



بسم الله وبعد: تم الرفع بحمد الله من طرف

بن عيسى قرمزي متخرج من جامعة المدية

تخصص: إعلام آلي

التخصص الثاني: حفظ التراث بنفس الجامعة

1983/08/28 بالمدية – الجزائر-

الجنسية الجزائر وليس لي وطن فأنا مسلم

للتواصل **وطلب المذكرات** مجاناً وبدون مقابل

هاتف : +213(0)771.08.79.69

بريدي إلكتروني: [benaisa.inf@gmail.com](mailto:benaisa.inf@gmail.com)

MSN : [benaisa.inf@hotmail.com](mailto:benaisa.inf@hotmail.com)

فيس بوك: <http://www.facebook.com/benaisa.inf>

سكايب: benaisa20082

دعوة صالحة بظهر الغيب فر بما يصلك ملفي وأنا في التراب ....

أن يعفو عنا وأن يدخلنا جنته وأن يرزقنا الإخلاص في القول والعمل..

**ملاحظة:** أي طالب أو باحث يضح نسخاً لصقاً لكامل المذكرة ثم يزعم أن المذكرة له

فحسبنا الله وسوف يسأل يوم القيامة وما همدنا إلا النفع حيث كان لا أن تنبئ أعمال

الغير والله الموفق وهو نعم المولى ونعم الوكيل....

لا تنسوا الصلاة على النبي صلى الله عليه وسلم

صلى على النبي – سبحانه الله وبحمده سبحانه الله العظيم-

**بن عيسى قرمزي 2013**

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
جامعة منتوري - قسنطينة  
كلية العلوم الدقيقة - قسم الكيمياء

*N° d'ordre :*

*Série :*

مذكرة ماجستير في الكيمياء التحليلية ومعالجة المياه

تحت عنوان:

تحديد كمية المعادن في نفايات صناعات الطلاء الكهروكيميائي  
بالطريقة الطيفية الضوئية  
مصنع أجهزة القياس و المراقبة (E. N. A. M. C)

من طرف: بوجودة مونية

أمام لجنة المناقشة:

السيد : عبد الكريم هوام	أستاذ بجامعة قسنطينة	رئيسا
السيد: رمضان صالح	أستاذ محاضر بجامعة قسنطينة	مقررا
السيد: عمار منور	أستاذ بجامعة قسنطينة	ممتحنا
السيدة: سميرة غيزلاوي	أستاذ محاضر بجامعة قسنطينة	ممتحنا

بتاريخ: 05 - 12 - 201

بسم الله الرحمن الرحيم

### دعاء

يا رب ... لا تدعني أصاب بالغرور إذا نجحت، ولا أصاب باليأس إذا فشلت.  
يا رب ... إذا أعطيتني نجاحا فلا تأخذ تواضعي، وإذا أعطيتني تواضعا فلا تأخذ اعتزازي  
بكرامتي .

يا رب ... إذا جردتني من المال أترك لي الأمل .  
يا رب ... إذا جردتني من النجاح فأترك لي قوة العناء ، حتى أتغلب على الفشل .  
وإذا جردتني من نعمة الصحة أترك لي نعمة الإيمان .  
يا رب ... إذا أساء إلي الناس أعطني شجاعة العفو، فأجمل شيء في الوجود أن تبتسم  
عندما ينتظر منك الجميع أن تبكي .  
" آمين يا رب العالمين "

### إهداء

وصلي الله على سيدنا محمد وعلى اله وصحبه أجمعين  
الحمد لله الذي ابتدأ الإنسان بنعمته، وصوره في الأرحام بحكمته، وأبرزه إلى رفقه وما يسره له من رزقه وعلمه ما لم يكن يعلم، حتى يبلغ منزلة يسدد من خلالها ولو جزءا بسيطا من جملة التضحيات التي قدمتها من كانت سببا في رؤيتي نور الحياة إلى من حملتني وربتني والتي قيل فيها " إن الجنة تحت أقدام الأمهات " . إلى أئمن شيء في الوجود أنعمه الله علي بعد نعمة الإيمان أمة الحنونة والغالية والتي كانت بحر الحنان والعطاء .  
إلى القديس الملاك والمعطاء بلا حدود. إلى الذي فرش الأرض وردا والسماء ضياء وملا قلبي طموحا، أملا ، واطمئنا إلى القدوة والمثل الأسمى أبي الراحل.  
إلى من يعجز لساني عن التعبير على مدى حبي لهم. إلى أصدق وأكثر الناس عطاء في الحب والحنان إلى جدي الحبيبين: عبد الرحمان وعمر رحمه الله وأسكنه فسيح جنانه إلى جدتي: الغاليتين فطيمة ومسعودة .  
إلى من ساندوني بأرواحهم وتفهمهم الأعمى على قلبي: إخوتي. إلى من ألهمني القوة والمثابرة أخي حلمي، إلى قرني عيني أختي نورة و وردة .  
إلى أعزما في قلبي: رفقاء الجامعة، والى زملائي وزميلاتي بالثانوية والجامعة ولا أنسى الأنسة فاطمة زهرة.  
إلى أساتذتي الجامعة وبالأخص " بوخالفة شهرزاد " وأساتذتي في الثانوية وبالأخص " بوكرومة بدرة " .  
إلى كل من ساندني من قريب أو بعيد بدعاء أو ابتسامة أقول لكم شكرا وأحبكم كثيرا.

## تشكرات

إن الشكر لله أولاً وأخيراً، الذي أنعم علي بالتوفيق لإتمام هذا البحث.

تم إنجاز هذا البحث بمخبر كيمياء السطوح بقسم الكيمياء - كلية العلوم الدقيقة - جامعة منتوري بقسنطينة، باقتراح وإشراف الدكتور رمضان صالح من جامعة قسنطينة، والذي أتقدم إليه بأسمى معاني الاحترام و التقدير محيية تفانيه في العمل وتوجيهاته القيمة.

كما أتوجه بتشكراتي الخالصة إلى الأستاذ عبد الكريم هوام على تفضله بقبول رئاسة لجنة مناقشة هذه المذكرة و ليجد في هذا المقام كل التقدير والاحترام.

وأوجه خالص شكري إلى الأستاذ عمار منور من جامعة قسنطينة على قبوله المشاركة في لجنة مناقشة هذه الرسالة وله مني فائق التقدير والاحترام.

أقدم عميق احترامي إلى الدكتورة سميرة غيزلاوي من جامعة قسنطينة على قبولها المشاركة في لجنة مناقشة هذه الرسالة ولها مني فائق التقدير والاحترام.

كما أتقدم بشكري إلى الأستاذ عمار منور و فريقه البحثي على المساعدات الكبيرة التي قدمها لي في مخبره، و أخص بالذكر الدكتورة شهرزاد بوخالفة.

كما لا أنسى أن أتقدم بشكري لكل الزملاء و الزميلات و لكل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذا البحث.

## الفهرس

6	مقدمة عامة.....
8	الفصل الأول: تكوين نفايات صناعة الطلاء الكهروكيميائي
9	1. I - مقدمة.....
9	2. I - أساليب معالجة السطوح.....
11	3. I - تهيئة حالة السطح المعدني.....
12	1.3. I - إزالة المواد الدسمة بمحل عضوي.....
12	2.3. I - إزالة المواد الدسمة كيميائياً.....
12	3.3. I - إزالة طبقة الأكاسيد.....
13	4.3. I - إزالة المواد الدسمة إلكترونوليتياً.....
13	5.3. I - التنشيط.....
13	6.3. I - الغسل.....
13	4. I - عمليات المعالجة الطلائية.....
14	1.4. I - الطلاء بالنيكل.....
14	2.4. I - الطلاء بالنحاس.....
15	3.4. I - الطلاء بالفضة.....
15	4.4. I - الطلاء بالكروم.....
15	5.4. I - الطلاء بالفوسفات.....
16	6.4. I - الطلاء بالزنك.....
16	7.4. I - الطلاء بالقصدير.....
16	8.4. I - عملية الغسل المقتصد.....
16	9.4. I - عملية الغسل المستمر.....
17	5. I - أساليب معالجة المياه.....
17	6. I - معالجة المياه المطروحة.....
17	1.6. I - إزالة التسمم بالسيانير.....
19	2.6. I - إزالة التسمم بالكروم السداسي التكافؤ.....
21	3.6. I - التعديل.....
21	7. I - خلاصة.....
22	الفصل الثاني: مكونات وخواص نفايات صناعة الطلاء الكهروكيميائي

23	..... 1. II - مقدمة
23	..... 2. II - تكوين الراسب
23	..... 3. II - أنواع الرواسب
23	..... 4. II - خواص الهيدروكسيديات
25	..... 5. II - ترسيب هيدروكسيديات محل الدراسة
27	..... 6. II - تسيير النفايات (الرواسب الهيدروكسيديات )
27	..... 1. 6. II - تخزين النفايات
30	..... 2. 6. II - معالجة النفايات: (الهيدروكسيديات )
35	..... 7. II - خلاصة
36	..... الفصل الثالث: تأثير المعادن الثقيلة على البيئة
37	..... 1. III - مقدمة
37	..... 2. III - عموميات على المعادن الثقيلة
37	..... 1. 2. III - النيكل
38	..... 2. 2. III - النحاس
39	..... 3. 2. III - الكروم
39	..... 4. 2. III - الحديد
40	..... 3. III - تأثير المعادن الثقيلة على البيئة
42	..... III - خلاصة
43	..... الفصل الرابع: اختيار طريقة التحليل
44	..... 1. IV - مقدمة
44	..... 2. IV - التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية
45	..... 1. 2. IV - مبدأ الطريقة (قانون القياس الضوئي - قانون بيير - )
52	..... 2. 2. IV - مكونات الجهاز
55	..... 3. 2. IV - مزايا و عيوب الطريقة
55	..... 1. 3. 2. IV - المزايا
55	..... 2. 3. 2. IV - العيوب
55	..... 3. IV - الامتصاص الذري
56	..... 1. 3. IV - مبدأ الطريقة :
59	..... 2. 3. IV - مكونات الجهاز

