المحلول جيداً لمدة 10 - 11 دقيقة ثم يترك لمدة ٥ دقائق ليستقر المحلول وتنفصل الطبقات المائية والعضوية.
- ٤- تنزل الطبقة العضوية لترشح فوق ورقة ترشيح تحتوي (2 - 3gm) من كبريتات الصوديوم اللامائية ( $Na_2SO_4$ ) (لسحب الماء المتبقي في العينة).
- ٥- تعاد عملية غسل الطبقة المائية بالمذيب مرتين وتنزل الطبقة العضوية وتجمع في جفنة خزفية (او بيكر) معلوم الوزن.
- ٦- يبخر النموذج المستخلص على حمام مائي (لا يزيد عن  $40C^0$  حتى لا تتبخر المواد الهيدروكاربونية).
- ٧- تترك الجفنة لتبرد ثم توزن.

$$\frac{1000 * (B-A)}{\text{حجم العينة (بالمليتر)}} = \text{الزيوت والشحوم (ملغم / لتر)}$$

حيث :

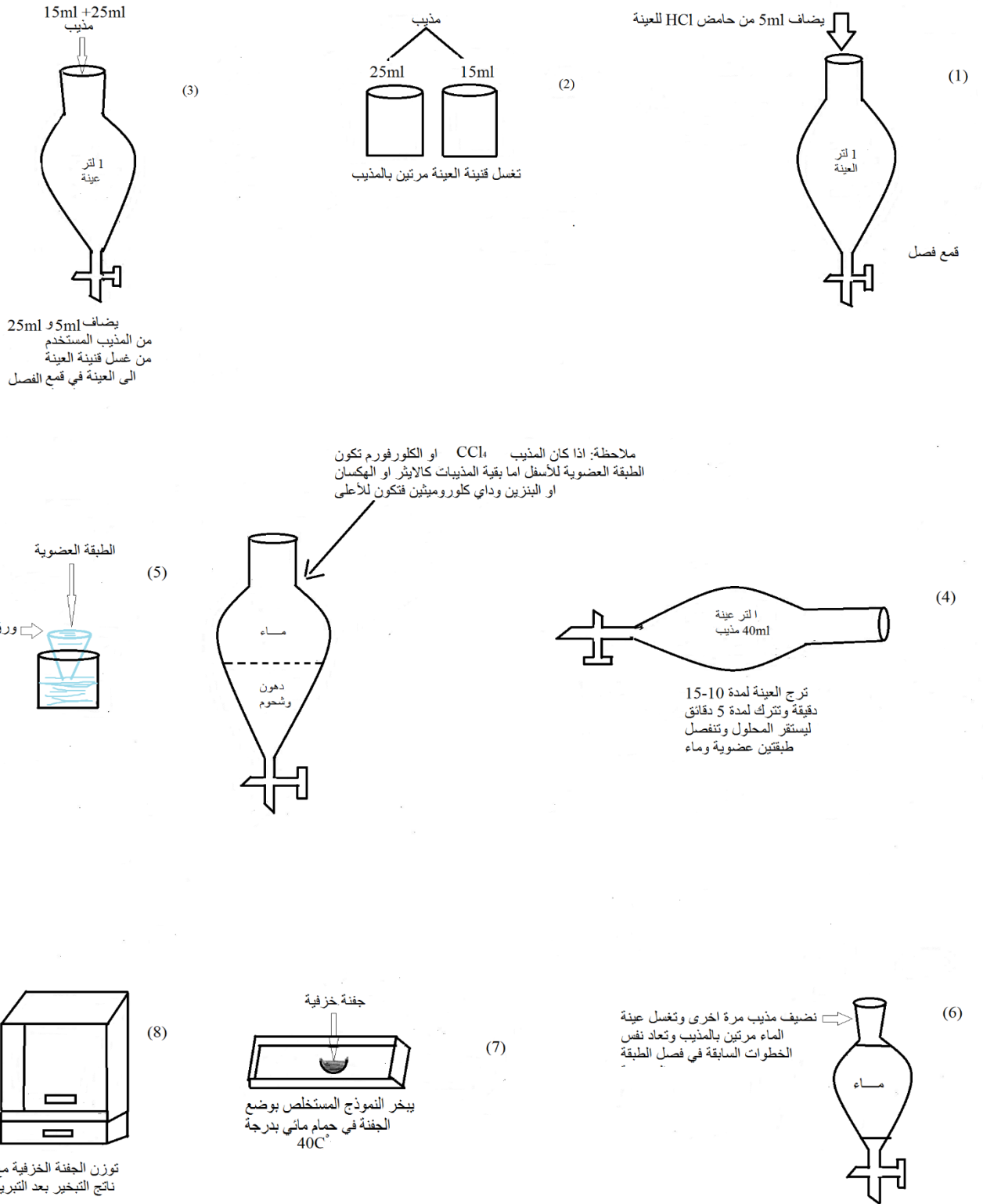
A: وزن الجفنة بعد الاستخلاص بالملغرام

B: وزن الجفنة فارغة قبل الاستخلاص بالملغرام.

ملاحظات مهمة:-

- ١- في عملية فصل المركبات العضوية نحتاج الى وسط حامضي ليتم الفصل الى طبقتين فقط عضوية وماء، اما اذا كان الوسط قاعدي سوف تتكون املاح فينفصل المحلول الى ثلاث طبقات عضوية وملح وطبقة ماء لذا سوف نحتاج الى خطوة أخرى للتخلص من الاملاح.
- ٢- بالنسبة الى قوة المذيب المستخدم يعد رابع كلوريد الكربون  $CCl_4$  اقوى مذيب قطبي له القدرة على استخلاص الدهون والشحوم كلياً من العينة. بينما تكون بقية المذيبات اضعف منه من ناحية الاستخلاص كما ان لبعضها مثل الايثر ودرجة غليان واطنة ممكن ان يتبخر بسرعة بدرجات حرارة قليلة وله القدرة على الاشتعال السريع كبقية المذيبات فتكون خطورته اكبر.
- ٣- استخدام الحمام المائي وتبخير وتجفيف العينة قد يؤدي الى فقدان جزء من المواد الكربوهيدراتية لذا ممكن الاستعاضة عنه بوضع العينة في بيكر وتغليفه بسلفون ونثقبه ونتركه ليوم كامل حتى يتبخر.
- ٤- الكريز يعتبر اقل خطورة من الزيوت ذات الوزن الجزيئي الأقل على البيئة لان فعاليته الكيماوية تكون اقل مقارنة مع الزيوت الأخرى الا اذا ارتبط مع بعض العناصر السامة  $V$  ,  $Ni$  وبقية المعادن الثقيلة التي عادة ما تكون مصاحبة له في عملية الاستخراج النفطي غيرها.
- ٥- جمع وحفظ العينات كالتالي: تجمع العينات خاصة لفحص الزيوت والشحوم بقناني زجاجية سعة لتر ذات غطاء محكم ويتم تحميض العينات مباشرة بعد عملية جمعها وذلك بإضافة ملتر واحد من حامض الهيدروكلوريك  $HCl$  لكل لتر من العينة.

رسم توضيحي لطريقة قياس الزيوت والشحوم في عينة الماء



(9) تحسب كمية الزيوت والشحوم من خلال المعادلة السابقة (mg / L)

$$\text{Oil grese (mg / L)} = \frac{(A - B) * 1000}{V(\text{ml})}$$