Ministry of Higher Education and Scientific Research
AL-Mustaqbal University College of Science
Department of Medicinal Plant Techniques

Biochemistry

Lecture 2

الماء ودرجة تفاعل الاس الهيدروجيني pH

By
Dr. Assel Amer Hadi

جمع عينات المياه:

تجمع عينات المياه في عبوات مصنوعة من مادة البولي اثيلين، تقسم العينة الى قسمين يضاف الى احدهما بضع قطرات من حامض النتريك المختبري المركز للجزء الذي سياخذ الى المختبر لغرض قياس العناصر الثقيلة، الجزء الاخر و الذي سيتم تحليل محتواه من العناصر الرئيسة لا يضاف له الحامض، بعد جمع العينات يتم غلقها باحكام وحفظها بدرجة حرارة 10 °C بعد اجراء القياسات الحقلية و التي تشمل:

(قياس الدالة الهيدروجينية(pH)، التوصيلية الكهربائية (EC)، الاملاح الذائبة الكلية (TDS)، درجة الحرارة و البيكاربونيت).

القياسات الحقلية:

الدالة الهيدروجينية:

- تعرف الدالة الهيدروجينية انها اللوغاريتم السالب لفعالية ايون الهيدروجين وهو مقياس للحامضية والقاعدية تحت الظروف الاعتيادية من ضغط ودرجة الحرارة.

- تعد العامل المسيطر على معظم التفاعلات لانظمة غاز- ماء- صخر مثل التميؤ والبلمرة والامتزاز وتكوين المعقدات وتفاعلات الاكسدة والاختزال.

العوامل التي تؤثر في قيمة الدالة الهيدروجينية في المياه هي:

درجة الحرارة، ووجود البيكاربونات، والكالسيوم، ووجود النباتات المائية،

اذ ان عملية التركيب الضوئي تقلل كمية CO_2 ثم تعمل على زيادة الدالة الهيدروجينية.

HANNA instruments
HI 9811
pH - EC - TDS METER
ON
OFF
pH
mS/cm
g/L
EC / TDS calibration
pH calibration

التوصيلية الكهربائية (EC)

تعرف التوصيلة الكهربائية على انها قابلية مادة معينة على توصيل التيار الكهربائي، كما يمكن تعريفها على انها قابلية توصيل ($1\ cm^3$) من الماء للتيار الكهربائي عند درجة حرارة $25\ ^\circ C$ ، تقاس بوحدة دايسيمنس/ م حسب نظام ST.

تعتمد التوصيلة على درجة حرارة الماء حيث بزيادة درجة الحرارة درجة مئوية واحدة تسبب زيادة في التوصيلية 2%.

مما سبق نستنتج ان التوصيلية الكهربائية تتناسب طردياً مع تراكيز الايونات المذابة وهذه الحالة المثالية، وان تركيز الاملاح المذابة بدوره يتناسب عكسياً مع معدلات التصريف ومنسوب المياه.

الاملاح الذائبة الكلية:

تمثل الاملاح الذائبة الكلية مجموع البقايا الصلبة بوحدات (ppm) عندما يتم تبخير وتجفيف النموذج المائي وتمثل مجموع المكونات الذائبة كافة ، كما تعرف بانها جميعها المواد الصلبة الذائبة في المحلول سواءاً كانت متأينة ام غير متأينة ولا تتضمن المواد العالقة والغازات الذائبة وبوحدات (ppm) تشكل الاملاح الذائبة الكلية املاحاً غير عضوية:

الكالسيوم (Ca^{2+})، المغنيسيوم (Mg^{2+})، البوتاسيوم (K^{1+})، الصوديوم (Na^{1+})، البيكاربونات (HCO_3^{1-})، الكلوريد (Cl^{1-})، الكبرتيات (SO_4^{2-}).

مع كميات قليلة من المواد العضوية . تأتي الاملاح الذائبة الكلية **(TDS)** في مياه الشرب من المصادر الطبيعية، مياه الصرف الصحي والمطروحات الصناعية.