61	..... 3.IV.3 - مزايا و عيوب الطريقة
61	..... 3.IV.3.1 - المزايا
61	..... 3.IV.3.2 - العيوب
61	..... 3.IV.5 - اختيار طريقة التحليل
62	الجزء العملي الفصل الخامس: تقدير كمية المعادن ونتائج
63	..... V- مقدمة
63	..... V.1 - معايرة الحديد
64	..... V.1.1 - تعيين $\lambda_{max}$ و منحى التعبير
68	..... V.1.2 - دراسة تأثير الكاتيونات الأخرى على معايرة الحديد
72	..... V.1.3 - المناقشة و النتيجة
73	..... V.2 - النيكل
74	..... V.2.1 - تعيين $\lambda_{max}$ و منحى التعبير
75	..... V.2.2 - دراسة تأثير الكاتيونات الأخرى على معايرة النيكل
81	..... V.2.3 - المناقشة و النتيجة
81	..... V.3 - الكروم
82	..... V.3.1 - تعيين $\lambda_{max}$ و منحى التعبير
83	..... V.3.2 - دراسة تأثير الكاتيونات الأخرى على معايرة الكروم
89	..... V.3.3 - المناقشة و النتيجة
89	..... V.4 - النحاس
89	..... V.4.1 - تعيين $\lambda_{max}$ و منحى التعبير
93	..... V.4.2 - دراسة تأثير الكاتيونات الأخرى على معايرة النحاس
98	..... V.4.3 - المناقشة و النتيجة
99	..... V.5 - المناقشة و النتيجة العامتين
101	..... V.6 - تطبيق الطريقة المقترحة على مختلف الهيدروكسيدات
101	..... V.6.1 - تحضير الهيدروكسيدات
102	..... V.6.2 - تعيين كمية المعدن في مختلف العينات الهيدروكسيدية
102	..... V.7 - خلاصة
103	..... خلاصة عامة
105	..... المراجع



## مقدمة عامة



تَشتمِلُ معالجة مياه المستعملة في صناعة الطلاء الكهروكيميائي للمعادن على تحطيم السيانيير و إزالة المعادن الثقيلة كالكروم، النحاس، النيكل والحديد بتركيز معتبرة. التعديل ثم الترسيب للمياه المستعملة المعالجة ينتج عنه نفايات تتكون أساسا من الهيدروكسيدات المعدنية، فنحن أمام عينة صلبة تتكون على الأقل من مركبات (هيدروكسيدات) أربع عناصر معدنية. تصريف هذه الأوحال يترتب عنه تلوّثا بيئيًا وخسارة في المعدن، لذلك يجب إيجاد طريقة ملائمة و بسيطة و غير مكلفة و تتوفر فيها الدقة و الحساسية المطلوبتان لتحديد كمية العناصر المعدنية لهذه النفايات قبل تصريفها.

توجد عدة طرق تحليلية آلية تستعمل لتحديد العناصر المعدنية منها كهربائية ( البولاروغراف) و ضوئية ( الأشعة فوق البنفسجية و المرئية، و الامتصاص الذري..)، و سنختار طريقة التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية و المرئية من بين الطرق التحليلية الآلية الأخرى، نظرا لأنها تجمع بعض مزايا الطرق التحليلية الكيميائية، فأجهزة القياس أصبحت رخيصة الثمن و متوفرة في معظم المختبرات و استخداماتها لا تحتاج إلى تدريب خاص، بالإضافة إلى مزايا الطرق التحليلية الآلية مثل سرعة الاستجابة، التعامل مع عينات صغيرة التكوين، الحساسية العالية و الانتقائية التي تعتبر الميزة الأساسية للحصول على نتائج تحليل دقيقة، حيث و حسب التعريف الموصى به من قبل قسم الكيمياء التحليلية لهيئة الأمم المتحدة للكيمياء البحتة و التطبيقية (IUPAC)، فإن الكاشف الذي يتفاعل مع عدد محدود من العناصر يعتبر كاشف انتقائي و يعتبر الكاشف اختصاصي إذا كان يحدث تفاعل مع عنصر واحد في بعض الظروف، و بالمثل تعرف الانتقائية و الاختصاصية في طرق التحليل الطيفية المرئية. إن انتقائية التفاعلات الملونة و ما يوافقها من طرق التحليل بالمطيافية اللونية تتعلق بطبيعة الكاشف المستخدم، درجة تأكسد العنصر، الـ pH الوسط و طبيعة الكاشف المعقد المستعمل للعناصر المتداخلة، إلا أنه و بالرغم من استعمال كل هذه العوامل فإن بعض العناصر تبقى متداخلة أثناء المعايرة مما يستدعي فصل العنصر المعيار عن العناصر المتداخلة أو العكس، و تتم عملية الفصل بعدة طرق من بينها الترسيب و الترسيب المصاحب، الاستخلاص بمحل عضوي و التبادل الأيوني...، كما أن إحداث الانتقائية في الطرق المطيافية اللونية يمكن الحصول عليه في معظم الأحيان بواسطة حجب الأيونات المتداخلة، و هذا الحجب ينتج من تحويل العنصر المتداخل إلى معقد ثابت مع كواشف مكونة للمعقدات، و لا تتداخل مع كاشف معايرة العنصر و لا يؤثر على لون التفاعل المدروس. ونحصل على انتقائية عالية بواسطة استعمال عوامل حجب و قيم الـ pH المناسبين، و لتحقيق ذلك سنبحث عن مخطط للتحليل يجنبنا كل الإعاقات ممكنة الحدوث، في معايرة أي عنصر من العناصر المعدنية الموجودة في حالة مزيج من هيدروكسيدات العناصر المعدنية التالية: (Fe, Cr, Cu, Ni).

## الفصل الأول: تكوين نفايات صناعة الطلاء الكهروكيميائي

## I. 1 - مقدمة:

إن الطلاء الكهروكيميائي أو الكيميائي لسطح القطع المعدنية ببعض المعادن الثمينة كالفضة و النحاس و الكروم، يرمي أساسا إلى تحسين خصائصها الفيزيائية - الكيميائية ( النقل الكهربائي، مقاومة الصدأ والتآكل...) أو لإعطائها مظهرا جماليا. لكن الجدير بالذكر هو أن ورشات الطلاء تواجه مشكلتين أساسيتين هما:

1 - الخسارة التي تنجز عن بقايا المعادن الثمينة التي تنساب في مياه الغسيل، فيكون مآلها إلى محطة معالجة المياه أو إلى قنوات الصرف مباشرة.

2 - تلوث البيئة الناتج عن بقايا هذه المعادن المتواجدة في المياه المطروحة.

على العموم فإن التقليل أو القضاء على هذه المشكلة يتم إما بتقنيات الاسترجاع كما هو الحال في الكثير من الدول المتقدمة، أو بتقنيات الإتلاف كما هو الحال في دول أخرى كبلادنا، و تتضمن تقنيات الإتلاف إزالة التسمم بالسليانير و الكروم السداسي التكافؤ ثم عملية التعديل و الترسيب، فينتج عنها رواسب هيدروكسيدية لمزيج من المعادن.

## I. 2 - أساليب معالجة السطوح :

في إطار هيكله المؤسسات الوطنية، أنشأ مصنع أجهزة القياس و المراقبة ( E. N. A. ) M. C ) في أول جانفي 1984 بضواحي مدينة العلمة (ولاية سطيف) على مساحة قدرها 10 هكتارات، تحت إشراف وزارة الصناعات الثقيلة، و جاء تلبية للطلب الوطني المتزايد على أجهزة قياس الكهرباء، الغاز و الماء، و يتكون المصنع من ورشتين للطلاء هما:

الورشة الأولى (A) و تجرى بها العمليات التالية:

- الطلاء بالنيكل Nickelage .
- الطلاء بالنحاس Cuivrage .
- الطلاء بالفضة Argenture .
- الطلاء بالكروم Passivation Chromique .
- الطلاء بالفوسفات Phosphatation .

الورشة الثانية (B) و تجرى بها العمليات التالية:

- الطلاء بالخارسين Zingage .
- الطلاء بالقصدير Etamage .

و كل ورشة مجهزة بمحطة لمعالجة مياهها المستعملة:

المحطة رقم (1) لمعالجة مياه الورشة الأولى A و هي تتكون من تشكيلتين: أنظر الشكل رقم (1. I).

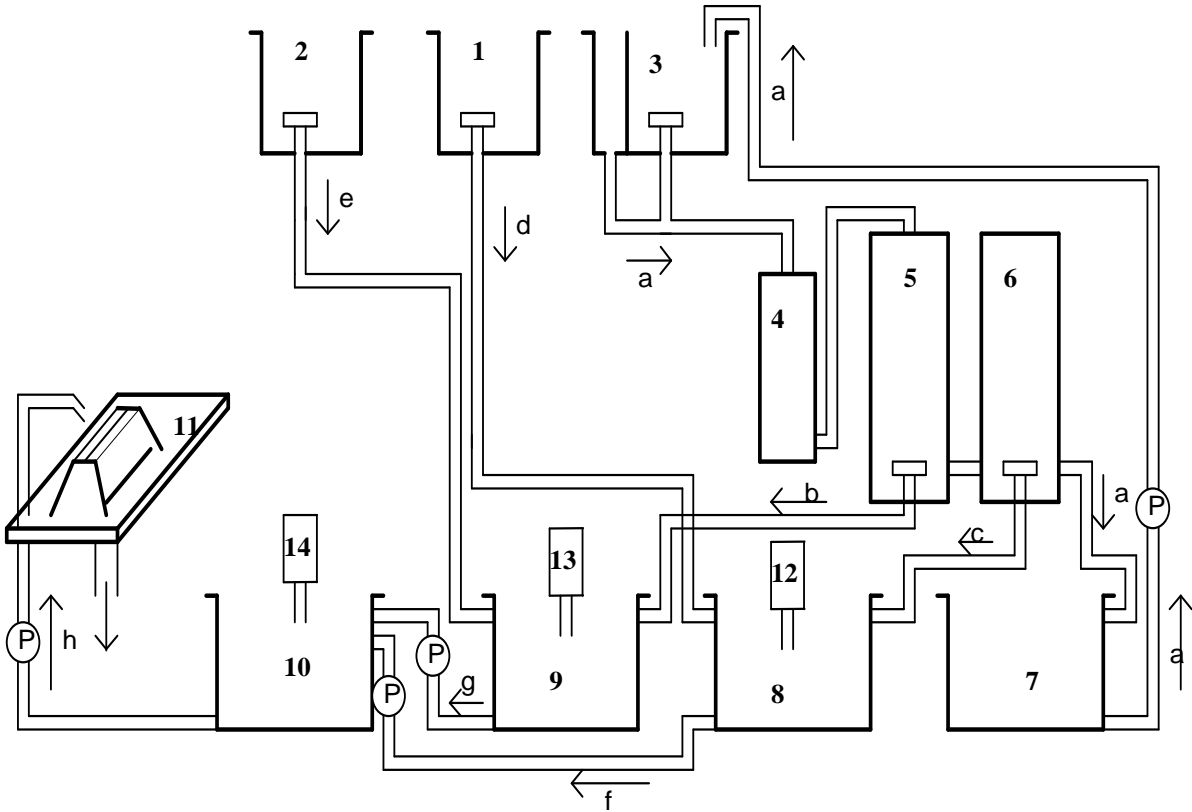
أ - التشكيلة الأولى و تحتوي على:

