



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية

كلية العلوم | قسم الكيمياء

دراسة حول تحليل مركبات التراي هالو ميثان THMS باستخدام  
تقنية GAS (GC) في المياه الملوثة بهذه المركبات

بحث تقدم به الطالبة:

نور نعمه حسن

الى قسم الكيمياء كلية العلوم اجامعة القادسية

كجزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علوم الكيمياء

بأشراف :

د. حسن محمد لعبي

٢٠١٨ م

١٤٣٩ هـ

## بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(... وَمَا يَعْزُبُ عَنْ رَبِّكَ مِنْ مِثْقَالِ ذَرَّةٍ فِي

الْأَرْضِ وَلَا فِي السَّمَاءِ وَلَا أَصْغَرَ مِنْ ذَلِكَ وَلَا

أَكْبَرَ إِلَّا فِي كِتَابٍ مُبِينٍ)

صدق الله العلي العظيم

سورة يونس / الآية 61

## الإهداء

إلى منارة العلم وعلم المدي النبي محمد (ص)

إلى وطني الحبيب والقلب الجريح

عراقي الغالي

إلى من أوصى الله بطاعتها

والدي

إلى أخوتي وأخواتي

إلى كل من ساعدني في إنجاز البحث

اهدي جهودي المتواضعة

## شكر وتقدير

لا يسعني بعد أن أتم الله بنعمته طي نبي انجاز  
كتابة البحث الا أن أتقدم بالشكر والامتنان إلى  
استاذي المشرف على البحث د. حسن محمد  
لهيبي الذي واكب انجاز هذا البحث وتفضل طي  
بتوجيهاته السخية وملاحظاته السديدة لتقويم  
هذا الجهد واخراجه على ما هو عليه فجزاه الله  
علي خير الجزاء.

كما أتقدم بالشكر والامتنان إلى اساتذتي  
الكرام، جبا واحتراما واعتزازا وهو فانا بالجميل.  
كذلك أتقدم بوافء شكري لملائي في كلية  
العلوم قسم الكيمياء.....

## جدول المحتويات

رقم الصفحة	الموضوع
(٣-٤)	الخلاصة
٥	الفصل الاول
(٦-٧)	١-المقدمة
٧	١,٢- كروموتوغرافيا الغاز
٧	١,٣- المكونات الاساسية لكروموتوغرافيا الغاز
٨	أولاً: الغاز الحامل (طور متحرك) Carrier Gas
٩	ثانياً: وحدة الحقن Injection port
٩	ثالثاً: عمود الفصل Separator Column
٩	رابعاً: الكاشف Detector
١٠	خامساً: اداة التسجيل Recorder

١٠	١-٢- (٢,١) - الأعمدة المستعملة في كروماتوغرافيا الغاز
١١	الفصل الثاني
١٢	١,٢- طريقة العمل
١٢	٢,٢- المواد الكيميائية والعينات
١٣	٣,٢- طرق العمل
١٣	٤,٢- إعداد قارورة لجمع العينات
١٣	٥,٢- جمع العينات
١٤	٦,٢- تحليل المصادر الطبيعية
١٤	٧,٢- اختبار مع المرشحات المنزلية
١٥	الفصل الثالث
١٦	١,٣ - النتائج والمناقشة
١٦	٢,٣ - تأثير التملح
١٦	٣,٣ - كفاءة التطهير

١٧	٤,٣- معايير الجودة التحليلية
(١٧-٢٠)	٥,٣- تحديد THM في نظام توزيع المياه
٢٠	٦,٣- الاستنتاج
٢١	الفصل الرابع
(٢٢-٢٣)	المصادر

في جميع العينات التي تم جمعها داخل محطة المعالجة قبل الكلورة ، لم يلاحظ أي THM. بالإضافة إلى حقيقة أن المصادر الطبيعية لم تقدم مثل هذه المركبات ، فإن هذه النتيجة دليل على العلاقة بين كلورة الماء وتشكيل THM.

عمليا كانت كل النتائج من المنطقة الثانية ، أعلى من التركيز الأقصى الذي يحدده القانون ، والذي هو ١٠٠ ملغم L-1 من THM. كان متوسط التركيز الموجود حوالي ١٥٢,٣ ± ٢,٥ ميكروغرام L-1. وكان كلوروفورم وبرومو ميثيل ميثان هما المركبان الموجودان في تراكيزات أعلى.

كما رأينا في الجدول ، كان بروموفورم أقل من حد الكشف في جميع العينات وكان الكلوروفورم هو المركب الأكثر تشكلا. كان متوسط تركيز  $THM 63.0 \pm 1.3$  ميكروغرام L-1 مناسب ضمن النطاق المسموح به. لسوء الحظ ، في هذا النظام ، لا يمكن تحليل أي عينة قبل نظام التطهير.

قد ترجع الاختلافات في تراكيزات هذه العينات إلى حقيقة أنها من مصادر مائية مختلفة.

تم العثور على أفضل النتائج في المنطقة ، حيث يتم أخذ المياه من النوافير التي لديها اتصال أقل مع أي نوع من التلوث والمادة العضوية منخفضة جدا الحالية.

يرجع سبب ظهور THM في الماء إلى تحلل النباتات على النهر وأحواض البحيرة ، وهو أكثر وفرة في مصادر المياه المحمية مع زيادة الغطاء النباتي على الهوامش. تم العثور على هذه الشروط في اثنين من المصادر التي تمت دراستها.