ان تركيز الاملاح الذائبة في المياه يختلف تبعاً لاختلاف المناطق الجيولوجية وبسبب الاختلافات في ذوبانية المعـــــادن. هذه الاختلافات ناتجة فضلاً عن (العامل السابق) من البعد عن المكاشف الصخرية وحركية العناصر الكيميائية المذابة والمواد في الصخور المرافقة والعمليات التبادلية. قيمة (TDS) في مياه الامطار (104 ppm) وللمياه السطحية (120 ppm) ،

يتم تقدير الاملاح الذائبة بطريقة التجفيف وكذلك عن طريق جمع الايونات وفي هذه الحالة تسمى (Total converted salts). بعد ذلك يتم حساب نسبة الخطأ بين الطريقتين حسب المعادلة الاتية:

$$T\% = \frac{T_{DSM} - T_{DSC}}{T_{DSM}} x100$$

T% = النسبة المئوية للاختبار

T_{DSM} = مجموع الاملاح الذائبة محسوبة بطريقة التجفيف

T_{DSC} = مجموع الاملاح الذائبة محسوبة بطريقة جمع الايونات

اذا تراوحت الفروقات النسبية بين (T_{DSM}) و (T_{DSC}) ما بين 0-5% يمكن استخدام النتائج في التفسيرات الجيوكيمائية، اما اذا تراوحت ما بين 5- 10% يمكن استخدامها بحذر واذا زادت عن 10% فلا يمكن الاعتماد على النتائج.

قد يلاحظ ان القيم المحسوبة من التبخر اعلى من تلك المحسوبة من جمع الايونات وذلك للاسباب الاتية:

1- عدم تحليل المواد العضوية وعدم اشتراك العناصر النادرة.

2- يحسب تركيز الكاربونيت والبيكاربونات بالطريقة الحسابية ولكن في اثناء التجفيف تتحول ايونات البيكاربونات مع انطلاق CO_2 وترسيب $CaCO_3$ مما يؤثر في التركيز بطريقة التبخير.

حساب الاملاح الذائبة الكلية TDS بطريقة التجفيف

1- ناخذ بيكر سعة (100 ml) نغسله بالماء المقطر ونضعه في الفرن لغرض التجفيف وبعد التجفيف نضعه جانباً حتى يبرد.

2- نضع (100 ml) من العينة المراد حساب الاملاح الذائبة الكلية لها في البيكر المجفف ونضعه في الفرن حتى جفاف العينة تماماً.

3- تبريد البيكر نقوم بوزن البيكر مع العينة الجافة والفرق في الوزن بين الوزن البيكر وهو فارغ والبيكر مع العينة الجافة هو وزن الاملاح الذائبة الكلية بعد ضربها بالقيمة (10000) لغرض تحويلها الى وحدات ملغم/ لتر.

يتم حساب الايونات الرئيسة بالطرق التالية:

1- تعيين ايوني Na^+, K^+ بوساطة (flame photometer).

2- Mg^{2+}, Ca^{2+} بوساطة التسحيح باستعمال محلول (EDTA).

3- Cl^- بوساطة التسحيح مع محلول نترات الفضة.

4- HCO_3^- بالتسحيح مع حامض الكبريتيك والدليل صبغة المثيل البرتقالية والفينونفتالين.

5- SO_4^{2-} باستخدام الطريقة الوزنية وذلك بترسيبه على شكل كبريتات الباريوم باستعمال كلوريد الباريوم.

تصنيف المياه حسب نسبة الاملاح الذائبة الكلية (TDS)

Water class	Gorrel, 1958	Atovisk, 1962	Drever, 1997
Fresh water	0-1000	0-1000	<1000
Slightly brakisk	-	1000-3000	-
Brakish water	1000-10000	10000-100000	-
Saline water	-	-	35000
Brine water	>100000	>100000	>35000

الايونات الرئيسة (الايونات الموجبة)

1- ايون البوتاسيوم K^{1+}

يعد البوتاسيوم من الفلزات اقل وفره من الصوديوم ومصدره التجوية الكيميائية للمعادن الحاوية على البوتاسيوم مثل معادن الفلدسبار (المايكروكلاين والاورثوكليز)، في صخور المتبخرات مثل معدن السلفايت كما يوجد بنسب اقل من الصوديوم .

يصل تركيز البوتاسيوم في المياه السطحية الى (2.3 ppm).