- أسطوانتين للتبادل الكاتيوني من النوع R-H
- أسطوانتين للتبادل الأنيوني من النوع R-OH
- أسطوانة من الفحم النشط للترشيح
- حوض لتخزين المياه المزال منها الأيونات

ب - التشكيلة الثانية و تحتوي على:

- حوض مخصص لاستقبال المحاليل الحامضية
- حوض مخصص لاستقبال المحاليل القاعدية
- حوض المعالجة (لإزالة المواد السامة )
- مرشح بالضغط (Filtre presse)

المحطة رقم (2) لمعالجة مياه الورشة الثانية B و لها نفس تكوين المحطة رقم (1).  
و قبل البدء في عمليات الطلاء بالنسبة للورشتين، تهيئ أولاً حالة السطح المعدني للقطعة المعدنية المراد طلاؤها بالمعدن المختار، و طريقة التهيئة هذه بالإضافة إلى مختلف عمليات الطلاء موضحة بالتفصيل في المرجع [1]. و في ما يلي طريقة تهيئة السطح المعدني و عمليات الطلاء المستعملة في المصنع:



- 1: أحواض إزالة المواد الدسمة Bains de :8 حوض المحاليل القاعدية Bassin  
dégraissage Alcalin
- 2: أحواض إزالة طبقة الأكاسيد Bains de :9 حوض المحاليل الحامضية  
décapage Bassin Acide
- 3: أحواض مياه الغسيل Bains de rinçage :10 حوض المعالجة Bassin de  
Traitement
- 4: مرشح فحم نشط Filtre (charbon active) :11 مرشح بالضغط Filtre presse
- 5: راتنج كاتيوني Résine Cationique :12 NaOCl
- 6: راتنج أنيوني Résine Anionique :13 NaHSO<sub>3</sub>
- 7: حوض المياه المزال منها الأيونات Bassin :14 NaOH  
d'eau déminéralisée

- a: أنابيب نقل مياه الغسيل مضخة P
- b, c: أنابيب نقل المحاليل المستخدمة في تجديد : d: أنابيب نقل المحاليل المستخدمة  
المبادلات الكاتيونية و الأنيونية على التوالي. في إزالة المواد الدسمة
- e: أنابيب نقل المحاليل المستخدمة في إزالة طبقة الأكاسيد

الشكل رقم (1.I) مخطط توضيحي لمحطة معالجة المياه المستعملة

3.I - تهيئة حالة السطح المعدني: Préparation de l'état de surface  
تمرر القطع المعدنية على عدة أحواض لمعالجتها بالعمليات التالية:

**I.3.1 - إزالة المواد الدسمة بمحل عضوي:** Dégraissage Par Solvant Organique  
الهدف من هذه العملية هو إزالة الزيوت و الشحوم المتكونة أثناء تصنيع القطع المعدنية

التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل:

Trichlorethylene	ثلاثي كلور الإثيلين للورشتين A و B	تركيب الحوض
	100 %	
	2 - 10 دقيقة (ساخن)	شروط العمل
	قاعدى	pH

محلول هذا الحوض لا يطرح بل يتجدد بواسطة التقطير.

**I.3.2 - إزالة المواد الدسمة كيميائياً:** Dégraissage Chimique  
لتقوية العملية السابقة.

التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل:

B	A	الورشة
Activax (détergent) 50 -25 g/lit	Chemoclean 125 :50-25g/lit	تركيب الحوض
قاعدى	قاعدى	شروط العمل
		pH
2 - 10 دقيقة (70 - 90م)	2 - 10 دقيقة (60 - 90م)	الزمن

محلول هذا الحوض بعد تفريره يطرح بدون معالجة في حوض المحاليل القاعدية.

**I.3.3 - إزالة طبقة الأكاسيد:** Decapage

الهدف من هذه العملية هو إزالة طبقة الأكاسيد المعدنية الناتجة عن عملية أكسدة القطع الحديدية أو النحاسية بأوكسجين كل من الهواء و المحلول.

التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل:

نحاس أحمر	فولاذ	نوع المعدن
حمض الكبريتيك	حمض كلور الماء	تركيب الحوض و التراكيز
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98% 0.35l/lit H <sub>2</sub> O Inhibiteurs	HCl 33% 0.5l/lit H <sub>2</sub> O Parcacid 41 25ml/lit	
حمضى	حمضى	شروط العمل
		pH
10 - 60 ثانية (20م)	15 - 90 ثانية (20م)	الزمن

يطرح محلول هذا الحوض بعد التفرير الكلى في حوض المحاليل الحامضية.

### I. 3. 4 - إزالة المواد الدسمة إلكتروليتيًا: Degraissage Electrolytique

الهدف من هذه العملية هو إزالة آخر بقايا الزيوت و الشحوم بطريقة إلكتروليتيًا. التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل:

Bondix 212 50 - 100	منظف g/lit	تركيب الحوض	
B و A للورشتين	$70^{\circ} - 90^{\circ}$ م	الحرارة	شروط العمل
B و A للورشتين	2.5 دقيقة	الزمن	
B و A للورشتين	قاعدى	pH	
Cathodique $5A/dm^2$ , Anodique $7A/dm^2$		كثافة التيار	

يطرح محلول هذا الحوض الغني بالمواد المزالة و قبل المعالجة في حوض المحاليل القاعدية.

### I. 3. 5 - التنشيط: Activation

الهدف من هذه العملية هو إزالة آخر بقايا الأكاسيد المعدنية لضمان طلاء و لصق جيدين للمعدن على سطح القطعة المعدنية. التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل:

Actane 85 20 - 60 g/lit	أكتان (للورشة A)	تركيب الحوض	
HCl 0.03l/lit	حامض كلور الماء ( للورشتين A و B )		
B و A للورشتين	$20^{\circ}$ م	الحرارة	شروط العمل
B و A للورشتين	10 - 60 ثانية	الزمن	
B و A للورشتين		pH	

محلول هذا الحوض بعد التفريغ الكلي يطرح في حوض المحاليل الحامضية.

### I. 3. 6 - الغسل: Rinçage

كل العمليات السابقة متبوعة بعملية الغسل بواسطة ماء مزال منه الأيونات. ملاحظة: إزالة الزيوت و المواد الدسمة إلكتروليتيًا تتبع بعملية الغسل الثابت، و ذلك لغرض ارجاع الالكتروليت العالق (المحمول) مع القطع عند اخراجها من الحوض.

### I. 4 - عمليات المعالجة الطلائية: Operations de Traitement

إن الطلاء بالمصنع يتم بطريقة إلكتروليتيًا و كيميائية و لأغراض مختلفة.

#### I. 4. 1. - الطلاء بالنيكل: Nickelage

النيلك المترسب إلكتروليتيا ناتج من المحلول و من أنود من النيكل النقي (على شكل أقراص).  
التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل:

NiCl <sub>2</sub> : 80g/lit	كلوريد النيكل	الحوض و التراكيز	تركيب
NiSO <sub>4</sub> :75g/lit	كبريتات النيكل		
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> : 43g/lit	حامض البوريك		
SPC ( Support de Brillant) : 0.04/lit			
NOVA 20 : 0.001/lit (Brillanteur)	ملمع		
NPM (agent mouillant) 0.006l/lit			
	060 م (30 دقيقة)	الحرارة	شروط العمل
	4.5 - 4	pH	
	كاتودي 1.5 - 2 A/dm <sup>2</sup>	كثافة التيار	

#### I. 4. 2. - الطلاء بالنحاس: Cuivrage

النحاس المترسب إلكتروليتيا ناتج من المحلول و من أنود من النحاس النقي.  
التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل:

CuCN :	سيانيد النحاس 75g/li	الحوض و التراكيز	تركيب
Cu :	نحاس 50 g/lit		
KCN :	سيانيد البوتاسيوم 112g/lit		
KOH : 30g/lit	هيدروكسيد البوتاسيوم		
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : 30g/lit	كربونات البوتاسيوم		
Alcopex 121 ( Brillanteur) : 5ml/lit	كاشف ملمع		
Alcopex 123 :	مرجع الكروم حسب الحاجة	شروط العمل	
Alcopex 122 (anti-piqures): 3ml/lit	ضد الوخز		
	65 <sup>o</sup> - 72 <sup>o</sup> م ( 30 دقيقة )		الحرارة
	13.5 - 12.5	pH	
	كاتودي 1 - 4 A/dm <sup>2</sup>	كثافة التيار	



#### 3.4.I - الطلاء بالفضة: Argenture

الفضة المترسبة إلكتروليا ناتجة عن المحلول و من أنود من الفضة النقية.  
التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل :

KCN : 15 Kg	سيانير البوتاسيوم	الحوض	تركيب و
K <sub>2</sub> (AgCN) <sub>2</sub> : 7.5 Kg	ثنائي سيانير الفضة البوتاسيومية	التراكيز	
Argelit 113 (additifs de base) : 2 Kg			
Argelit 112 : (Brillanteur) 0.25 Kg	كاشف تلميع		
	15 - 25 °م (4 دقائق)	الحرارة	شروط
	قاعدي	pH	
	2.5 A/dm <sup>2</sup>	كثافة التيار	العمل

ملاحظة: التراكيز المبينة أعلاه متغيرة و هي توافق 40غ/لتر من الفضة لـ 100 لتر من الحوض.

و للحصول على طبقة من الفضة ملتصقة جيدا هناك عملية أولية للطلاء بالفضة، تجرى في حوض يحتوي على نفس المكونات السابقة و لكن بأنود من الفولاذ و بتراكيز ضعيفة.

#### 4.4.I - الطلاء بالكروم: Passivation Chromique

يتم بطريقة كيميائية.

التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل :

Passivant	M31:	2.25 Kg	الحو	تركيب ب ض و التراك يز
NaOH : 75 ml		هيدروكسيد الصوديوم		
NaCl : 7.5 g		كلوريد الصوديوم		
Solibronze	:	5-10 g/lit		
		20 °م (15 - 25 ثانية)	الحرارة	شروط العمل
		2.1 - 1.9	pH	

محلول هذا الحوض بعد التفريغ يطرح شهريا في حوض المحاليل الحامضية.