يتم استغلال الغطاء النباتي على نطاق واسع من خلال قطع الأشجار ذات القيمة الاقتصادية العالية إلى المراعي والزراعة. ومع ذلك ، نظراً للمناظر الطبيعية الوعرة لصعوبة الوصول ، يعد جزءاً كبيراً من الغابة أصلياً. هذا يمكن أن يؤثر أيضاً على كمية المادة العضوية الموجودة في مصادر المياه هذه وبالتالي تكوين THM.

كانت معاملات الارتباط ( $r$ ) أكبر من ٠,٩٩١٤ ، مما يدل على الترابط العالي بين التركيز ومنطقة الكروماتوجرافي للمركبات التي تمت دراستها. تم تقييم دقة الأسلوب باستخدام الانحراف المعياري النسبي (RSD) ، والذي تراوح بين ٨ و ١٧٪ (عدد  $\gamma =$ ).

تم حساب الحد من الكشف (LOD) كنسبة بين ٣,٣ أضعاف الانحراف المعياري من عشر قراءات متتالية من فارغة ومعامل زاوية منحنى المعايرة. تم حساب الحد



الكمي (LOQ) كنسبة بين ١٠ أضعاف الانحراف النسبي لمنحنى المعايرة والمعامل الزاوي لمنحنى المعايرة.

لتقييم دقة الطريقة تم إجراء اختبار الاسترداد باستخدام عينات مختلفة بواسطة تقنية التخصيب. تم اختيار عينتين تمثيليتين ، من العينات ذات التركيزات العالية والمنخفضة THM.

تم تحليل مياه الينابيع الطبيعية ولم يتم اكتشاف أي من THM. أعطت عينات المياه في محطات المعالجة قبل التطهير نتائج مماثلة ، مما يدل على الحاجة إلى الكلورة لتشكيل THM. فيما يتعلق بمصادر المياه التي تحيط بها النباتات ، كان تركيز THM عاليًا ، يعتبر وجود الطحالب والطحالب الخضراء المزرقة حقيقة تزداد سوءًا. كانت تركيزات THM عالية جدا ، فوق الحد المسموح به بموجب القانون.

كانت المرشحات المنزلية فعالة في تقليل THM وقد ثبت أنها طريقة بديلة بسيطة للحد من التعرض المحتمل لهذه المركبات.

الفصل الأول

المقدمة

## ١- المقدمة

ان عملية التعقيم الكلور لمياه الشرب في محطات التصفية وفرت مياه مثالية خاليه من العوامل المرضية كالبكتريا وبقية الجراثيم، فهناك الكثير من الامراض التي يمكن ان تنتقل بالمياه لولا التعقيم فمثلا التيفويد والكوليرا والذرانتري يمكن ان تنتقل من خلال المياه الملوثة، مع ذلك فأن هذه الفائدة الصحية التي حصلنا عليها من التعقيم قد قابلها احتمالية ظهور مركبات كيميائية كنواتج عرضي من التعقيم بالكلور التي تحمل بعض المخاطر الصحية. [١]

تعد مشكلة تلوث المياه مشكله ازليه حيث مات الكثير من البشر خلال العشرينات والثلاثينيات من الامراض التي تسببها المياه الملوثة، ان استعمال الكلور في تعقيم المياه الملوثة قد ينتج عنه تفاعل بين الكلور والمواد العضوية المعروفة باسم الهيدروكربونات الكلورة او التراي هالو ميثان (TMHs) ومعظم هذه المواد تتكون من مياه الشرب عندما يتفاعل الكلور مع المواد الطبيعية مثل بقايا الاشجار المتحللة والمواد الحيوانية وهي مواد اخرى تنتج من الكلور. [٣،٢]

وللتعرف على هذه المركبات التي يمكن ان نعرفها بانها النواتج العرضية عن اجراء عملية التعقيم في محطات التصفية للمياه وكنتيجة لتفاعل المواد المعقمة (الكلور) مع املاح البروميد والمواد العضوية (النواتج من تحلل النباتات) الموجودة في مياه المصدر يمكن ان تحدد مركبات التراي هالو ميثان (TMHs) كالآتي :

• كلوروفورم  $BrCH_3$

• بروموداي كلوروميثان  $(BrCHCl_2)$

• داي بروموكلوروميثان  $(Br_2CHCl)$

• البروموفورم  $(CHBr_3)$

ينتج عن كلورة الماء تكوين DBP مختلف ، والذي يتضمن أحماض (haloacetic ، haloacetone nitriles ، haloacetones و trihalomethanes THM).

من بين الـ DBP، THM هي المنتجات الأكثر شيوعا بعد الكلورة ، وتعتبر مادة مسرطنة ومعترف بها على أنها خطيرة على صحة الإنسان. [٤،٥،٦] بعض الأمثلة

على THM تشمل الكلوروفورم (CHCl<sub>3</sub>) ، برومودايكلوروميثان (CHBrCl<sub>2</sub>) ، كلوروداي بروموميثان (CHBr<sub>2</sub>Cl).

تشير الدراسات الوبائية إلى وجود صلة واضحة بين التعرض للمياه المكلورة ، ولا يقتصر الإمتصاص على الابتلاع فقط بل أيضاً من خلال التلامس مع الجلد (امتصاص الجلد) أو عن طريق الاستنشاق ، وتطور السرطان في المثانة البولية ، والإجهاز التلقائي والعواقب التناسلية الضارة الأخرى. [٧]

نظراً للسمية العالية لهذه المركبات ، فإن اللوائح الوطنية لمياه الشرب الأولية من وكالة حماية البيئة الأمريكية [٨] تحدد الحد الأقصى لتركيز THM الكلي عند ٨٠ ميكروغرام L-1. في العديد من الدول الأوروبية يكون الحد الأدنى ، على سبيل المثال ، وفقاً لأمر تعديل قانون مياه الشرب الصادر في ٢١ مايو ٢٠٠١ ، قام بتقييد THM إلى ٥٠ ميكروغرام لكل لتر. [٩،١٠،١١،١٢]

وللوقوف على مدى التلوث لهذه المركبات الخطيرة لمياه الشرب يجب ايجاد طريقة حديثة ودقيقة وحساسة لقياس التراكيز الواطنة من هذه المركبات، وقد كانت افضل طريقة عالمياً لقياس هذه التراكيز هي استخدام تقنية كروماتوغرافيا الغاز GC.