2- ايون المغنيسيوم Mg^{2+}

المغنيسيوم من الفلزات القلوية الارضية، له حالة تأكسد واحدة في المياه يوجد المغنيسيوم في معدن الدولومايت الذي يعد ثاني اهم المعادن الكاربونايتية بعد الكالسايت ايضاً في الصخور النارية الفيرومغنيسية وفي معادن البايروكسين والامفيبول والاوليفين، كما ان المعادن الطينية تعد مصدراً اخر لايون المغنيسيوم في المياه. يعد كلوريد وكبريتات المغنيسيوم من اكثر مركبات المغنيسيوم التي لها القابلية على الذوبان، وبالرغم من الذوبانية العالية للمغنيسيوم يبقى وجوده بتراكيز اقل من الكالسيوم في المياه الطبيعية، يعود ذلك الى بطئ ذوبان الدولومايت الحاوي على المغنيسيوم قياساً بوجود وفرة كبيرة للكالسيوم في القشرة الارضية، تحتوي المياه البحرية على تركيز من المغنيسيوم يعادل خمسة اضعاف تركيز الكالسيوم.

3- ايون الصوديوم Na^{1+}

يعد ايون الصوديوم من اكثر الفلزات القلوية وجوداً في الطبيعة ، يعد الفلدسبار القلوي المصدر الاساسي لهذا العنصر كما يوجد في معادن المتبخرات. للصوديوم املاح عديدة مثل: $NaHCO_3$ الذي يعد اقل ذوباناً، وملح NaCl الاكثر انتشاراً في الطبيعة . المعالجة الكيميائية للمياه باستخدام فلوريد الصوديوم او بيكاربونات الصوديوم تؤدي الى زيادة تركيز الصوديوم الى (30 ppm) في الميـــــاه. كما ان للفعاليات البشرية تاثير في زيادة الصوديوم في المياه مثل: استخدام الاملاح في الاحتياجات البيتية، واستعمال كبريتات الصوديوم في صناعة المنظفات، فضلاً عن استخدام مياه الفضلات في الري الذي يرفع تركيز الصوديوم في المياه السطحية الى (6.3 ppm). مصدر الصوديوم في المياه الطبيعية ياتي من تجوية بلاجيوكليز فلدسبار كما تحتوي المياه ذات الاملاح الذائبة الكلية التي تتراوح ما بين (1000- 5000 ppm) على صوديوم اعلى من (100 ppm).

4- ايون الكالسيوم Ca^{2+}

ايون الكالسيوم من اكثر العناصر الفلزية القلوية الارضية شيوعاً.

يعد عنصر اساسي للنبات والحيوان وياتي ايون الكالسيوم من التجوية الكيميائية للصخور والمعادن الحاوية على ايون الكالسيوم والمتمثلة في معادن الصخور النارية مثل: الامفيبول والفلدسبار، والبايروكسين. معادن الصخور الرسوبية مثل: الكالسايت، والدولومايت، والاراغونايت، والفـــلورايت. يصل تركيز الكالسيوم في مياه الانهار الى (15 ppm) كما تساهم الفعاليات البشرية في اطلاق ايون الكالسيوم وزيادته.

الايونات السالبة:

1- ايون البيكاربونات HCO_3^{1-}:

تعد البيكاربونات مصدراً للقلوية اضافة الى الكاربونات و هي قابلية نموذج الماء للتفاعل مع ايونات H^+ او قابلية المحلول لتعادل محلول حامضي،

المصادر الاساسية لايوني الكاربونات والبيكاربونات:

غاز CO_2 الموجود في الجو الذي يذوب في المياه يعد من اهم مصادر الكاربونات والبيكـــــاربونات كما ان عملية البناء الضوئي لها تأثير كبير في تكونهما. عندما تكون اذابة المعادن الكاربوناتية بحامض الكاربونيك تساهم في قلوية المياه ضعف ما تكون عليه في تجوية المعادن السليكاتية.

