م. د. عمر ادريس صالح
م. د. محمد محمود سليمان
م. م. سهى سعد علي

العسرة (Hardness)

مقدمـــة

العسرة هي قابلية الماء على ترسيب الصابون، والماء العسر هو ذلك الماء الذي يحتاج إلى كمية من الصابون لاعطاء رغوة وهو الذي يترك ترسبات على جدران أنابيب المياه الحارة والمراجل، كما يترك ترسبات على منظومات توزيع المياه أيضاً. ويترسب الصابون في الماء العسر بسبب وجود ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم الثنائية في الماء وأيونات معدنية اخرى متعددة التكافؤ مثل الحديد، الالمنيوم، القصدير، والخارصين وكذلك ايون الهيدروجين. وتكون أملاح العسرة في الماء على شكل كاربونات، بيكاربونات، كلوريدات، كبريتات ونترات الايونات أعلاه.

وتنشأ المياه العسرة عندما تسقط مياه الامطار على الأرض وتذيب الاملاح من التربة وتزداد قابلية ذوبان املاح التربة بماء المطر بسبب غاز ثاني اكسيد الكاربون الناتج عن عمليات التخمر في التربة. وتسمى العسرة الكاربونية (Carbonate hardness) بالعسرة المؤقتة (Temporary hardness) لأنها يمكن ان تترسب بالغليان. أما العسرة المتكونة من غير الكاربونات (Non Carbonate hardness) فتسمى بالعسرة الدائمة (Permenent hardness) لانها لا يمكن ان تترسب أثناء الغليان مثل عسرة الكبريتات والكلوريدات والنترات. وهناك مياه طبيعية تحتوي على تراكيز عالية من ايونات الصوديوم مثل مياه البحار ويمكن ان تسبب ترسيب للصابون وتحول دون رغوته بالماء وذلك بسبب خاصية تأثير الايون المشترك (Common ion effect) ولكنها لا تعد من المياه العسرة لأن الصوديوم لا يسبب العسرة وهذا ما يسمى بالعسرة الوهمية (Pesudo hardness).

يتم تقدير العسرة الكلية للمياه بدلالة $CaCO_3$ باستخدام التسحيحات المباشرة بوجود دليل فلزي هو Eriochrom black T (E.B.T) في وسط قاعدي منظم (pH=10). وتقسم العسرة كما موضح في الفقرة أعلاه إلى عسرة مؤقتة (بيكاربونات العناصر) وعسرة دائمية (كلوريدات وكبريتات ونترات العناصر) ويمكن إزالة العسرة المؤقتة بالغليان أو بإضافة هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH_2$. لاحظ المعادلة التالية:

$$Ca(OH_2 + 3Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow 4CaCO_3 + H_2O + 2CO_2$$

أما في الطبيعة فتقوم الطحالب بفعل ذلك وخاصة في البحيرات حيث تستغل CO_2 كمصدر للكاربون وبذلك ترتفع الدالة الحامضية. بينما العسرة الدائمية تزال بواسطة المبادلات الأيونية Ion exchange.

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

ويمكن القول بأن عسرة المياه تختلف باختلاف المورد المائي إذ تكون المياه السطحية أقل عسرة من المياه الجوفية وهذا يتبع الخاصية الجيولوجية للأرض التي تجري عليها المياه أو تمر من خلالها.

ويعد قياس عسرة الماء من الأمور المهمة التي تحدد ملائمة الماء للاستخدامات المختلفة، ويمكن ان يعتبرها المهندس أساس يعتمد عليه في تصميم وحدات التحلية.

وتمثل قيمة العسرة التركيز الكلي لأيونات الكالسيوم والمغنيسيوم معبراً عنها بدلالة كاربونات الكالسيوم ويجب ان تؤخذ بنظر الاعتبار العسرة الناتجة عن الايونات المعدنية الاخرى مثل الحديد، المنغنيز، الالمنيوم، القصدير والخارصين إذا وجدت في الماء بتراكيز مهمة علماً ان تراكيزها في المياه الطبيعة قليلة لأن قابلية ذوبانها في الماء في الـ(PH) الطبيعية قليلة جداً ولايمكن الاهتمام بها كثيراً كمسببات للعسرة.