## ١،١ - كروماتوغرافيا الغاز

كروماتوغرافيا الغاز هو جهاز تحليلي كيميائي لفصل وتمييز المواد الكيميائية في العينة يستعمل كروماتوغرافيا الغاز انبوب ويل وضيق يعرف باسم عمود الفصل حيث تحقن العينة بداخله ومن ثم تفصل المواد الكيميائية المكونة للعينة فيه وتنقل خلاله بسرعات متفاوتة وذلك اعتماداً على المواد الكيميائية المختلفة والخصائص الفيزيائية لكل مادة واثناء خروج المواد الكيميائية من طرف العمود هي فصل وتركيز مكونات العينة المختلفة من اجل تضخيم الإشارة التي يكشف عنها ويميزها في تحليل كروماتوغرافيا الغاز فان حجم معلوم من المادة المحللة الغازية او السائلة يتم حقنها في مدخل العمود ستخدم حاقنه مايكروسكوبية و على الرغم من ان الغاز الخامل ينقل جزيئات المادة المحللة خلال العمود الا ان هذه الحركة يتم إعاقتها من خلال إمتزاز جزيئات المادة المحللة إما على جدران العمود او على مواد معبأة للعمود ويعتمد معدل إنتقال الجزيئات في العمود على مدى قوة الامتزاز والذي دوره يعتمد على نوع المواد المعأه للعمود وحيث ان لكل مادة معدل انتقال خاص بها فانه يمكن فصل مكونات العينة كل حسب سرعة انتقاله خلال العمود وبالتالي التفاوت في سرعة وصولها الى طرف العمود .

ويستخدم المكشاف للكشف عن المكونات التي تخرج من العمود فور خروجها ويتم الكشف عنها كل على حده حسب زمن خروجها من العمود .

١, ٢- المكونات الاساسية لجهاز كروماتوغرافيا الغاز :-

اولاً: الغاز الخامل (طور متحرك ) مع منظم سرريان

ثانياً: وحدة الحقن Injection port

ثالثاً: عمود الفصل Separator Column

رابعاً: الكاشف Detector

خامساً: اداة التسجيل Recorder



شكل يوضح جهاز الـ GC

## أولاً: الغاز الحامل (طور متحرك) Carrier Gas

ان الجزء الهام الاول في الكروماتوغرافيا الغازية هو الغاز الحامل وهو قد يكون الهيليوم والازوت , الهيدروجين , مزيج من الارغون والميثان

اما وظيفة فهي حمل العينة خلال النظام ويعتمد الاختيار الاول للغاز الحامل على خصوصية التطبيق ونوع الكاشف المستخدم يكون الهيليوم واحد من اكثر الغازات المستخدمة شيوعاً ويمكن ان تتضمن الغازات المضافة هيدروجين وهواء والتي تكون مرافقه مع كاشف معين يكون مستخدم في الكروماتوغرافيا الغازية.

## ثانياً: وحدة الحقن Injection port

يكون الجزء الهام الاخر في الكروماتوغرافيا الغازية منفذ الحقن او مدخل الـGC وظيفة المدخل تقديم العينة داخل مجرى الغاز الحامل وتكون انواع مختلفة من تقنيات تقديم العينات والمدخل المتاحة النوع الاكثر شيوعاً في التحليل هو حقن ١-٣ مايكرو لتر من العينة السائلة داخل المدخل الساخن.

## ثالثاً: عمود الفصل Separator Column

هو الجزء الثالث في الكروماتوغرافيا والذي يكون مسؤول عن عملية فصل المركبات في عينة المزيج حيث ان اول الاعمده استخدمت في الكروماتوغرافيا هي الاعمدة المحشوة والتي ظهرت في عام ١٩٥١، ١٩٥٠.

## رابعاً: الكاشف Detector

هو عبارة عن جهاز حساس لوجود المركبات المختلفة في الغاز الحامل ويحول تلك المعلومات الى اشارة كهربائية العوامل التي تؤثر في انتقاء الكاشف هي الحساسية والانتقائية تعبر عن مقدرة الكاشف في التميز والاستجابة للمركبات الداخلة وليس كل الكواشف تستجيب لكل المركبات.

اهم الكواشف المستخدمة :-

١. كاشف الناقلية الحرارية TCD: يمرر الغاز الحامل فوق السلك تزداد حرارته في التحليل مسببة زيادة في المقاومة وهو اقدم انواع الكواشف المستخدمة في الكروماتوغرافيا الغازية

٢. **كاشف التشرّد بالهيب FID**: -ينتج عن احتراق المواد الاكثر شيوعاً لأنه يقدم حدود كشف منخفضة تماماً ويستجيب لأي نوع من المركبات الهيدروكربونات
٣. **كاشف الاسر الالكتروني ECD**: - تمرر الالكترونات السالبة خلال الكاشف فتأسر الالكترونات الاقل طاقة مسببة تناقص في تيار الخلية ويصلح بالنسبة للقيم الصغيرة جداً في المركبات الهيدروجنية
٤. **كاشف فسفرة الازوت NPD**: - تحدث مركبات الفسفور والازوت زيادة في التيار حيث تغني الهيب بأبخرة المواد القلوية
٥. **كاشف قياس الشدة الضوئية في الهيب FPD**: - ينتج عن احتراق مركبات الكبريت والفسفور أجزاء مضادة كيميائياً والتي تكون مراقبة في انتقاء الاطوال الموجية
٦. **كاشف انتقاء الكتلة MSD**: - ينتج عن قذف الجزيئات بالالكترونات والتي تمر داخل فلتر الكتلة ويعتمد اساس الترشيح على نسبة (الكتلة \ الشحنة) ويكون ابسط هذه الكواشف (GC) .

