التجربة الحادية عشر: التجربة العسرة الكلية (Total Hardness)

تعرف العسرة أنها قياس قدرة الماء على ترسيب الصابون (وهو الماء الذي لا يرغو فيه الصابون) الذي يترسب بصورة رئيسية بسبب وجود ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم الالمنيوم والحديد والمنغنيز والزنك وأيونات الهيدروجين في ترسيب الصابون الموجودة في الماء مما تؤدي الى عدم احداث رغوة الصابون في هذا النوع من الماء.

وتنشأ المياه العسرة عندما تسقط مياه الأمطار على الارض وتذيب الاملاح من التربة وتزداد قابلية ذوبان املاح التربة بماء المطر بسبب ذوبان جزء من غاز ثاني أوكسيد الكاربون مما يجعله ذو تأثير حامضي الناتج عن عملية التخمر في التربة. وتسمى العسرة الكاربونية **(Carbonate Hardness)** بالعسرة المؤقتة **(Temporary hardness)** لأنها يمكن أن تترسب بالغليان. اما العسرة المتكونة من غير الكاربونات **(Non Carbonate Hardness)** فتسمى بالعسرة الدائمية **(Permenent Hardness)** لأنها لا يمكن أن تترسب اثناء الغليان مثل عسرة الكبريتات والكلوريدات والنترات. وهناك مياه طبيعية تحتوي على تراكيز عالية من أبونات الصوديوم مثل مياه البحار ويمكن أن تسبب ترسيب للصابون وتحول دون رغوته بالماء وذلك بسبب خاصية تأثير الأيون المشترك **(Common Ion Effect)** ولكنها لاتعد من المياه العسرة لان الصوديوم لا يسبب العسرة وهذا ما يسمى العسرة الوهمية **(Pseudo Hardness)** ويمكن القول بأن عسرة المياه تختلف باختلاف المورد المائي اذ تكون المياه السطحية اقل عسرة من المياه الجوفية وهذا يتبع الخاصية الجيولوجية للأرض التي تجري عليها المياه او تمر من خلالها وتمثل قيمة العسرة التركيز الكلي لأيونات الكالسيوم و والمغنسيوم معبراً عنها بدلالة كاربونات الكالسيوم ويجب أن تؤخذ بنظر الاعتبار العسرة الناتجة عن الأيونات المعدنية الأخرى مثل الحديد، المنغنيز ، الالمنيوم ، القصدير والخارصين اذا وجدت في الماء بتراكيز مهمة علما ان تراكيزها في المياه الطبيعية قليلة لأن قابلية ذوبانها في الدالة الحامضية الـ**(pH)** للمياه الطبيعية قليل جدا ولا تعتبر كمسببات للعسرة.

طريقة تعيين العسرة

1- طريقة القياس بطريقة التسحيح باستخدام الـ(**EDTA**) تعتمد طريقة تعيين العسرة في المختبر على التسحيح مع **EDTA** (**ETHYLENE DI AMINE TETRA ACETIC ACID**) ويمكن للأخير تكوين معقدات مخلبية **Chelated Compound** مع الكالسيوم والمغنيسيوم بوجود دليل الايروكروم بلاك – ت (**Eriochrome Black T**) تستعمل هذه الطريقة لقياس عسرة مياه الشرب والمياه الجوفية وهي مناسبة لكل التراكيز حتى العالية منها بعد تخفيف النموذج بالماء المقطر.

2- الطريقة الحسابية للعسرة **Hardness by calculation** يمكن استخدام هذه الطريقة في ايجاد قيمة العسرة بدلالة كاربونات الكالسيوم لأي ايون موجب في الماء ومسبب للعسرة وذلك بضرب تركيز هذا الايون بعد ايجاده بأحدى الطرق المتبعة مختبرياً بقيمة عددية **Factor number** ناتجة عن قسمة الوزن المكافئ الغرامي لكاربونات الكالسيوم على الوزن المكافئ لذلك الايون:

$$\text{عسرة الأيون ملغم /لتر بدلالة كاربونات الكالسيوم} = \frac{\text{تركيز الايون (ملغم/لتر)} \times \text{الوزن المكافئ الغرامي لكاربونات الكالسيوم}}{\text{الوزن المكافئ الغرامي للأيون}}$$

وتعد هذه الطريقة من الطرق الدقيقة في حساب العسرة ولكن من الصعب تطبيقها بصورة دائمية لأنها تحتاج الى طرق تحليلية متكاملة في ايجاد تركيز الأيونات الموجبة وخاصة اذا كانت غير الكالسيوم والمغنسيوم.