3- تجوية المعادن السليكاتية والكاربوناتية بواسطة حامض الكاربونيك.

$$2KAlSi_3O_8 + 2H_2CO_3 \longrightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2K^+ + 4H_4SiO_4 + 2HCO_3$$

K-Feldspar — Kaolinite — Silicic ac

4- عملية اختزال النترات والنتريت بوساطة المواد العضوية بوجود البكتريا المختزلة للنترات وحسب المعادلة الاتية:

$$5HCHO + 4NO^{3-} \longrightarrow 2N_2 + 4HCO_3^{1-} + CO_2 + 3H_2O$$

كذلك من اختزال الكبريتات:

$$2CH_2O + SO_4^{2-} \longrightarrow H_2S + 2HCO_3^-$$

5- يتأثر تركيز ايون البيكاربونات بتغير قيمة الدالة الهيدروجينية، حيث ان لوغاريتم فعالية HCO_3 يزداد مرة واحدة بزيادة الدالة الهيدروجينية وحدة واحدة، بالنسبة لايون (CO_3^{2-}) فيزداد تركيزه مرتين بزيادة الدالة الهيدروجينية وحدة واحدة، من هذا نلاحظ ان حامض الكاربونيك شائع في pH< 6.3، (CO_3^{2-}) شائع في pH< 10.3 كما نجد ان في pH< 8.3، يكون ايون البيكاربونات هو الشائع في المياه اذ ان قيمة الدالة الهيدروجينية (8.3) هي النقطة التي يتحول فيها جميع H_2CO_3 الى HCO_3 وتحت هذه القيمة يتحول جميع CO_3 الى HCO_3.

2- ايون الكبريتات SO_4^{2-}:

ياتي ايون الكبريتات من اذابة صخور المتبخرات مثل الانهيدرايت والجبسم وعملية المزج بين المياه العذبة ومياه البحر والمياه الحامضية ، ياتي ايضاً من الاسمدة الكيميائية ومساحيق الغسيل والدباغة والمبيدات الحشرية ومن ثاني اوكسيد الكبريت (SO_2) الموجود في الجو.

ممكن ان ياتي من البايرايت والتفاعل مع $CaCO_3$ كما في المعادلة الاتية:

$$FeS_2 + 3.8O_2 + 2\,H_2O + 2CaCO_3 \rightarrow Fe(OH)_3 + 2Ca^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2CO_2$$

يعد ايون الكبريتات اقل تاثراً بالعمليات الكيميائية ويزداد تركيزه عند تعرض المياه لترسيب حامضي. كما تعمل زيادة الكبريتات في المياه على تكوين كبريتيدات غير ذائبة تساعد على خفض حركية العناصر في البيئة.

3- ايون الكلوريد Cl^{1-}

المصدر الاساسي لايون الكلورايد هو صخور المتبخرات مثل: السلفايت، الهالايت و مياه البحر، و في الصخور النارية مثل الاباتايت والسودولايت فلدسباثويد. يوجد ايضاً في مياه الري والفضلات الصناعية، كما ان معالجة المياه بالكلورايد يمكن ان تؤدي الى زيادة تركيز الكلورايد في المياه.

يكون الكلورايد املاحاً سهلة الذوبان ولا تمتز بسهولة على المعادن الطينية، ويعد متحركاً جداً في الغلاف المائي. بسبب ذوبانية املاح الكلورايد فلا يمكن ازالته بسهولة من المحاليل بعملية التجمد والتبخير والترشيح العالية.

يستخدم الكلورايد دليلاً على التغيرات الكيميائية لانه يبقى بشكل حر ولا يميل الى تكوين الازواج الايونية في المحلول، هذا يعود الى ايون الكلور نفسه اذ يمتاز بكونه ايوناً محافظاً من الصعب ان يشترك في التفاعلات الكيميائية التي من الممكن ان تحدث بين اي جسمين مائيين مختلفين في الخواص.

الايونات الثانوية:

1- ايون النترات NO_3^{1-}

تعد النترات احد اشكال دورة النتروجين في الطبيعة حيث يعد النتروجين عنصراً مهماً في الدورة البايوجيوكيميائية ويوجد في المواد العضوية في التربة والفضلات الصناعية، غاز NO_2 في الجو ناتج من عوادم السيارات والاسمدة الكيمياوية و الاخيرة تمثل المصدر الرئيس للنترات. معدله في مياه الشرب (50 ppm) بزيادة تركيزه عن هذا الحد تسبب مشاكل صحية للانسان.