#### 5.4.I - الطلاء بالفوسفات: Phosphatation

التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل :

Bonderite 20A (liquide): 0.14 Kg/lit	تركيب الحوض
90 - 98 °م (15 دقيقة)	شروط الحرارة
5.5 - 5	العمل pH

#### I. 4. 6. - الطلاء بالزنك : Zingage

الزنك المترسب إلكتروليتيًا ناتج عن المحلول و من أنود من الزنك النقي.  
التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل :

Zincalux : 30 - 60 g/lit	ملح الزنك	تركيب الحوض
Zetaniums ( Brillanteur ) : 0.035l/lit	ملمع	و التراكيز
20 - 27 °م (20 دقيقة)		شروط الحرارة
حامضي		العمل pH

#### I. 4. 7. - الطلاء بالقصدير : Etamage

التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل :

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 125 g/lit	حامض الكبريتيك	تركيب الحوض
SnSO <sub>4</sub> : 40g/lit	كبريتات القصدير	و التراكيز
Mirotin ( Brillanteur ) : 2.5lit	كاشف ملمع	
15 - 30 °م (10 دقائق)		شروط الحرارة
حامضي		العمل pH

#### I. 4. 8. - عملية الغسل المقتصد : Rincage Economique

كل أحواض الطلاء متبوعة بأحواض الغسل المقتصد بهدف ارجاع المحلول العالق بالقطع المعدنية عند اخراجها من حوض المعالجة و ذلك لإعادة استعماله مرة أخرى، فهو يفيد في نقصان كمية المعدن المفقودة فيما لو كان الغسل مستمرًا ( مياه جارية ).

#### I. 4. 9. - عملية الغسل المستمر : Rinçage Continu

كل حوض من أحواض المعالجة متبوع بحوض للغسل المستمر الذي يلي حوض الغسل المقتصد بحيث تمرر كل مياه الغسل المستمر على المبادلات الأيونية ليتم إعادة استعمالها على شكل مياه خالية من الأيونات.

## 5.I - أساليب معالجة المياه: Processus De Traitement Des Eaux

المياه الناتجة عن الورشة A تعالج في المحطة رقم (1) الموصوفة سابقا و الموضحة في الشكل التخطيطي رقم (1.I)، فبعد اجراء عملية الغسل المستمر تمرر المياه الناتجة أولا على مرشح ( فحم نشط ) لإزالة المواد العضوية، ثم تمرر على أسطوانة المبادل الكاتيوني للتخلص من جميع الكاتيونات (  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Ag}^{+}$  ... ) ثم تمرر المياه الناتجة بعد ذلك على أسطوانة المبادل الأنيوني للتخلص من جميع الأنيونات بالإضافة إلى المعقدات الأنيونية مثل (  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$  ) وفي الأخير نحصل على مياه خالية من الأيونات فتخزن في حوض التخزين لإعادة استعمالها من جديد في عمليات الغسل المستمر ( دائرة مغلقة ).

نظرا للاستعمال المستمر للمبادلات الأيونية فإنها تتشبع مما يستوجب تجديدها بالطريقة التالية:

- المبادلات الكاتيونية تتجدد بواسطة حامض كلور الماء HCl.
  - المبادلات الأنيونية تتجدد بواسطة هيدروكسيد الصوديوم NaOH .
- أما المياه الناتجة عن هذا التجديد فإنها تسلك السلوك التالي:
- المياه الناتجة عن تجديد المبادلات الكاتيونية تحمل بواسطة الأنبوب (b) باتجاه حوض المحاليل الحمضية أين توجد محاليل إزالة الأكاسيد.
  - المياه الناتجة عن تجديد المبادلات الأنيونية تحمل بواسطة الأنبوب (c) باتجاه حوض المحاليل القاعدية أين توجد محاليل إزالة المواد الدسمة.
- بالإضافة إلى ذلك فإن المحاليل القاعدية لأحواض الغسل الثابت و أحواض الطلاء بعد انتهاء صلاحيتها تفرغ في حوض المحاليل القاعدية، بينما المحاليل الحمضية لأحواض الغسل الثابت و أحواض الطلاء بعد انتهاء صلاحيتها تفرغ في حوض المحاليل الحامضية .

## 6.I - معالجة المياه المطروحة: Traitement Des Rejets

تتم معالجة المياه الصرفة بأكسدة أيون السيانير (CN<sup>-</sup>) في وسط قاعدي ( حوض المحاليل القاعدية )، و اختزال الكروم السداسي التكافؤ (Cr<sup>6+</sup>) في وسط حامضي ( حوض المحاليل الحمضية)، ثم تجمع محاليل الحوضين في حوض واحد يسمى حوض المعالجة و ذلك لإجراء عملية التعديل [2, 3, 4, 5].

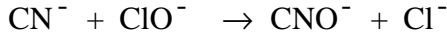
## 1.6.I - إزالة التسمم بالسيانير: Détoxication des Cyanures

الهدف من هذه العملية هو تحطيم أيون السيانير الحر و الموجود على شكل مركبات، فأيون السيانير القاعدي سام جدا و هو يوافق إلى الصيغة التالية: ACN حيث ( A= K, Na, NH<sub>4</sub>... ) أما السيانير المرتبط على شكل معقدات فإنه يوافق الصيغة التالية:  $(y, x \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+} \dots) \equiv M$  حيث A معدن قلوي و M معدن ثقيل  $(y, x \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+} \dots) \equiv M$  عدد ذرات المعدن القلوي، و مجموعة السيانير على التوالي، و تتميز هذه المعقدات بالثبات

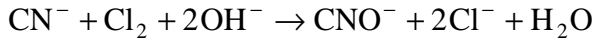
الشديد و تعتبر مركبات غير سامة إذا كانت بتراكيز قليلة عكس السيانير الحر، و لكن البعض منها يمكن لها أن تنفكك و تحرر السيانير الحر السام جدا.

الطريقة الأكثر استعمالا لإزالة السيانير هي أكسدته بواسطة ماء جافيل (NaOCl)، أو غاز الكلور (Cl<sub>2</sub>)، أو حامض كارو (H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>) كما هو مبين بالتفاعلات الكيميائية التالية:

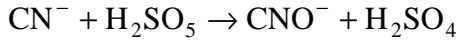
- بواسطة ماء جافيل (NaOCl):



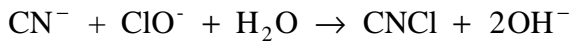
- بواسطة غاز الكلور (Cl<sub>2</sub>):



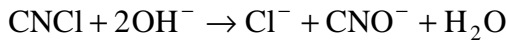
- بواسطة حامض كارو (H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>):



يحدث التفاعل الأول و الثاني أنيا من الناحية العملية عند  $\text{pH} > 12$  و لكن سرعة التفاعل تنقص بسرعة كبيرة عندما ينقص الـ  $\text{pH}$  ( العتبة الحرجة  $\text{pH}=10.5$  ).  
مهما تكن قيمة الـ  $\text{pH}$  فإن أول مركب يتكون هو كلورير السيانير (CNCl) و هو مركب سام كذلك مثل (HCN) و ذلك حسب التفاعل التالي:



و لكن ابتداء من  $\text{pH}=10.5$  فإن كلورير السيانير يتفكك ليعيد تكوين أيونات السيانات من جديد حسب التفاعل التالي:



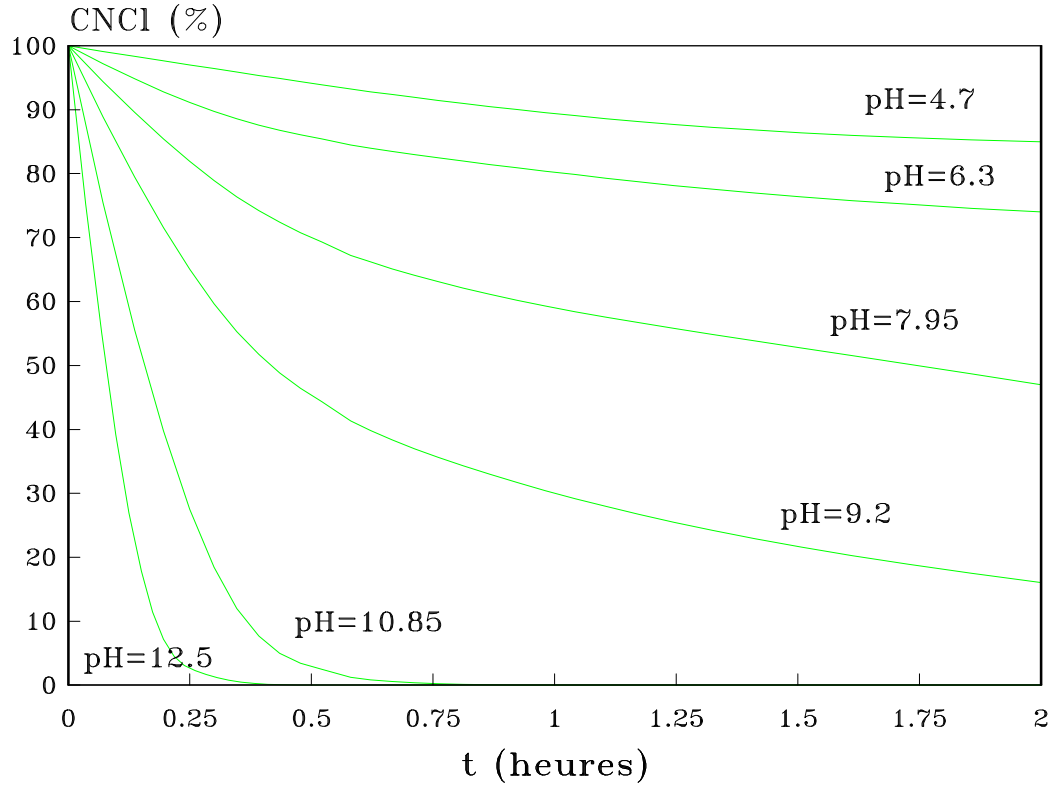
و نسبة التفكك متعلقة بالـ  $\text{pH}$  و الزمن كما هو مبين في الشكل رقم (I. 2).

و في جميع الحالات نشير إلى أن الانتقال من السيانات إلى الآزوت يتم حسب المعادلة التالية:



و يتم هذا التفاعل عند نفس قيمة الـ  $\text{pH}$  التي يتم عندها الانتقال من السيانير إلى السيانات و لكن هذا يتطلب ثلاثة أضعاف كمية الكاشف و يحتاج إلى وقت يتراوح ما بين 5 - 90 دقيقة.

- معقدات النحاس  $[Cu(CN)_4]^{3-}$  في وجود ماء جافيل (NaOCl) تتفكك كلياً لتعطي السيانير الحر و الذي يتأكسد بدوره ويترسب النحاس على شكل أوكسيد.
- نفس الشيء مع معقدات الفضة.
- معقدات الزنك تتفاعل مع ماء جافيل كتفاعل أيون السيانير الحر.
- معقدات النيكل  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  نظراً لثباتها الكبير يجب أن تتم الأكسدة بتركيز عالية من ماء جافيل و لمدة طويلة.