طـرق ايجاد العسرة:

يمكن ايجاد عسرة المياه بأحد الطرق التالية:

(1) الطريقــة الحسابية: Hardness by calculation

يمكن استخدام هذه الطريقة في قيمة العسرة بدلالة كاربونات الكالسيوم لأي أيون موجب موجود في الماء ومسبب للعسرة وذلك بضرب تركيز هذا الايون بعد ايجاده بإحدى الطرق المتبعة مختبرياً بقيمة عددية Factor numberناتجة عن قسمة الوزن المكافئ لكاربونات الكالسيوم على الوزن المكافئ لذلك الايون.

$$\text{عسرة الايون ملغم/لتر} = \text{تركيز الايون (ملغرام/لتر)} \times \frac{\text{الوزن المكافئ لكاربونات الكالسيوم}}{\text{الوزن المكافئ للايون}}$$

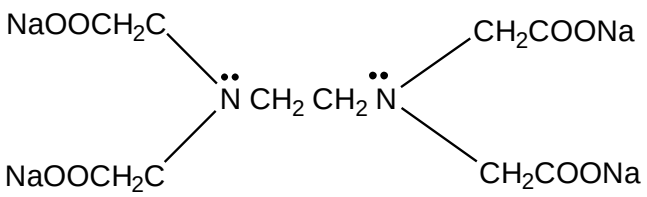
وتعد هذه الطريقة من الطرق الدقيقة في حساب العسرة ولكن من الصعب تطبيقها بصورة دائمية لأنها تحتاج إلى طرق تحليلية متكاملة في إيجاد تركيز الايونات الموجبة وخاصة إذا كانت غير الكالسيوم والمغنيسيوم.

والجدول (1) يشير إلى القيمة العددية Factor number للأيونات والتي تنتج عن قسمة الوزن المكافئ لكربونات الكالسيوم على الوزن المكافئ للأيون.

الايون الموجب	القيمة العددية(Factor)
Ca	2.497
Mg	4.116
Sr	1.142
Fe	1.792
Al	5.564
Zn	1.531
Mn	1.822

(2) طريقــة التسحيح باستخدام EDTA

المعقدات الكيميائية عبارة عن مركبات متعادلة أو أيونية تتألف من أواصر تناسقية تنشأ بين الفلز (حامض لويس) الذي يستقبل الالكترونات والليكاند (قاعدة لويس) حيث يمتلك الليكاند مواقع تحتوي على زوج الكتروني أو أكثر من الالكترونات غير المشاركة. وهناك أنواع عديدة من الليكاندات المخلبية (Chelat) تصنف حسب عدد الأزواج الالكترونية التي تمنحها إلى الفلز ويعد Ethylene Diamine (EDTA) Tetra Acetic Acid من الليكاندات المخلبية متعددة المخلب أو متعددة السن (Poly dentate). ويكون بهيئة ثنائي الملح Na_2EDTA الذي تمكن أهميته في سهولة ذوبانه وتحلله المائي الضعيف ولكونه مادة نقية يمكن أن يحفظ المحلول لفترة طويلة.



Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid (EDTA)

ويعد (Na2EDTA) أفضل عامل مسحح في هذا النوع من التسحيحات (تسحيحات تكوين المعقدات) لتكوينه معقدات فلزية ذائبة مستقرة كما أن تفاعله انتقائياً عند تقدير العناصر فضلاً عن تحديد نقطة الانتهاء بشكل واضح باستخدام دلائل فلزية مثل Eriochrome black T (E.B.T) أو الميروكسيد Murexied.

لذا فانه يمكن تطبيق هذه الطريقة في إيجاد العسرة لمياه الشرب، المياه السطحية والمياه الجوفية وكذلك فضلات المياه وهي مناسبة لكل التراكيز إذ يمكن استعمالها في التراكيز العالية بعد تخفيف النموذج بالماء المقطر.

نظرية التجربة:

عندما تكون قيمة الـ(PH) للنموذج تساوي (10) يحتل كل من ايون الكالسيوم وأيون المغنيسيوم المسببان للعسرة أيون الصوديوم الموجودة في مادة التسحيح (Na_2EDTA) ويمكن ملاحظة نقطة التكافؤ بدقة عند استعمال مادة الـ(Eriochrome black T) كدليل والتي عندها يختفي اللون الأحمر الخمري (Wine red) الذي يدل على وجود ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم ويظهر اللون الأزرق كنتيجة لاختفاء هذه الايونات من المحلول.

تقيس طريقة الـ(EDTA) العسرة الناتجة عن ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم فقط.

طريقــة العمــل:

1. يتم أخذ كمية معينة من النموذج (25) مل إلى دورق مخروطي.
2. يضاف (2-3) مل واحد من محلول الامونيا المنظم وهذه الكمية كافية لجعل الـ PH للنموذج تساوي (10).
3. تضاف قطرة إلى قطرتين من الدليل السائل أو قليل من الدليل الجاف Erio chrome black T .
4. تجري عملية التسحيح بإضافة محلول الـEDTA ببطء مع الرج إلى أن يتغير اللون من الاحمر الخمري إلى الأزرق.
5. كرر العملية مرتين إلى ثلاث مرات واستخرج معدل القراءات ثم أحسب العسرة بدلالة $CaCO_3$.