اولا طريقة التسحيح :-

1- يجب اختيار حجم النموذج بحيث لا يستهلك اكثر من 15 **ml** من محلول الـ **EDTA** في عملية التسحيح ، لضمان أختيار التخفيف الصحيح في جالة النماذج العسرة جدا ولتقليل استهلاك الكاشف.

2- يؤخذ (**ml 50**) من النموذج – اذا كانت عسرته واطئة او يخفف حجم معين من النموذج الى (50) مل بالماء المقطر حسب حاجة.

3- يضاف من 1.5 –2 **ml** من محلول الامونيا المنظم (**Buffer Solution**) لرفع الأس الهيدروجيني (**PH** =10)

4- يضاف قليل من دليل الايركروم بلاك – ت الصلب (**Eriochrome Black T**) حتى يكون اللون احمر نبيذي.

5- تتم عملية التسحيح بإضافة محلول الـ **EDTA** (**Ethylene Di Amine Tetra Acetic Acid**) الى ان يتغير اللون من اللون الأحمر النبيذي الى اللون الازرق (نقطة النهاية).

6- عند عملية الحساب يؤخذ بنظر الاعتبار عدد مرات التخفيف.

تحضير الكواشف

طريقة تحضير المحلول المنظم

يذاب 16.9 غم من كلوريد الأمونيوم في143 **ml** من هيدروكسيد الأمونيوم المركز ثم يضاف **pm**

1.25 من **EDTA - Mg** وتخفف الى 250 **ml** بالماء المقطر.

ملاحظة :-

اذا لم يتوفر **EDTA - Mg** فيذاب 1.179 من **DI Sodium- EDTA** ثنائي الماء يذاب في الماء ويخفف الى 1 لتر في قنينة حجمية سعة 1 لتر وتتم معايرة المحلول مع **$CaCO_3$** من فترة الى اخرى.

تحضير Standard Calcium Solution

يحضر بوزن **1 gm** من **$CaCO_3$** اللامائي ويوضع في دورق حجم 400 **ml** يوضع قمع في فم الدورق ويضاف محلول 1:1 **HCL** ببطئ الى ان يذوب **CaCO3** ثم يضاف 800 **ml** من الماء المقطر ويغلى لبضع دقائق كي يخرج **CO_2** ثم يبرد ويضاف عدة قطرات من دليل **METHYL RED** حتى نحصل على اللون الوسطى (البرتقالي بإضافة **NH_4OH**) اذا كان حامضي او **1 : HCL1** اذا كان قاعدي وحسب الحاجة. ينقل هذا المحلول الى دورق حجمي سعة 1 لتر ويكمل الحجم الى 1 لتر بالماء المقطر المحلول القياسي كل 1 **ml** منه يعادل 1 ملغم من كربونات الكالسيوم ويحفظ في قناني **Poly ethylene**

- (طريقة معايرة كاربونات الكالسيوم) خذ **10 ml** من محلول كاربونات الكالسيوم (**$CaCo_3$**) ويضاف له 2 **ml** من المحلول المنظم عند قليل من دليل الايروكروم بلاك - ت ويسحح مع محلول التسحيح **EDTA** ، يسجل الحجم ومنه نحست العيارية لمحلول الـ **EDTA** باستعمال القانون **N2V2 = N1V1**

تحضير دليل الايروكروم بلاك تي (Eriochrome Black T)

يمزج 0.5 **gm** من الدليل (**Eriochrome black T**) مع 100 غم من **NaCl** ويطحن في هاون (**Mortar**) ويحفظ في قنينة معتمة في المجفف (يستعمل كمادة صلبة).

تحضير محلول هيدروكسيد الأمونيوم**NH4OH**) **(3M)** يحضر بتخفيف حجم **210 ml** من هيدروكسيد الأمونيوم المركز الى لتر واحد من الماء المقطر (يستخدم هذا المحلول المعادلة محلول كاربونات الكالسيوم) **$CaCo_3$** .

الحسابات:- $$PPM = \frac{A \times B \times \text{الوزن المكافئ لكربونات الكالسيوم} \times 1000}{\text{الحجم النموذج المستعمل}(50\ ml)}$$

حيث: **A**= الحجم المستعمل في التسحيح من **EDTA** بالمل.