## خامساً: اداة التسجيل Recorder

وهو الجزء الاخير في الكروماتوغرافيا الغازية هي اداة التسجيل وهو يستخدم لنقل الاشارة الكهربائية المتولدة بواسطة الكاشف الى قمه في الشكل الكروماتوغرافي. مساحة القمة تمثل تراكيز المركبات وبالتالي تركيز اكبر اشارة متولدة في الكاشف وبالتالي مساحة قمه اعرض والادوات الاكثر استخداما من اجل انشاء المنحني والتقارير تتم عن طريق المكاملة او كومبيوتر شخصي على الرغم من ان التكامل هو الاكثر شيوعاً. [١٣]

### (٢,١)-١- الاعمدة المستعملة في كروماتوغرافيا الغاز :-

- الاعمدة المعبأة وهي تحتوي على الطور الساكن او على الطور الساكن مستنداً الى مادة صلبة داعمه يبلغ طولها عادة ١٠٥-١٠٠ و القطر الداخلي للعمود من ٢-٤ ملم.
- الاعمدة الشعرية ويبلغ قطرها الداخلي بضعة اعشار من لميلتر ويبلغ طولها عشرات الامتار ولها كفاءة عالية في فصل المزيغ المعقدة.
- ويعتمد الفصل في الكروماتوغرافيا الصلبة الغازية على الاختلاف في الامتصاصية في الطور الساكن والاحتفاظ بالمركبات الممتصة ويكون محدود بواسطة

١. الطبيعة الكيميائية والبنية الهندسية.
٢. الوزن الجزيئي للجزيئات الممتصة والشكل الهندسي والبنية الالكترونية.
٣. حرارة العمود.
٤. المادة الصلبة الشائعة الاستخدام في الطور الساكن.

## الفصل الثاني



# طريقة العمل

## ١,٢- طريقة العمل

تم إجراء جميع التحليلات الكروماتوجرافية باستخدام نموذج CP-3800 للغاز الكروماتوجرافي (GC) مجهز بكاشف النقاط الإلكتروني (ECD) وحاقن انقسام. كان عمود الفصل الكروماتوجرافي HP-5، 30 م 0.32 مم 0.25 ميكرومتر. تظهر ظروف تشغيل GC في الجدول ١. تم تأكيد هوية المركبات بواسطة (HP الانقسام / الانفصال). يتم عرض شروط التشغيل الآلي في الجدول ١. تم تحقيق الفصل الكروماتوجرافي باستخدام عمود شعري HP-5 MS شعري مدمج ؛ ٣٠ m 0.25 mm 0.25 µm . جميع الحقن تمت يدويا.

## ٢,٢- المواد الكيميائية والعينات

تم تخفيف محاليل المخزون القياسي من الكلوروفورم ، برومو ثنائي كلورو ميثان ، كلورو داي برومو ميثان مباشرة في الميثانول عالي النقاء لإعطاء ٤٧٠٠ ملغم من L-1 و ٢٥٠٠ ملغم L-1 و ٢٥٠٠ ملغم L-1 و ٥٠٨٠ ملغم L-1 ، على التوالي.

تم إعداد حلول العمل THM مع الماء المغلي لمدة ٤ ساعات لإزالة أي بقايا متطايرة. تم استخدام المحاليل المائية القياسية من ١,٠ ملغم L-1 لتحسين نظام PT

ومدى تخطيط المعايرة من ٠,١ إلى ٨,٠ ميكروغرام L-1. تم إعداد جميع الحلول يوميا وتخزينها مبردة عند ٤ درجة مئوية.

تم تقييم تأثير التمليح مع سلفات الصوديوم اللامائية ، الصف التحليلي (Reagem).

تمت إضافة محلول ثيوسلفات الصوديوم ، الذي تم إعداده عن طريق التخفيف المباشر في الماء منزوع الأيونات ، إلى العينات لمنع أي تأثير تأكسدي للكور على المادة العضوية أثناء النقل والتخزين.

Table 1. GC-ECD and GC-MS operational conditions

GC-ECD	
Carrier gas flow	Nitrogen, 3.0 mL min <sup>-1</sup>
Make-up	Nitrogen, 30 ± 1 mL min <sup>-1</sup>
Split ratio	1:5
Injector temperature	250 °C
Detector temperature	280 °C
Oven temperature	50 °C (1 min), at 10 °C min <sup>-1</sup> to 80 °C and 50 °C min <sup>-1</sup> to 200 °C.
GC-MS	
Carrier gas flow	Helium, 1.0 mL min <sup>-1</sup>
Split ratio	Splitless
Injector temperature	250 °C
Detector temperature	280 °C
Oven temperature	40 °C (4 min), 15 °C min <sup>-1</sup> to 220 °C (1 min)
Solvent delay	0.5 min
MS scan programme	35 a 450 m/z
Ionization	70 eV electronic impact

### ٣,٢- طرق العمل

١. أجرينا التحاليل باستخدام مكثف Tekmar 3100-Purge and Trap (PT) GC-3800 CP.