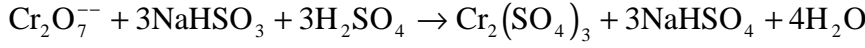
الشكل رقم (2. I): تحلل كلورير السيانير بدلالة الوقت و الـ pH [3]

معقدات الحديد (II)  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  و الحديد (III)  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  لها ثبات كبير جدا لذلك فهي تعتبر مركبات غير سامة و لكنها في بعض الحالات يمكن لها أن تتفكك بالتحلل الضوئي بأشعة الشمس و بالتالي تحرر أيونات السيانير الحر السام جدا [3].

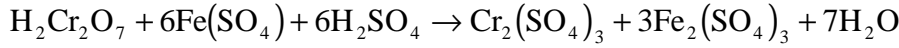
**2.6. I - إزالة التسمم بالكروم سداسي التكافؤ: Detoxication du Chrome ( $Cr^{6+}$ )**  
الهدف من هذه العملية هو اختزال الكروم سداسي التكافؤ السام جدا إلى الكروم ثلاثي التكافؤ غير السام و ترسيبه على شكل هيدروكسيد  $Cr(OH)_3$  شحيح الذوبان.

و يتم هذا الاختزال في الوسط الحمضي بواسطة بيسلفيت الصوديوم (NaHSO<sub>3</sub>)، كبريتات الحديد(II)، أو غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO<sub>2</sub>) كما تبينه معادلات التفاعلات الكيميائية التالية:

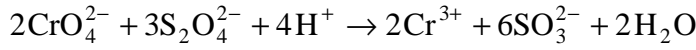
- بواسطة بيسلفيت الصوديوم (NaHSO<sub>3</sub>):



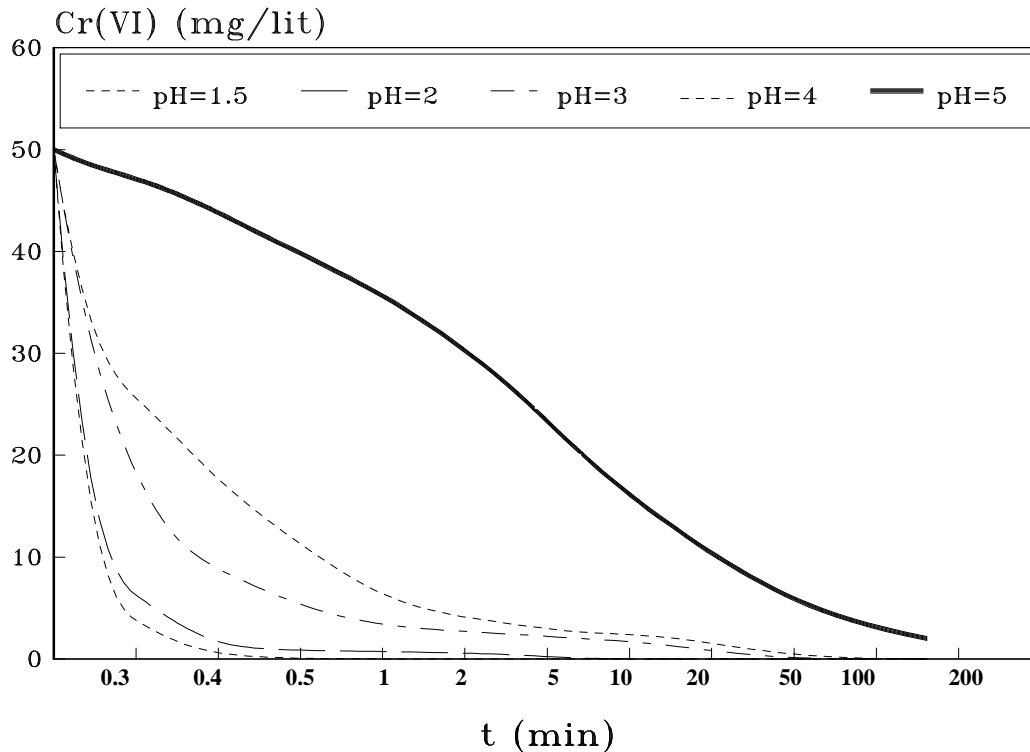
- بواسطة كبريتات الحديد(II):



كما يمكن إجراء الاختزال في وسط متعادل أو ضعيف القلوية بواسطة ثنائي تيونيت الصوديوم (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):



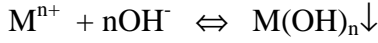
إن الاختزال بـ (SO<sub>2</sub>) تتعلق سرعته بكل من الـ pH و الزمن كما هو مبين في الشكل رقم (3. I).



الشكل رقم (3. I): تعلق سرعة اختزال الـ Cr(VI) بالـ pH و الزمن [3]

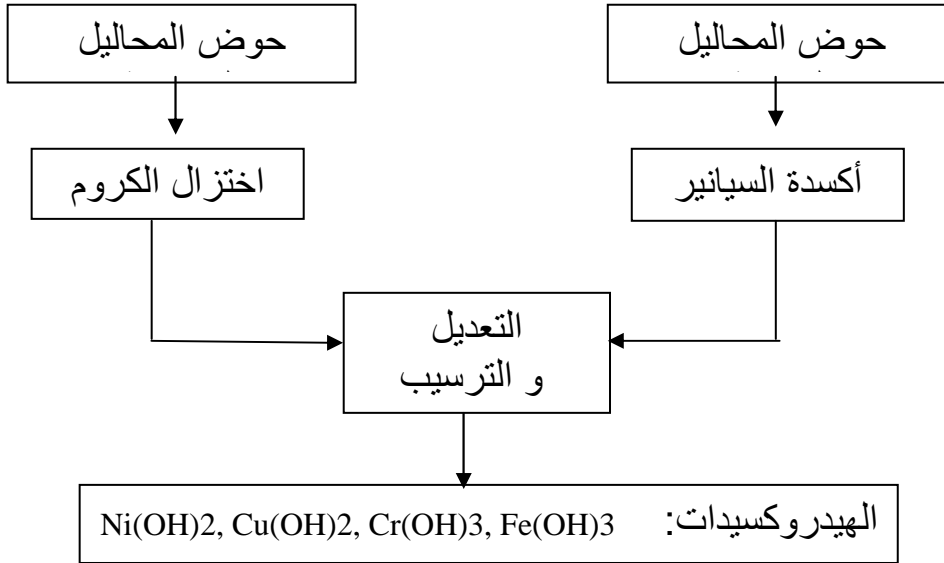
### I. 3.6 - التعديل: Neutralisation

بعد إزالة كلا من السيانير و الكروم تبقى المياه حاوية على أيونات المعادن الثقيلة المضرة كذلك، خاصة إذا كانت بتركيز عالية، لذلك يتم ترسيبها بواسطة تفاعلات الترسيب على هيئة هيدروكسيدات باستعمال هيدروكسيد الصوديوم حيث تضبط قيمة الـ pH بين 8.2 - 8.5 حسب التفاعل العام التالي:



### I. 7 - خلاصة:

تعتبر تقنية الإتلاف أحد التقنيات المستعملة منذ القدم و بشكل واسع و هي تتضمن التعديل و الترسيب، فبعد أكسدة السيانير في وسط قاعدي و إرجاع الكروم في وسط حمضي، تتم إزالة أيونات المعادن الثقيلة ( Ni, Cu, Cr, Fe ... ) بواسطة التعديل، فترسب على شكل هيدروكسيدات شحيحة الذوبان، و يمكن تلخيصها بمخطط توضيحي كما هو مبين في الشكل رقم (I. 4).



الشكل رقم (I. 4): مخطط توضيحي لتقنية الإتلاف

فهذه الرواسب تنتج بسبب تعديل محلول مائي غني بمختلف الكاتيونات و الأنيونات و المعقدات الأيونية، فتרכيبتها معقد و يتغير بتغير نوع المعادن المستعملة في الطلاء كما أن كميتها تختلف باختلاف حجم عمليات الطلاء التي تستعمل بالمصنع.

## الفصل الثاني: مكونات وخواص نفايات صناعة الطلاء الكهروكيميائي

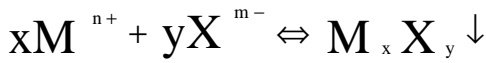


## II. 1 - مقدمة:

لتحديد المكونات و الخواص الكيميائية للنفايات الصلبة للصناعات الطلائية، و التي تتشكل نتيجة لتعديل وسط غني بالعديد من الأيونات المعدنية و المعقدات الأيونية، فلا بد من المرور على مراحل تكوين الرواسب و أنواعها و خواصها الكيميائية، و تأثيرها على عملية إعادة الذوبان، بالإضافة إلى دراسة العوامل و الظواهر التي ترافق ترسيب هيدروكسيدات العناصر المعدنية الثقيلة على الخصوص، و الملوثات المصاحبة لها.

## II. 2 - تكوين الراسب: Formation du Précipité

يمكن تمثيل التفاعل المتضمن ترسيب ملحا ما بالمعادلة التالية:



حيث يكون الصلب في حالة إتران مع الأيونات في المحلول، و قد تبين أن تكوين الراسب يمر على مراحل تتضمن التشبع و فوق التشبع، و التنوي، و نمو البلورة [6, 7, 8].

## II. 3 - أنواع الرواسب Types De Précipités

تصنف الرواسب عموما بأنها متبلورة و متخثرة أو جيلاتينية و تتميز الرواسب المتبلورة مثل  $BaSO_4$  ببلورات واضحة المعالم و تعتمد أشكالها على تركيب الملح، بينما تكون الرواسب المتخثرة مثل  $AgCl$  عبارة عن تجمعات من جسيمات صغيرة و مسامية، أما الرواسب الجيلاتينية مثل  $Fe(OH)_3$  فتعتبر من أصعب الأنواع تعاملا و هي غروائية، مائية تشبه الجلي [6].

## II. 4 - خواص الهيدروكسيدات Propriétés Des Hydroxydes

- الكثير من الهيدروكسيدات شحيحة الذوبان و خاصة التي لها درجة تأكسد عالية و هي ترسب على شكل غروي مثل هيدروكسيد الكروم (III)  $Cr(OH)_3$  و البعض منها يمكن أن يتبلور مثل هيدروكسيد الميغنيزيوم  $Mg(OH)_2$

- الهيدروكسيدات نادرا ما تكون نقية و ذلك راجع إلى الإمتزاز في أغلب الأحيان.

- تسخين الهيدروكسيدات في محاليلها الأصلية يجعلها شحيحة الذوبان أكبر من الأول.