B = عيارية محلول **EDTA**

1000 = عامل التحويل من **gm** الى **mg**

ملاحظات حول الفحص:-

1- التداخل مع هذه الطريقة قد تتداخل بعض الأيونات الفلزية في هذا الفحص وتؤثر على هذه الطريقة وضع نقطة النهاية غير واضحة ويمكن التخلص من هذا التداخل بإضافة بعض المثبطات **Inhibitor** إلى النموذج المائي. وتؤثر بعض المركبات العضوية أو المواد العالقة التي تؤثر – نقطة النهاية للتفاعل ويمكن السيطرة عليها بواسطة تبخير النموذج المائي الى الجفاف سي حمام مائي وتجفيفه في فرن بدرجة 550 درجة مئوية الى ان تتأكسد جميع المواد العضوي ثم يذاب الناتج بـ (20) مل من حامض الهيدروكلوريك بتركيز 1 نورمالي ويعادل الأس الهيدروجيني الى **PHI=7** بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (1 نورمالي) ثم يكمل الحجم الى 50 مل بالماء المقطر ويبرد المحلول الى درجة حرارة الغرفة وتكمل طريقة العمل كأنه نموذج مائي.

EDTA [0.01] = EDTA [0.02] – 2

علاقة العسرة بالقاعدية

تحسب كل من العسرة والقاعدية دائما بدلالة كاربونات الكالسيوم وبوحدة **mg/l** . وتكافئ القاعدية الناتجة من الكاربونات والبيكاربونات جزء من العسرة الكلية فاذا كانت قيمة العسرة دلات النموذج اكبر من قيمة قاعدية الكاربونات والبيكاربونات في النموذج فيمكن القول بان عسرة الكاربونات = القاعدية.

Alkalinity = Carbonate Hardness

أما العسرة اللاكاربونية **Non Carbonate Hardness** فيمكن ان تساوي العسرة الكلية مطروحاً منها القاعدية

Non Carbonate Hardness = Total Hardness - Alkalinity

و عندما تكون قيمة العسرة مساوية او أقل من مجموع قيمة قاعدية الكاربونات والبيكاربونات فتسمى هذه العسرة بالعسرة الكاربونية فقط

Total Hardness = Carbonate Hardness

$$F = \frac{\text{الوزن المكافئ لـ}CaCO_3 \times (\text{عيارية EDTA}) \times 0.02 \times 1000}{\text{الحجم النموذج المستعمل}(ml\ 50)}$$

التجربة الثانية عشر: تقدير الكالسيوم

يتواجد الكالسيوم بصورة رئيسية من مرور المصدر المائي خلال الترب الكلسية أو خلال طبقات **Lime stone** ، **dolomite**، **Gypsum , gypsi ferous** أو من خلال طرحه من قبل مياه التصريف الصناعي لبعض الصناعات مقدار الكالسيوم الموجود في الماء يتراوح من صفر الى المئات من الملغرامات في اللتر حسب مصدر وطريقة معاملة الماء.

يتحد الكالسيوم مع البيكربونات والكبريتات والسليكات ليكون راسب قد تكون قابل للذوبان او قابلة الذوبان في الماء على السطوح الداخلية لخزانات وأنابيب المراجل واجهزة التبادل الحراري وتسبب في بعض الاحيان انسدادها ، يتحد مع الأحماض الدهنية للصوابين والمنظفات التكوين رواسب حيث لا يكون رغوة وأنما راسب بإزاحة ال **Na** ويحل محلثه ال **Ca** وكلما ازداد تركيز الكالسيوم زادت كمية الراسب وهذا هو الماء العسر. كما أن كربونات وبيكربونات الكالسيوم تسبب عسرة الكربونية بالإضافة الى كربونات وبيكربونات المغنيسيوم تشكل كربونات وبيكربونات الكالسيوم احدى العناصر المسببة للعشرة الكربونية (العسرة المؤقتة) وتسبب كبريتات وكلوريدات الكالسيوم اخذى العناصر الأساسية المسببة للعسرة غير الكربونية اي العسرة الدائمية من صفات كربونات الكالسيوم قليل الذوبان في المياه النقية ولكن وجود CO_2 الناتج عن النشاط النباتي اضافة للأكسدة الهوائية للمواد العضوية يساهم في زيادة سرعة الذوبان في الماء – كربونات الكالسيوم والتي بدورها تسبب العشرة المؤقتة. كما وتزداد قابلية ذوبان كربونات الكالسيوم في الماء في الصيف منه في الشتاء وذلك نتيجة النشاط النباتي الضوئي وتحرر غاز CO_2. الطرق المختبرية الحديثة في القياس هي:

1- **Flame photometric method gl Atomic Absorption Method.**
2- **Permanganate Titration Method.**
3- **EDTA Titration.**

والطريقة المتبعة في المختبر في التسحيح مع **EDTA** حيث يرتبط **EDTA** مع الكالسيوم في **PH** 12 بأضافة **NaOH** ويكون المغنيسيوم قد ترسب بشكل $Mg(OH)_2$ فيرتبط بذلك الدليل مع الكالسيوم فقط هناك بعض التداخلات في هذه الطريقة **Interference** لوجود ايونات اخرى