6. عند قياس العسرة التي أقل من (5) ملغرام/لتر يؤخذ حجم أكبر من النموذج يعادل (100- 1000) مللتر ويضاف إليه كمية أكبر من المنظم ومن الدليل ثم يسحح ببطء باستخدام سحاحة دقيقة جداً.

الحسـابات:

1L 1M EDTA = 100.09 gm $CaCO_3$

$$\text{تركيز العسرة (TH) (ملغرام/لتر) بدلالة } CaCO_3 = \frac{\text{N1000} \times \text{V} \times 100.9}{\text{حجم النموذج}}$$

ولما كانت:

V- تمثل حجم الـ EDTA بالمللتر المستعمل لتسحيح النموذج.

N- تركيز محلول الـEDTA المستعمل ويساوي (0.010M).

قياس الكالسيوم والمغنيسيوم بطريقة التسحيح مع (EDTA)

مقدمـــة:

يوجد الكالسيوم في المياه الطبيعية، وللكالسيوم علاقة بصحة الإنسان والاستخدامات الزراعية للمياه فهو ضروري للنمو الطبيعي للنبات وتكوين الكلوروفيل كما يؤدي إلى تحسين نفاذية التربة وتقليل التأثير الضار للصوديوم. كما يوجد المغنيسيوم في المياه الطبيعية ايضاً ويكثر وجوده في مياه العيون المعدنية والبحار وله تأثير ضار صحة الانسان إذا زاد تركيزه في الماء عن (125) ملغرام/لتر ويعتبر وجوده في الماء ضروري للأستعمال الزراعي فهو من العناصر الضرورية لنمو النباتات وتكوين الكلوروفيل كذلك ولكن زيادة تركيز هذين الايونين تأثير سلبي على صلاحية الماء للاستخدامات المختلفة.

أســـاس التجربة:

عند الفحص بطريقة (EDTA) تحتل ايونات الكالسيوم Ca^{++} أيونات الصوديوم Na^{+1} الموجود في محلول EDTA عندما تكون قيمة الـ(PH) أكثر من (12) بينما تترسب ايونات المغنسيوم على شكل هيدروكسيدات المغنيسيوم.

الأجهزة المستخدمة:

1. جهاز التسحيح الاعتيادي أو جهاز التسحيح الاوتوماتيكي.

والمواد الكيميائية المستخدمة:

1. محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH (1N).
2. محلول EDTA بتركيز (0.01M).
3. الدليل Eriochrome black T (E.B.T) أو بربرات الامونيوم Murexied.
4. محلول الأمونيا المنظم (pH=10)

طريقة العمل:

1. تقاس العسرة الكلية للنموذج، (راجع طريقة قياس العسرة بالتسحيح مع محلول EDTA).
2. يوخذ حجم معين من النموذج (25) مل من المادة المسححة ويضاف اليه (2 مل) من محلول هيدروكسيد الصودوم (1N) لجعل قيمة الرقم الهيدروجيني له بين (12-13).
3. يضاف إلى المحلول قطرة أو قطرتين من الدليل السائل أو (0.1 – 0.2) ملغم من الدليل الجاف. ويجب اجراء عملية التسحيح بسرعة لان الدليل غير مستقر في المحلول القاعدي.
4. يسحح باستخدام محلول (Na_2 EDTA) إلى ان يتغير اللون من البنفسجي إلى الوردي ثم إلى الأزرق الثابت.

ملاحظة: واذا عاد اللون إلى الوردي خلال (30-60) ثانية تضاف كمية اخرى من المادة المسححة إلى ان يتحول **اللون** إلى الأزرق.

5. تحسب كمية المادة المسححة المستعملة للنموذج (EDTA) بالملليتر.

6. كرر العملية مرتين إلى ثلاث مرات واستخرج معدل القراءات ثم أحسب العسرة بدلالة $CaCO_3$.

الحســـابات:

1L 1M EDTA = 100.09 gm $CaCO_3$

$$\text{العسرة الكلية بدلالة } (CaCO_3) \text{ ملغرام/لتر} = \frac{V \times N \times 1000 \times 100.9}{\text{حجم النموذج بالملليتر}}$$

$$\text{عسرة الكالسيوم ملغرام/لتر} = \frac{V \times N \times 1000 \times 40}{\text{حجم النموذج بالملليتر}}$$

حيث أن:

V - حجم المادة المسحة المستعملة للنموذج (EDTA) بالملليتر.

N – تركيز EDTA (0.01M).

ويمكن ايجاد تركيز المغنيسيوم كما يلي :

عسرة المغنيسيوم = (العسرة الكلية – عسرة الكالسيوم)

mg/l mg/l mg/l

بدلالة $CaCO_3$ بدلالة $CaCO_3$