ليكن على سبيل المثال بتعديل محلول من  $Al^{3+}.aq$  يتكون أيون قاعدي و الأيونات القاعدية تتكاثف و هذا التكاثف ترافقه عملية بطيئة لفقدان جزيئات الماء، ثم فقد  $H^+$  بنتائج عملية التعديل بحيث أن الأيونات المتكاثفة تكبر شيئا فشيئا، و صيغتها تقترب شيئا فشيئا من تلك للهيدروكسيد، و أخيرا تحدث عملية تخثر كما هو مبين في الشكل رقم (II. 1)، و هذا المجال للإنتقال بين الأيون البسيط، و تخثر الهيدروكسيد يكون كبيرا، أو صغيرا حسب شروط العمل و حسب نوع العنصر، و هذه الظاهرة تكون ذات أهمية كبيرة كلما كان العنصر ذا درجة تأكسد عالية، إلا أنه مع بعض الهيدروكسيدات مثل  $Mg(OH)_2$  من الصعب

توضيح المركبة الوسطية و بالعكس فإن تخثر هيدروكسيد النيوبيوم  $Nb(OH)_5$  يكون الحصول عليه صعبا.

عندما يتخثر الهيدروكسيد يمكن تحسين هذا التخثر خاصة على الساخن فذوبانيته تنقص بقيمة معتبرة في بعض الأحيان.

إن إعادة تدوير الهيدروكسيدات في وسط حامضي ترافقها نفس الظواهر بالاتجاه المعاكس مع بعض الحيود بسبب بطء الظواهر.

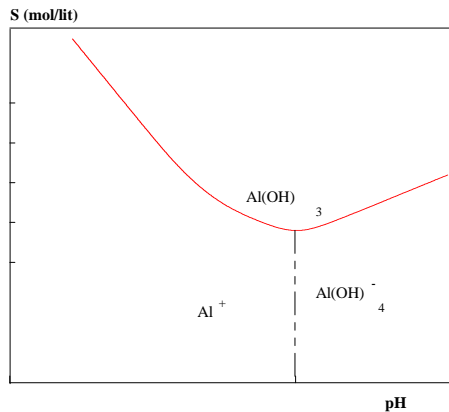
إن هيدروكسيد الألمنيوم الذي يترسب ابتداءا من  $pH=5$  فإن إعادة ذوبانه لا تتم بسرعة ملحوظة إلا عند  $pH=0$ .

فإعادة الذوبان ترافقها أيضا عملية الانتقال إلى الحالة الغروية ثم تنقص أبعاد الجسيمات و من ثم فإن النسبة بين  $[Al^{3+}] / [Al^{3+}]_T$  و التي تتحكم في حالة الظاهرة تكبر إلى أن نحصل على محلول لا يحتوي سوى على الكاتيونات.

و بطريقة مماثلة فإن إعادة ذوبان الهيدروكسيدات إلى الحالة الأنيونية في اتجاه الوسط القلوي ترافقه تكون الحالة الغروية التي تستبدل شيئا فشيئا بالأيونات.

إن غلي المحلول يؤدي إلى تطوير تكون الهيدروكسيدات، و إذا كان الوسط ليس حمضيا قويا و لا قاعديا قويا، لكي لا تكون هناك إلا الأيونات، فإن الظواهر تنزاح باتجاه ترسيب الهيدروكسيد الكامل التكوين و الذي لا يعيد الذوبان بواسطة تبريد المحلول.

و هناك ظواهر متشابهة تنتج مع الوقت، فمحاليل الألومينات تعيد إعطاء راسب هيدروكسيد شحيح الذوبان جيدا و ذلك إذا كانت في وسط غير قلوي بالقدر الكافي. هذه الظواهر ترافق معظم الهيدروكسيدات.



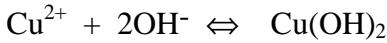
الشكل رقم (II. 1): تكاثف الأيونات أثناء الترسيب [8]

## II.5 - ترسيب هيدروكسيدات محل الدراسة [9, 3]

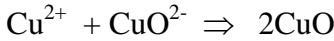
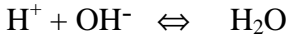
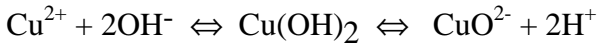
تتكون الرواسب الصناعية من هيدروكسيدات الأيونات المعدنية التالية: ( Cr, Fe, Cu, Ni )

### - النحاس ( Cu )

إن إضافة أيونات الهيدروكسيل إلى محلول لمخ النحاس تؤدي إلى ترسيب أكسيد النحاس المميه كثيرا، و هلامي القوام، و أزرق اللون و يحتوي على أكثر من 2 مول ماء لكل واحد مول من أكسيد النحاس حسب معادلة التفاعل التالية:



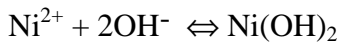
في محلول يحتوي على الكبريتات فإن النحاس يترسب على شكل كبريتات قاعدية، و يبدأ الترسيب عند pH=5.8 و يكتمل عند pH=8.5، و الراسب المتشكل يترشح جيدا. كان يظن في البداية أن الراسب الحديث التكوين هو CuO المميه و لكن التوضيحات الجديدة أكدت بأن الراسب الحديث التكوين هو  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ، و الذي يتحول مع مرور الزمن إلى CuO بواسطة التعديل بين الجزيئات كما يلي:



ذوبانيته المعطاة في المراجع هي 0.3 ملغ/لتر عند الدرجة 25 °م.

### - النيكل ( Ni )

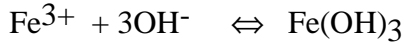
إن إضافة أيونات الهيدروكسيل ( $\text{OH}^-$ ) إلى محلول لمخ النيكل ينتج عنها راسب أخضر اللون هو هيدروكسيد النيكل حسب معادلة التفاعل التالية:



و عدم تمييه هذا الراسب معروف من قبل، و الكثير من الباحثين بينوا بأنه رغم أن  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  يظهر غير متبلور إلا أنه راسب كامل التبلور. و في محلول يحتوي على الكبريتات يترسب النيكل كذلك على شكل أملاح متعادلة مدمصة و مجال الترسيب يقع بين 7.8 - 9.5، و الراسب يترشح بسهولة و قيمة ذوبانيته المعطاة في المراجع هي 12.7 ملغ/لتر عند الدرجة 25 °م

## - الحديد ( Fe )

إن إضافة أيونات الهيدروكسيل ( $\text{OH}^-$ ) إلى محلول ملح الحديد الثلاثي التكافؤ تعطي راسبا بنيا محمرا بطيء الترقيد و سيء الترشيح و معادلة التفاعل هي:



أما بالنسبة لأيون الحديد ثنائي التكافؤ فإنه يعطي مع أيونات الهيدروكسيل راسب أخضر اللون حسب التفاعل التالي:

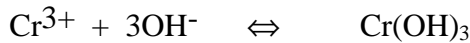


هذا الراسب يتأكسد بسهولة في الهواء ليعطي هيدروكسيد الحديد (III) حسب التفاعل التالي:



## - الكروم ( Cr )

إن إضافة أيونات الهيدروكسيل إلى محلول ملح الكروم تؤدي إلى ترسيب أكسيد الكروم المميه بشكل كبير أو هيدروكسيد الكروم الجيلاتيني ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) ذي اللون الأخضر الفاتح و ذي الخاصية الأمفوتيرية و يعيد الذوبان ابتداء من  $\text{pH}=8.5$  و معادلة تفاعل الترسيب هي:



أما في وجوده مع النحاس و النيكل فإنه يترسب بشكل تام عند  $\text{pH}=8.5$  و هو بطيء الترقيد و سيء الترشيح. هيدروكسيد الكروم الصلب و قديم التكوين تختلف صفاته الفيزيائية عن صفات الراسب حديث التكوين مع نقصان ملحوظ في ذوبانيته، و قيمة ذوبانيته المعطاة في المراجع هي 1 ملغ/لتر عند الدرجة 25 °م.

## - خليط من المعادن ( Zn, Cd, Ni, Co, Cr )

إن إضافة أيونات الهيدروكسيل إلى محلول يحتوي على خليط من المعادن تركيز كل واحد منها 10 غ/لتر ( $\text{pH}=9$ ) اعطى راسبا جيلاتينيا أخضر زيتوني اللون.

## - المياه الصرفة لصناعات الطلاء الكهربائي

إن المياه الصرفة لصناعات الطلاء الكهربائي و المتكونة من الأيونات المعدنية التالية: (Ni, Cu, Cr, Fe) بالتراكيز 0.24، 0.07، 0.51، 1.08 غ/لتر على التوالي، فبعد اختزال الكروم ( $Cr^{6+}$ ) إلى الكروم ( $Cr^{3+}$ ) بواسطة بارسلفيت الصوديوم ( $NaHSO_3$ ) و أكسدة السيانير ( $CN^-$ ) بواسطة ماء جافيل ( $NaOCl$ ) يضاف هيدروكسيد الصوديوم ( $NaOH$ ) و بعد التحريك و تركه يرقد أثناء الليل أعطى راسبا جيلاتينيا أخضر اللون.

### II . 6 - تسيير النفايات (الرواسب الهيدروكسيدات) Gestion Des Boues

يتعامل مع هذه النفايات إما بتخزينها أو معالجتها لغرض استرجاع ما تحتويه من معادن ثمينة.

### II . 1. 6 - تخزين النفايات Stockage Des Boues

تخزن النفايات بدفنها في التربة، و هذه العملية تخضع إلى مراقبة شديدة بسبب وجود هيدروكسيدات المعادن الثقيلة و التي تذوب نتيجة للتأثيرات البيئية، فالأيونات المعدنية المذوبة يمكن أن تصل إلى المياه السطحية أو المياه الجوفية. لقد أجريت دراسة مفصلة لقياس التغير في تراكيز الأيونات المعدنية المذوبة من الأوحال الناتجة عن معالجة المياه الصرفة للصناعات الطلائية حديثة التكوين و على نفس الأوحال قديمة التكوين، و حسب الملاحظات الأولية التي قدمتها هذه الدراسة فإنه يمكن اعتبار امكانية تذويب الهيدروكسيدات القديمة التكوين قليلة، فبتقادم هذه الأوحال تتحول من نفايات خطيرة إلى نفايات أقل خطرا، و أظهرت هذه الدراسة بأن تقادم الأوحال الهيدروكسيدية عند درجات الحرارة العادية يؤدي إلى نقصان في قيمة ذوبان المعادن منها إلى الدرجة المسموح بها في مياه الشرب القياسية [9].