في النموذج منها ايونات النحاس بتركيز 2 **mg/l** الحديد الثنائي بتركيز 20 **mg/l** الحديد الثلاثي بتركيز

المنغنيز 10 **mg/l** ، الزنك **5 mg/l** الرصاص 5 **mg/l** ، الألمنيوم **10 mg/l** وكذلك القاعدية 30 **mg/l**

التداخل الايوني :اذا كانت قيمة القاعدية اكبر من **300 mg/l** يجب تخفيف حجم معين من النموذج او معادلته بإضافة الحامض (اما H_2SO_4 او **HCL**) اليه ثم يغلى لمدة دقيقتين ويبرد وتكمل عملية القياس.

تحضير الكواشف

أولاً: محلول هيدروكسيد الصوديوم 1 **N** من **NaOH** يذاب 40 **gm** من **NaOH** في 1 لتر من الماء

ثانيا: دليل ميروكسايد Meroxide

يحضر بمزج 0.2 من الدليل مع 100 غم من **NaCl** ويطحن جيدا

ثالثا: محلول EDTA: يحضر ويعاير كما في حساب العسرة.

طريقة العمل:-

1- يؤخذ**50 ml** من النموذج المرشح (او اي حجم ويخفف الى 50 مل)

2- يضاف 2**ml** من هيدروكسيد الصوديوم لضبط ال **PH** بحدود (12 - 13)

3- يضاف دليل الميروكسايد من (0.1 -0.2) حتى يصبح اللون وردي .

4- يسحح ضد **EDTA** حتى يتحول اللون الى اللون البنفسجي (نقطة النهاية)

الحسابات : $PPM = \frac{\text{الوزن المكافئ للكالسيوم} \times 1000 \times B \times A}{\text{الحجم النموذج المستعمل}(ml\ 50)}$

$F = \frac{\text{الوزن المكافئ لـ}Ca \times (\text{عيارية EDTA}) \times 0.02 \times 1000}{\text{الحجم النموذج المستعمل}(ml\ 50)}$

ملاحظات حول الفحص:-

1- في حالة التخفيف يراعي ضرب الناتج النهائي بعدد مرات التخفيف

2- يتم اضافة المحلول المنظم هيدروكسيد الصوديوم بدلا من المحلول المنظم السابق وذلك التكوين **[PH]** للمحلول 12 وبذلك يترسب المغنيسيوم عند هذه ال **[PH]** وبذلك يرتبط الاثيلين داي امين تترا استك اسد مع الكالسيوم فقط.

3- توجد بعض التداخلات عند وجود ايونات اخرى في المحلول مثل النحاس والحديد الثنائي والحديد الثلاثي والمنغنيز والرصاص والالمنيوم.

التجربة الثالثة عشر: تجربة تقدير المغنيسيوم

يتواجد المغنيسيوم في الماء نتيجة مرور الماء خلال بعض الأنواع من الصخور مثل **gypsum dolomite** الصخور الجيرية وكذلك من مياه التصريف لبعض الصناعات خاصة تلك التي تستعمل **dolomitic lime stone** في معادلة المخلفات الحامضية ازائها . كما تكون كلوريدات المغنيسيوم وكبريتات المغنيسيوم (احد اسباب العسرة الدائمية) سبب تآكل انابيب المراجل المستعملة في توليد البخار طريقة تقدير المغنيسيوم يقدر المغنيسيوم حسابيا من نتائج تقدير العسرة والكالسيوم حيث ان:

المغنيسيوم ملغم / لتر = **(A- B)** × الثابت **(F)**

A= حجم **EDTA** لتقدير العسرة

B= حجم **EDTA** لتقدير

$$F = \frac{\text{الوزن المكافئ لـ}Mg \times (\text{عيارية EDTA}) \times 0.02 \times 1000}{\text{الحجم النموذج المستعمل}(ml\ 50)}$$

وللتأكد من قيمة العسرة الكلية حسابيا نطبق المعادلة التالية:

T.H= 2.497(Ca ppm) + 4.118(Mg ppm)

حيث يجب أن تكون القيمة المحسوبة مساوية أو مقاربة للقيمة المقاسة.

المصادر:

غافل: بدور أكرم، أحلام فاضل حسن، سرمد عبد الأمير ناصر، نهلة حاتم عبد الغني، محمود محمد مخلف؛ الفحوصات الكيميائية لتحاليل مياه الشرب والمسطحات المائية والتصاريف الصناعية والآبار المتبعة في مختبرات البيئة 2013؛ وزارة البيئة الوكيل الفني المختبر البيئي المركزي.