٢. قمنا بتنظيف عينة (٢٠ مل دقيقة - ١ لمدة ١١ دقيقة) .

٣. نقلنا التحليلات إلى GC مع N2 نقية فائقة النقاء.

٤. قمنا بكشف المركبات في الفخ مع VACARB<sup>TM</sup> 4000 الممتز قبل الامتصاص .

٥. قمنا بإجراء التطهير الجاف عن طريق تمرير غاز N2 فقط من خال فخ لمدة دقيقة واحدة لإزالة أي أثر للرطوبة. من أجل الامتصاص .

٦. قمنا بتسخين المصيدة في البداية عند ٢٣٠ درجة مئوية (بدون تدفق للغاز) ثم ازدادت إلى ٢٥٠ درجة مئوية وعند هذه النقطة تم السماح للغاز بحمل المركبات المحصورة من خلال خط نقل ساخن (١٥٠ درجة مئوية) إلى حاقن GC. لمدة دقيقة.

٧. استخدامنا حقنة زجاجية لتقديم العينات في نظام PT.

٨. بعد ذلك قمنا بشطف كل من حقنة الحقن وسفينة التطهير ثلاث مرات مع العينة قبل كل تحليل وشطفها ثلاث مرات مع ماء Milli-QTM خالٍ من المواد المتطايرة بعد كل عملية استخراج.

٩. قمنا بتنظيف نظام الإمساك لمدة ٤ دقائق وتم الاحتفاظ بالشرك عند درجة حرارة ٢٦٠ درجة مئوية.

١٠. استخدامنا تقنية micro extraction في المرحلة الصلبة (HS-SPME) في استخراج THM. واستخدمت الألياف poly di methyl siloxane (PDMS) (Supelco)، P.A، Bellefonte، مع سمك ١٠٠ ملم. كانت مساحة الرأس والعينة المستخدمة ٥ مل و ١٠ مل، على التوالي، مع وقت موازنة محدد في ٣٠ دقيقة.

## ٢,٤- إعداد قارورة لجمع العينات

تم استخدام قوارير زجاجية مغطاة (١٢٥ مل) لجمع العينات وحفظها في المنظفات المحايدة لمدة ٢٤ ساعة.

تم غسل العينات بعد ذلك بالماء الكافي، وشطفها بماء Milli-Q منزوع الأيونات ثم جففت في الفرن. كانت كل الأغشية ملفوفة في رقائق الألمنيوم وكانت القوارير ملفوفة بورق بني.

تم تعقيم كل دورق في الأوتوكلاف عند ١٧٥ درجة مئوية لمدة ساعتين. قبل أخذ العينات، تمت إضافة ثلاث قطرات من 10% Synth (m/v) إلى كل قارورة.

## ٢,٥- جمع العينات

تم جمع عينات المياه من نظام المياه العامة ، مباشرة من محطات المياه. يتم تقديم جميع أنظمة الموردين الثلاثة التي تم تقييمها لنفس المعالجة الكيميائية. أولاً يتم ترشيح المياه ، يليها إضافة الكلور (التطهير) والفلور (منع التجايف) والكلس (تصحيح الأس الهيدروجيني) ثلاث مناطق متورطة.

تم جمع ثلاث عينات من محطة المعالجة في العينات التي تعكس قبل وبعد معالجة الكلورة وبعد إضافة الكلور والفلور إلى الماء. تم جمع ٢٥ عينة من أنظمة التوزيع المختلفة في ثماني مناطق.

في هذا النظام تم جمع ٢١ عينة. تم جمع أربع عينات في محطة ومن بين العينات الأربعة ، تم الحصول على كل منها مباشرة من البحيرة وخزان التوزيع بينما تم جمع الباقيين بعد عملية الترشيح وإضافة كبريتات الألومنيوم على التوالي. تم جمع ١٧ عينة أخرى على طول نظام التوزيع.

في أخرى لتجنب أي فراغ في قوارير ، تم ملء كل من القارورة بالكامل. تم نقل جميع العينات وتخزينها في درجات حرارة منخفضة.

## ٦,٢- تحليل المصادر الطبيعية

تم تحليل سبع عينات من الينابيع الطبيعية من أجل المقارنة والتحقق من وجود ممكن من THM.

## ٧,٢- اختبار مع المرشحات المنزلية

تم اختبار نظامين منزليين للقضاء على THM من مياه الشرب: فلتر الأشعة فوق البنفسجية ، ونظام الإضاءة فوق البنفسجية وفلتر الفحم المنشط.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

### ١,٣ - النتائج والمناقشة

#### ٢,٣ - تأثير التملح

ينطوي التملح على إضافة الملح إلى محلول ، والذي ينتج إما عن تغيرات في البخار والضغط الجزئي والذوبان والتوصيل الحراري والكثافة والتوتر السطحي للخلية. تحدث مثل هذه التغييرات نتيجة لتغير توازن البخار / السائل في النظام .

تم تقييم كفاءة التطهير مع فرق المصفوفة بإضافة سلفات الصوديوم اللامائية بالقرب من تركيز التشبع في عينات المياه المحتوية على ١٠ ميكروغرام L-1 لكل THM. لم يلاحظ أي اختلاف مع إدخال كميات متزايدة من كبريتات الصوديوم. ومع ذلك ، في سلفات الصوديوم ١٠٠ غرام L-1 ، لوحظ زيادة طفيفة في منطقة الذروة من كل الخلية. وكان العيب الرئيسي هو أن هطول الأمطار بدأ عند هذا التركيز أثناء التنظيف وكذلك في قناة حقن العينة لذلك لم يتم إجراء إضافات أخرى بسبب عدم وجود تأثير كبير على النظام.