لمنع هذا التذويب لابد من وجود أماكن للتخزين آمنة من كل التأثيرات البيئية و الكيميائية، و بما أن أماكن التخزين في التربة محدودة و ذات سعة صغيرة فإن الأوحال الهيدروكسيدية بالشكل المتكونة به في وحدات الطلاء الكهربائي غير مقبولة للتخزين نظرا لحجمها الكبير 3 % صلب و الباقي ماء، فيلجأ إلى اختزال حجمها بإزالة الماء، و هذه الإزالة تتطلب إنشاء تشكيلة تتكون من مرشح بالضغط أو مثقلة، كما يجب أن تخضع الأوحال المراد تخزينها إلى عدة اختبارات على أطوار مختلفة:

الطور الأول: و صمم لـ :

- تحديد نسبتي السائل و الصلب في الأوحال، و كذلك مميزاتهما الكيميائية و الفيزيائية.

- تحديد تأثير الـ pH على تذويب الرواسب.

- تحديد تأثير حجم الماء المقحم بين جزيئات الراسب.

- تحديد تأثير درجة الحرارة.
- تحديد تأثير تقادم هذه الأوحال على طريقة الاستخلاص.
- تحديد الكمية الكلية للمعادن.
- تحديد الكمية الكلية للأنيونات.

الطور الثاني و صمم لـ :

- إجراء اختبار ديناميكي مخبري لتحديد شروط عزل مواقع التخزين.

الطور الثالث و صمم لـ :

- إجراء اختبار ميداني للعينات المخزونة منذ مدة طويلة (12 سنة) و مقارنتها مع نفس النوع من العينات حديثة العهد [10].

إذا لم يتم الحفاظ بشكل جيد على مواقع التخزين تظهر بعض المشاكل منها:

- 1 - تلوث المياه السطحية و الجوفية بسبب هجرة المعادن الثقيلة عند تغير pH الوسط.
- 2 - خسارة مستمرة للمعادن.
- 3 - تخفيف المعادن الموجودة إذا خلطت الأوحال الهيدروكسيدية مع أنواع أخرى من النفايات.

و ما يجعل هذه النفايات شديدة الخطورة هو وجود المعادن الثقيلة و كمثال توضيحي لتركيب هذه الأوحال الجدول رقم ( 1 . II ) يبين ذلك [11].

الجدول رقم ( 1 . II ): التركيب المعدني للنفايات (الهيدروكسيدات)  
الصناعية [11]

المعدن	%
النيكل	6 - 2
النحاس	6 - 2
الحديد	-
الكروم	20 - 5

و نظرا لخطورة هذه الأوحال و إمكانية تذويب ما تحتويه من معادن سامة فإنها تخضع لمعالجات خاصة قبل تخزينها، و من بين هذه المعالجات نجد المعالجة بالتثبيت أو التصلب و ذلك بإضافة مواد السليكا أثناء الترسيب فتتكون كتل حجمية غير ذائبة، حيث يضاف كاشف التصلب بعد أكسدة السيانير و إرجاع الكروم و في النهاية نحصل على رواسب

ملائمة للتخزين في التربة و غير قابلة للتذويب إلا بكميات قليلة جدا لا تأثير لها على البيئة [12]، و عملية التصلب لها الفضل الأكبر في تقدم تكنولوجيا مراقبة التلوث لصناعات تهيئة المعادن.

لقد بادرت التنظيمات الجديدة للمنظمة الأمريكية لحماية البيئة (EPA) إلى تنمية و توحيد تقنيات التصلب داخل الكثير من الصناعات، و التصلب يمكن اعتباره مخطط تصريف النفايات الخطيرة و الذي يجب أن يتم وفق توصيات الوكالة الأمريكية لحماية البيئة (EPA) لاسترجاع الثروات و حمايتها ( RCRA ) [13]. و تستعمل طريقة الترميد لجعل هذه الأوحال غير خطيرة و قابلة للتخزين [14]. كما تستعمل هذه الأوحال الحاوية على هيدروكسيدات العناصر المعدنية مثل (Zn, Al, Cd, Cu, Fe, Ni) مع مواد البناء خاصة تلك المستعملة في ترصيف الطرق و صناعة الأسفلت [15]. أظهرت دراسة كيميائية إشعاعية أجريت لأجل تتبع تذويب الأيونات المعدنية من الخرسانة المحملة بالأوحال الهيدروكسيدية للعناصر المعدنية التالية: ( Ca, Zn, Ni, Mn, Co, Cr, Cd ) إن كميات المعادن الذائبة في مياه الشرب لمدة 15 يوما أقل عموما من تلك القيم المحددة كقيم قياسية لمياه الشرب، في الجدول رقم (2.ii) يبين العمود الرابع منه قيم تراكيز الأيونات المعدنية في ماء الشرب وذلك عند عدم عزل الأوحال.

الجدول رقم (2.ii): تراكيز الأيونات المعدنية في المياه القياسية (العمود 2)، و في مياه تذويب الرواسب المصلبة (العمود 3)، و غير المصلبة (العمود 4) ملغ/لتر [16]

المعدن الذائب	العمود 2	العمود 3	العمود 4
الكاديوم Cd	0.010	0.1	65
الكروم Cr	0.0050	0.03	65
الكوبلت Co	0.0095	0.02	58
المنغنيز Mn	0.050	0.04	33
الزنك Zn	0.034	0.01	30

إن عدم معالجة هذه الأوحال تسبب ظهور إنشغالين: التلوث الشديد للمياه، و خسارة في الموارد.

إن استرجاع الموارد و المحافظة عليها محل اهتمام الكثير من الدول و منظمات حماية البيئة، فأى معالجة لاسترجاع المعادن الثقيلة ستقضي على مشاكل التسمم الخطيرة التي تسببها هذه الأوحال الهيدروكسيدية، و هذا من أهم أهداف هذه الدراسة، و التي يجب أن تبدأ بإيجاد طريقة تحليل مناسبة لتحديد مكوناتها المعدنية و لتتبع عملية الاسترجاع.

## II . 6 . 2 - معالجة النفايات: (الهيدروكسيدات) Traitement Des Boues

هناك العديد من التقنيات المناسبة التي تستعمل كأساليب للاستخلاص المعدني، وذلك لأجل استرجاع المعادن من النفايات الصلبة سواء كانت خامات، نفايات تعدين، نفايات صناعية أو نفايات بلدية، وتنقسم أساليب معالجة الهيدروكسيدات لاسترجاع المعادن إلى قسمين: هما معالجة الهيدروكسيدات الجافة و معالجة الهيدروكسيدات المبللة.

في أساليب معالجة الهيدروكسيدات الجافة تحدث تفاعلات الفصل عند درجات الحرارة العالية، أما في أساليب معالجة الهيدروكسيدات المبللة فتحدث تفاعلات الفصل عند درجات الحرارة و الضغط المنخفضين، و عموما فإن الأساليب الأولى تعرف بمعالجة تذويب الخامات حراريا (Pyrometallurgie)، بينما الأساليب الثانية فتعرف بمعالجة تذويب الخامات بالسوائل (Hydrometallurgie).

معالجة التذويب الحرارية للأحوال المعزولة و المختارة هي:

- استرداد مباشر حيث تصهر بعد إزالة الماء.

- استرداد مباشر لصناعة السبائك المعدنية.

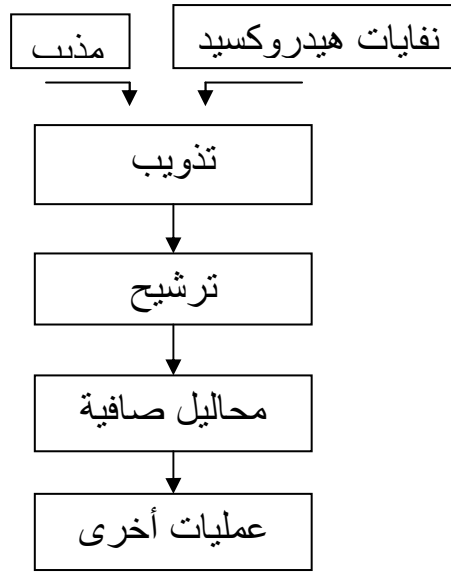
معالجة التذويب بالسوائل للأحوال الخليطة و المعزولة هي:

- الإذابة المائية بواسطة التذويب (التذويب بالغسل Lixiviation).

- استرجاع المعادن المفردة أو مركبات المعادن من هذه المحاليل.

توجد بعض الإيجابيات لاستعمال أساليب إذابة الخامات بالسوائل، فالمعادن يمكن استرجاعها مباشرة من المحلول المذوب بواسطة التركيز، التحليل الكهربائي الاختزال بالهيدروجين، الاستخلاص بالمذيبات، الترسيب الكيميائي، التعويم و الفصل الميغناطيسي [11, 17]، تكاليف هذه العملية قليلة لأن هذه المعالجة تتم عادة عند درجات الحرارة المنخفضة و من سلبياتها أن تصفية المحلول و تركيزه قدر المستطاع ضروري، و التذويب يعطي محاليل صافية مع الكثير من الشوائب غير المرغوب فيها و المراحل الضرورية للتذويب موضحة بمخطط في الشكل رقم (1.II).