2- ايون الفوسفات PO_4^{3-}

يوجد الفوسفات في القشرة الارضية بشكل فسفور بنسبة 0.12% وزناً والجزء الاعظم منه يدخل في تركيب مجموعة معادن الـ (Apatite)، تحتوي الصخورالرملية والكاربونات على (700, 400, 170 ppm) على التوالي، يعد الفسفور ذو ذوبانية قليلة في معظم مركباته اللاعضوية، كما يعد عنصراً غذائياً مهماً للكائنات الحية.

يوجد الفسفور بشكله الذائب والعالق في الماء باشكال عديدة:

(Poly phosphate, Organic phosphate, Orthophosphate)

ينتج الاول بالدرجة الاولى من طرح فضلات المصانع والاسمدة ومياه الري التي وصلت الى المياه السطحية ومياه الامطار.

في حين ينتج الـ Poly phosphate من مساحيق الغسيل او من الفضلات المنزلية يتحول هذا النوع الى Orthophosphate ، الـ Organic Phosphate فينتج من الفعاليات الحيوية للنباتات المائية حيث يحول الـ Plankton الى Orthophosphate الى مركبات فوسفاتية عضوية.

العسرة الكلية (TH)

تعرف العسرة الكلية انها الخاصية التي تبطل عمل الصابون في المياه وتعمل على تكوين التكلس في جدران الانابيب والاوعية المستخدمة في التسخين، ذلك لاحتواء المياه على تركيز عالي من الكالسيوم والمغنيسيوم، تحسب العسرة الكلية من تركيز ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم بوحدات (ppm) حسب المعادلة الاتية:

$$TH = 2.497\ Ca + 4.115\ Mg$$

الدرجة المقبولة لعسرة المياه قد تختلف من مجتمع لاخر اعتماداً على الظروف المحلية وتكون نسبة ايون الكالسيوم ما بين (100- 300 ppm) وايون المغنيسيوم اقل من ذلك. اعتماداً على تداخل عوامل مثل الدالة الهيدروجينية، كما ان المياه ذات العسرة الاعلى من (200 ppm) تسبب زيادة في استهلاك الصابون ومن ثم صعوبة في عمل الرغوة، كما ان المياه العذبة ذات العسرة الاقل من (100 ppm) من المحتمل ان تؤدي الى تأكل انابيب المياه. لا توجد قيمة محددة للعسرة الكلية في المياه يمكن من خلالها قياس التاثيرات الصحية الناجمة عن زيادة قيمة العسرة. لكن منظمة الصحة العالمية عام (2006) اقترحت حداً اعلى للعسرة في المياه وهو (500 ppm).

نسبة امتزاز الصوديوم (SAR)

يتم حساب نسبة امتزاز الصوديوم (Sodium Adsorbtion Ratio) حسب المعادلة الاتية:

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{(Ca + Mg)/2}}$$

SAR	Water Class
<10	Excellent
10-18	Good
18-26	Fair
>26	poor

من تركيز ايونات المغنيسيوم والكالسيوم والصوديوم بوحدات (الملي مكافئ/ لتر) epm

الصيغة الهيدروكيميائية:

بعدالحصول على النتائج (تركيز الايونات الرئيسة) بوحدات (ppm) يتم حساب تركيز الايونات بوحدات (epm) ثم بوحدات (epm %) لغرض اجراء الحسابات اللاحقة، لحساب تركيز الايونات بوحدات (epm) نطبق المعادلة التالية:

epm = ppm/ الوزن المكافئ

(الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي/ التكافؤ)

الاوزان المكافئة للايونات الرئيسة كالتالي:

No.	Ions	Equivalent Weight
١	Sodium (Na^{1+})	٢٣,٠٠
٢	Potassium (K^{1+})	٣٩,١٠
٣	Calcium (Ca^{2+})	٢٠,٠٤
٤	Magnesium (Mg^{2+})	١٢,١٦
٥	Carbonate ($CO3^{2-}$)	٣٠,٠٠
٦	Bicarbonate ($HCO3^{1-}$)	٦١,٠١
٧	Sulfate ($SO4^{2-}$)	٤٨,٠٣
٨	Chloride (Cl^{1-})	٣٥,٤٦

يتم تحديد الصيغة الهيدروكيميائية بالاعتماد على معادلة (Korolove, 1955)، يعبر عن الصيغ الهيدروكيميائية بالنسبة المئوية لوحدات الملي مكافئ/ لتر (%epm) للايونات الموجبة والسالبة التي تزيد نسبتها عن (١٥%)، والملوحة بوحدات ملغم/لتر. والدالة الهيدروجينية وحسب نتائج تحليل الايونات الرئيسة.