#### ٣,٣ - كفاءة التطهير

تم تقييم كفاءة اثنين من عمليات التطهير المتتالية لنفس العينة من خلال مقارنة كمية THM المستردة خلال كل عملية استخراج مع إجمالي المستردة بعد التطهير اثنين. ويبين الشكل ١ استرداد النسبة المئوية لكل تطهير لحقتين مختلفتين بتركيز ٢,٠ و

١٠,٠ ميكروغرام L-1. ومن الناحية العملية ، تحدث عملية استخلاص شاملة خلال عملية التطهير الأولى ، باستثناء استخراج البروموفورم والكلوروداي بروموميثان. تم تنظيف واحد فقط لكل تجربة لهذه الدراسة.

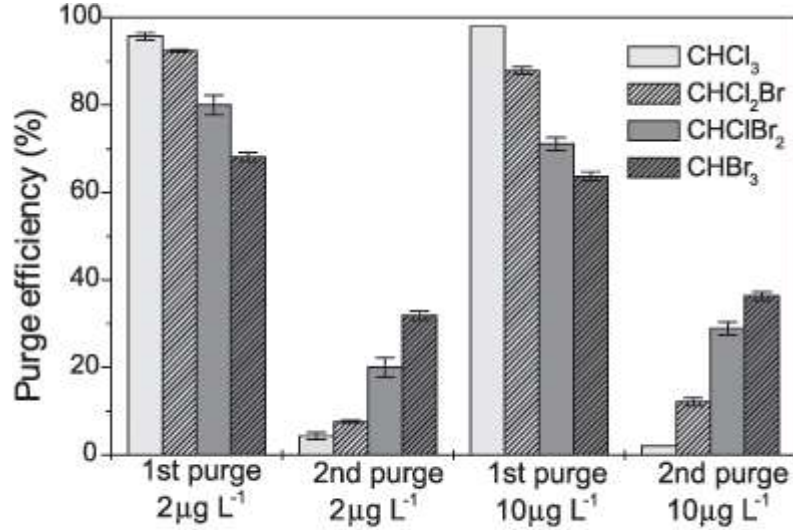


Figure 1. Recoveries of THM using two successive purges, at two concentrations.

### ٤,٣ - معايير الجدارة التحليلية

يقدم الجدول ٢ معلمات الجدارة التحليلية لكل مركب. تراوحت التداخلات التي تم تحليلها بين ٠,١ و ٨,٠ ميكروغرام تم الاستخراج في ثلاث نسخ.

كانت معاملات الارتباط ( $r$ ) أكبر من ٠,٩٩١٤ ، مما يدل على الترابط العالي بين التركيز ومنطقة الكروماتوجرافي للمركبات التي تمت دراستها. تم تقييم دقة الأسلوب باستخدام الانحراف المعياري النسبي (RSD) ، والذي تراوح بين ٨ و ١٧٪ (عدد = ٧).

تم حساب الحد من الكشف (LOD) كنسبة بين ٣,٣ أضعاف الانحراف المعياري من عشر قراءات متتالية من فارغة ومعامل زاوية منحنى المعايرة. تم حساب الحد الكمي (LOQ) كنسبة بين ١٠ أضعاف الانحراف النسبي لمنحنى المعايرة والمعامل الزاوي لمنحنى المعايرة.

لتقييم دقة الطريقة تم إجراء اختبار الاسترداد باستخدام عينات مختلفة بواسطة تقنية التخصيب. تم اختيار عينتين تمثيليتين ، من العينات ذات التركيزات العالية والمنخفضة THM.

كان لابد من تخفيف العديد من العينات لأن تركيزاتها كانت أعلى من نطاق العمل. مثال على ذلك هو نموذج ٤ من النظام تم إجراء اختبار الاسترداد لهذه العينة بنفس إجراء التخفيف المستخدم في تقدير العينة دون إضافة المعيار.

كما هو موضح في الجدول ، لا تمثل الطريقة مشاكل مع تأثيرات مادة أساس لأن استرداد المركبات في نظام PT قدم قيمًا ضمن حدود مقبولة.

التحقيق في احتمال وجود trihalomethanes في مصادر المياه الطبيعية

كان وجود THM أقل من LOD للطريقة المستخدمة. ويمكن أن يعزى ذلك إلى حقيقة أن عينات المياه هذه لم تعالج ، مما يعني أنها لم تتعرض لردود الفعل الكلورية. تتفق النتائج مع دراسات مماثلة أجريت في مكان آخر ٩،١٠.

### ٥،٣ - تحديد THM في نظام توزيع المياه

تم جمع وتحليل ٦٢ عينة من المياه من نظام المياه العامة باستخدام نظام PT الأمثل. اشتملت العينات على مناطق مختلفة تم تخفيف العديد من العينات لأن تركيزاتها كانت أعلى من نطاق العمل (تم تقييم كفاءة التخفيف أيضا في اختبار الاسترداد). تم تخفيفها في الماء منزوع الأيونات والمغلي لإزالة المركبات المتطايرة بالكامل.

كان المركب  $CHClBr_2$  هو المركب الأكثر تشعبًا لكن الفرق لم يكن كبيرًا. تكون قيم  $THM_S$  لهذه المنطقة منخفضة نسبيًا عند مقارنتها بالحد الذي يحدده المرسوم ٥١٨ الصادر عن وزارة الصحة . وكان متوسط التركيز الملاحظ  $١٩,٤ \pm ٢,١$  ملغم من L-1 من THM.