- الصيغة الهيدروكيميائية للعينة:

$$TDS\ (2800\ mg\ /1)\ \frac{\begin{matrix} Cl^- & SO_4^{2-} & HCO_3^- \\ 50.6 & 27 & 19.6 \end{matrix}}{\begin{matrix} Mg^{2+} & Ca^{2+} & Na^+ & K^+ \\ 69.6 & 19.19 & 10.77 & 0.39 \end{matrix}}\ pH\ (7.9)$$

* نوعية المياه هي: **Ca- Mg- HCO_3 - SO_4-Chloride**

الاملاح الافتراضية Hypothetical Salts:

لتحديد انواع الاملاح الافتراضية في عينات المياه يتم اعتماد الاسلوب المتبع في (Collins, 1975) القاضي بارتباط الايونات الرئيسة مع بعضها على وفق التتابع الترسيبي للاملاح بوحدات (epm%). تكون الاملاح حسب (Collins, 1975):

($CaHCO_3$, $CaSO_4$, $MgCO_3$, $MgSO_4$, $MgCl_2$, Na_2SO_4, NaCl, KCl).

نسبة الملح (CaHCO3) هي نسبة ايون البيكاربونات (HCO3) مع طرحه من نسبة ايون الكالسيوم (Ca2+)، اما نسبة الملح (CaSO4) تمثل بقية الايونات (Ca2+)، نسبة الملح (MgCO3) يمثل نسبة ايون الكاربونيت (CO32-) في بعض الاحيان لا يوجد تركيز لايون الكاربونيت او يوجد بنسب ضئيلة فيضاف الى ايون البيكاربونات، بالتالي سوف لن يتكون الملح (MgCO3) . عدم تكون ايون الكاربونيت

يعود الى قيمة الدالة الهيدروجينية لعينات المياه حيث يبدأ تكون ايون الكاربونيت بعد القيمة (8.3) للدالة الهيدروجينية، تحت هذه القيمة فيتحول كل (CO_3^{2-}) الى (HCO_3^-).

بعد الملح ($MgCO_3$) يتكون الملح ($MgSO_4$) والذي يمثل بقية (Mg) اذا كانت اقل من (SO_4^{2-}) او بقية (SO_4) اذا كانت اقل من (Mg^{2+}) بعد ذلك سيتكون الملح ($MgCl_2$) الذي يمثل بقية (Mg^{2+}).

بعد ذلك يتكون الملح (Na_2SO_4) الذي يمثل بقية (SO_4^{2-}) بما ان قيمة (SO_4^{2-}) استنفذت من المحلول عند تكوين الملح ($MgSO_4$) اذن لن يتكون الملح (Na_4SO_4) ثم يتكون الملح ($NaCl$) الذي يمثل نسبة (Na) مع ما تبقى من ايون الكلوريد (Cl^-) بعد تكون الملح ($MgCl_2$)، ثم الملح (KCl) الذي يمثل قيمة (K^+) في المياه مع بقية (Cl^-).

صلاحية مياه الانهار المدروسة لشرب الانسان:

لتقويم صلاحية المياه لاغراض الشرب، يتم اعتماد مواصفات منظمة الصحة العالمية قياسها مع النتائج المستحصلة.

حدود تركيز الايونات الموجبة والسالبة لمياه الشرب حسب (WHO, 2006) بوحدات (ppm)

الايونات	Na^{1+}	K^{1+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^{1-}	NO_3^{1-}	pH	TDS
WHO, 2006	200-250	-١٢ ١٠	١٠٠	٧٥	-٣٥٠ ١٢٥	٢٥٠	-٤٥ ٢٥٠	٥٠	-٦,٥ ٩,٥	١٠٠٠

Thank you