تتوافق العينات ١ و ٢ و ٣ في الجدول مع العينات التي تم جمعها قبل إضافة أي مطهر ، بعد الكلورة ، والعينة النهائية بالكلور والفلور ، على التوالي. تم جمع العينات في محطة معالجة المياه (WTS) .

تم جمع العينات الخمس الأولى في الجدول وهي تتوافق مع عينتين تم جمعهما مباشرة من البحيرة ، وعينة بعد الترشيح ، بعد إضافة كبريتات الألومنيوم ، من خزانات التوزيع (تمت إضافة الكلور بالفعل). بداية نظام التوزيع ، على التوالي.



في جميع العينات التي تم جمعها داخل محطة المعالجة قبل الكلورة ، لم يلاحظ أي THM. بالإضافة إلى حقيقة أن المصادر الطبيعية لم تقدم مثل هذه المركبات ، فإن هذه النتيجة دليل على العلاقة بين كلورة الماء وتشكيل THM.

عمليا كانت كل النتائج من المنطقة الثانية ، أعلى من التركيز الأقصى الذي يحدده القانون ، والذي هو ١٠٠ ملغم L-1 من THM. كان متوسط التركيز الموجود حوالي ١٥٢,٣ ± ٢,٥ ميكروغرام L-1. وكان كلوروفورم وبرومو ميثيل ميثان هما المركبان الموجودان في تراكيزات أعلى.

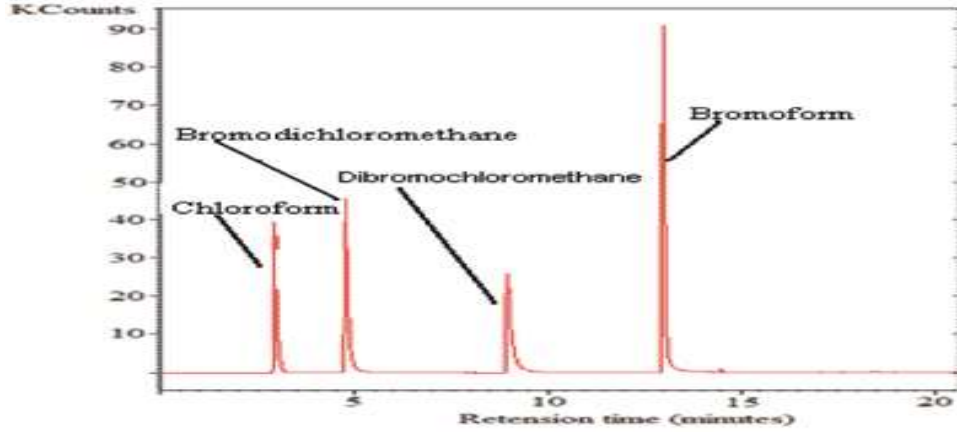
كما رأينا في الجدول ، كان بروموفورم أقل من حد الاكتشاف في جميع العينات وكان الكلوروفورم هو المركب الأكثر تشكلا. كان متوسط تركيز  $THM 63.0 \pm$  1.3 ميكروغرام L-1 مناسب ضمن النطاق المسموح به. لسوء الحظ ، في هذا النظام ، لا يمكن تحليل أي عينة قبل نظام التطهير.

قد ترجع الاختلافات في تراكيزات هذه العينات إلى حقيقة أنها من مصادر مائية مختلفة.

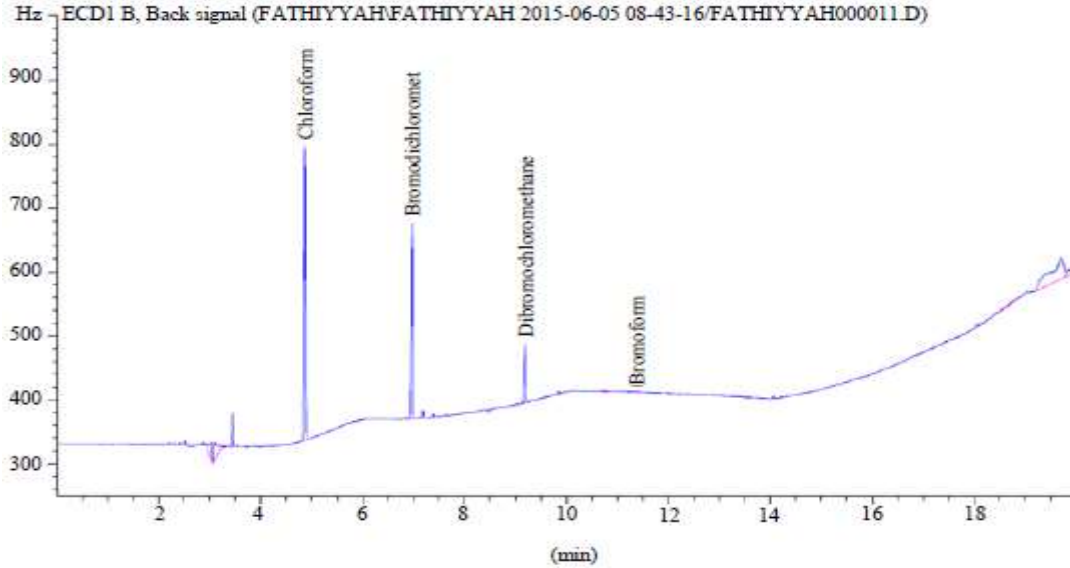
تم العثور على أفضل النتائج في المنطقة ، حيث يتم أخذ المياه من النوافير التي لديها اتصال أقل مع أي نوع من التلوث والمادة العضوية منخفضة جدا الحالية.

يرجع سبب ظهور THM في الماء إلى تحلل النباتات على النهر وأحواض البحيرة ، وهو أكثر وفرة في مصادر المياه المحمية مع زيادة الغطاء النباتي على الهوامش. تم العثور على هذه الشروط في اثنين من المصادر التي تمت دراستها.

يتم استغلال الغطاء النباتي على نطاق واسع من خلال قطع الأشجار ذات القيمة الاقتصادية العالية إلى المراعي والزراعة. ومع ذلك ، نظراً للمناظر الطبيعية الوعرة لصعوبة الوصول ، يعد جزءاً كبيراً من الغابة أصلياً. هذا يمكن أن يؤثر أيضا على كمية المادة العضوية الموجودة في مصادر المياه هذه وبالتالي تكوين THM.



**Figure 1**  
GC-MS chromatogram of 10 mg l<sup>-1</sup> calibration standard showing peaks of chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane and bromoform



### ٦,٣ - الاستنتاج

تم تحليل مياه الينابيع الطبيعية ومياه الينابيع ولم يتم اكتشاف أي من THM. أعطت عينات المياه في محطات المعالجة قبل التطهير نتائج مماثلة ، مما يدل على الحاجة إلى الكلورة لتشكيل THM. فيما يتعلق بمصادر المياه التي تحيط بها النباتات ، كان تركيز THM عاليًا ، يعتبر وجود الطحالب والطحالب الخضراء المزرقة حقيقة تزداد سوءًا. كانت تركيزات THM عالية جدا ، فوق الحد المسموح به بموجب القانون.

كانت المرشحات المنزلية فعالة في تقليل THM وقد ثبت أنها طريقة بديلة بسيطة للحد من التعرض المحتمل لهذه المركبات.

الفصل الرابع

المصادر

1. Kostopoulou, M. N.; Golfinopoulos, S. K.; Nikolaou, A. D.; Xilourgidis, N. K.; Lekkas, T. D.; *Chemosphere* **2000**, *40*, 527.
2. Campillo, N.; Vinas, P.; Lopez-Garcia, I.; Aguinaga, N.; Hernandez-Cordoba, M.; *J. Chromatogr. A* **2004**, *1035*.
3. Campillo, N.; Vinas, P.; Lopez-Garcia, I.; Aguinaga, N.; Hernandez-Cordoba, M.; *Talanta* **2004**, *64*, 584.
4. Fantuzzi, G.; Righi, E.; Predieri, G.; Ceppelli, G.; Gobba, F.; Aggazzotti, G.; *Sci. Total Environ.* **2001**, *264*, 257.
5. Lee, S. C.; Guo, H.; Lam, S. M. J.; Lau, S. L. A.; *Environ. Res.* **2004**, *94*, 47.
6. US EPA, National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection By-products Rule: Final Rule, Fed. Reg. 63,241, 68390, December 16, 1998.
7. German UBA, Ordinance amending the drinking water ordinance: Ordinance on the quality of water intended for human consumption, Ob Nr 222/02, May 21, 2001.
8. Cho, D.-H.; Kong, S.-H.; Oh, S.-G.; *Water Res.* **2003**, *37*, 402.
9. Zhao, R.-S.; Lao, W.-J.; Xu, X.-B.; *Talanta* **2004**, *62*, 751.
10. Golfinopoulos, S. K.; Kostopoulou, M. N.; Lekkas, T. D.; *Water Res.* **1998**, *32*, 1811.
11. AWWA (American Water Works Association) 1970 Committee Viruses in Drinking awwa 71 (8) 441.
12. APHA, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater , 20 th ,ed., Washington DC,1998.
13. K.S. Hyver, P.Sandra, "High Resolution Gas Chromatography", 3ed edition, Hewlett-Packard Corporation No.5950-3562,(1982).

14. B.Thompson, "Fundamentals of Gas Analysis By Gas chromatography" varian Association \Inc,Palo,CA(1977)
15. H.W.Mody,"Evaluation of the Parsmetes the van deemter Equation,J.Chem.Educ.59(4),290(1982).
16. R.H.Perrett,"Contribution of Diffusion and mass Transfer Processes to Efficiency of Gas liquid Chromtography Columns, Aral.Chem,35,430(1963).
17. A.T.James,"ATP martin, Gas-liquied Chromatography; the Separation and micro-estimation of Volatile Fatty Acids from formic acid to Dodecanac Acids" Bio Chem.,50,679(1952)
18. W.Harris, H.Habgood,"Some Temperature Effect in Gas Chromatography" Talanta,11,115(1964)
19. W.Harris,H.Habgood,Programmed Temperature Gas Chrmoatography,J.Wile yessons New work (1966)
20. Cardinali, F.L., Ashley,D.L., Morrow, J.C., Moll, D.M. and Blount, B.C. Measurement of Trihalomethanes and Methyl Tertiary-Butyl Ether in Tap Water Using Solid-Phase Microextraction GC-MS. J. Chromatogr. Sci.( 42: 200-206 (2004)
21. Cardinali, F. L., McCraw, J. M., Ashley, D. L., and Bonin, M. A. Production of blank water for the analysis of volatile organic compounds in human blood at the low parts-per-trillion level. J. Chromatogr. Sci. 32: 41-44 (1994).
22. Westgard, J. O.; Barry, P.L.; Hunt, M. R.; Groth, T.; Clin. Chem. 1981, 27, 493-501.