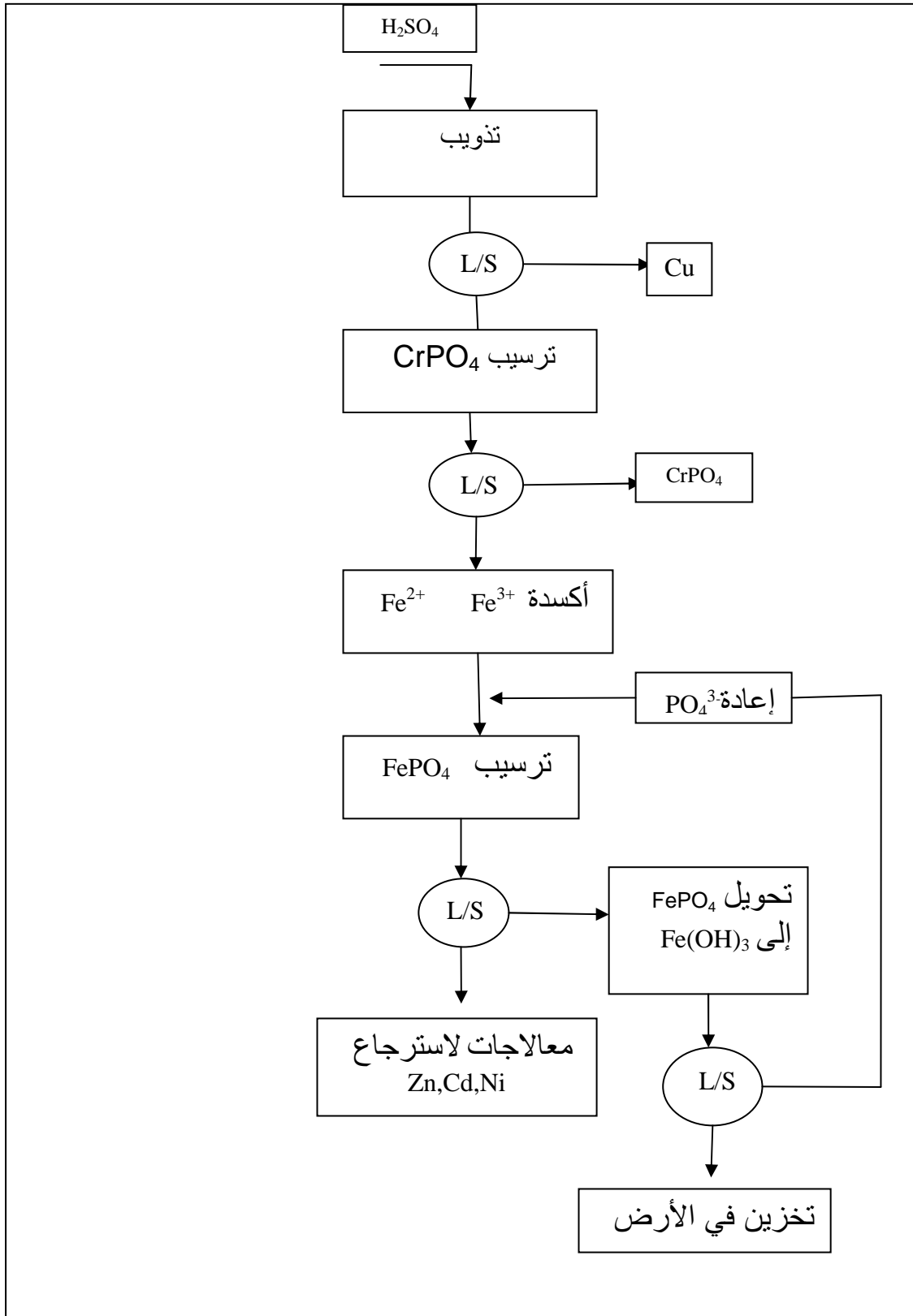




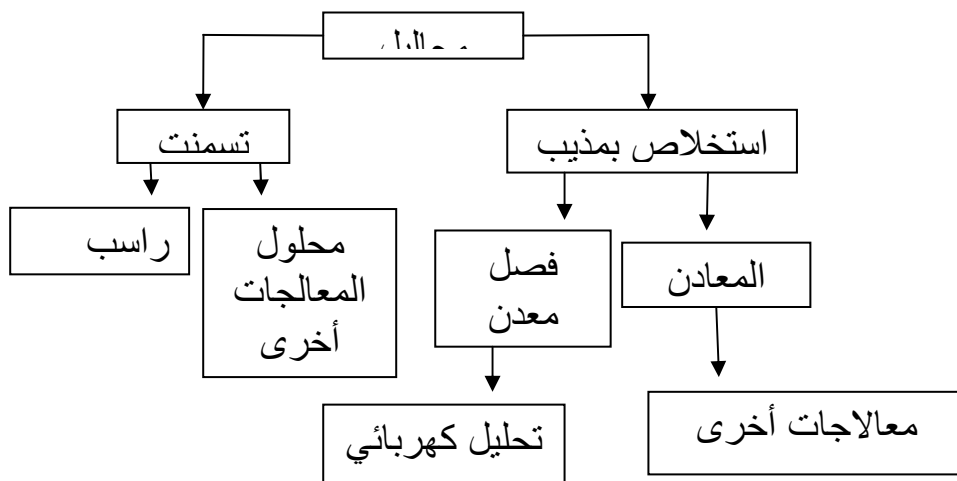
الشكل رقم (1.II): مخطط توضيحي لمراحل تذويب النفايات الصناعية [11]

الكواشف التالية: (  $\text{HNO}_3$  ,  $\text{HCl}$  ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ) هي مذيبات لكثير من المعادن و المكونات المعدنية و أعطى هذا الترتيب حسب أهميتها، و الدراسات الحالية تنبأ بتذويب العديد من المعادن من أنواع مختلفة من النفايات الصلبة [17, 11]. و تستعمل الكربونات القاعدية لتذويب أكاسيد اليورانيوم، و السيانير لتذويب الذهب، معقدات السيانير المعدنية الممثلة في الكثير من الأشكال الذائبة في المحاليل يمكن تحويلها إلى أكاسيد معدنية غير ذائبة بواسطة الأوزون و هذه الطريقة يمكن تطبيقها على حممات الطلاء الكهربائي للحصول على المعادن [18]. التذويب ثم الترسيب باستعمال الفوسفات من أجل نزع الحديد و استرجاع الكروم كما هو مبين بمخطط في الشكل رقم (2.II) [19].

تذويب الهيدروكسيدات بحامض الكبريتيك أو النشادر ينتج عنه محاليل مخففة، فالنحاس يمكن استرجاعه من هذه المحاليل المخففة بواسطة التسمت بالحديد أو بواسطة التبادل الأيوني و هي الطريقة الأكثر استعمالاً و إنتشاراً لتركيز محاليل النحاس و عموماً يتم التركيز بالراتنج العضوي الصلب وهو ما يعرف بالتبادل الأيوني (IX)، أو التركيز بالراتنج العضوي السائل و هو ما يعرف بالإستخلاص بالمذيب (SX)، و الشكل رقم (3.II) يبين مخططاً توضيحياً لبعض طرق فصل و استرجاع المعادن من المحلول الصافي الناتج عن تذويب الرواسب [11].



الشكل رقم (II . 2): مخطط توضيحي لاسترجاع الكروم و نزع الحديد من رواسب الصناعات الطلائية[19]



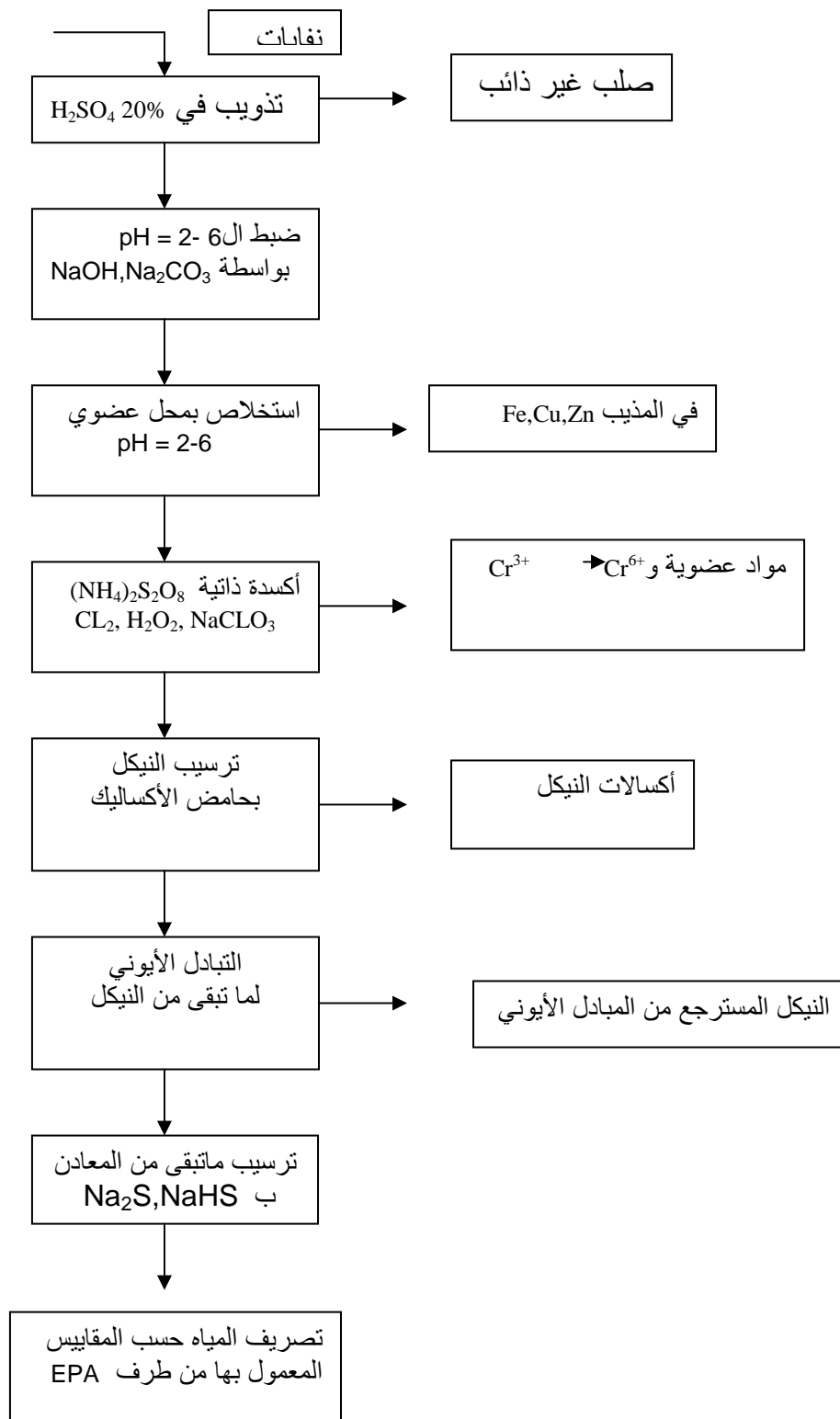
الشكل رقم (II . 3): مخطط توضيحي لطرق استرجاع المعادن من محاليل التدوير [11]

التدوير الحمضي هو مرحلة التحضير الأولى لتهيئة الأوحال الصناعية الصلبة لتطبق عليها تقنيات الفصل و الاسترجاع التي تكلمنا عنها سابقا، و الدراسات المنشورة على التدوير الحمضي للنفايات الصلبة للصناعات الثلاثية لغرض استرجاع المعادن منها، هي دراسات نادرة؛ غير أن هناك دراسة حديثة العهد لكلية متانة ( U. S. A ) للعلوم المعدنية و التكنولوجيا تنبأ بفعالية استرجاع المعادن المهمة مثل النيكل و النحاس و الزنك و الكروم من حامض تدوير النفايات الصناعية الصلبة و ذلك بالجمع بين عدة عمليات مثل الاستخلاص بالمذيب و الترسيب الكيميائي، و الترسيب الكهربائي... إلخ [17, 19, 20, 21, 22].

إن التواجد الكبير لتكنولوجيات فصل المعادن أدى إلى اختيار أسلوب متعدد المراحل يطبق على النفايات الصلبة و الحمضية الحاوية على تراكيز معتبرة من النيكل، و الجدول رقم (II . 3) يبين التركيب المعدني لمختلف النفايات و الشكل رقم (II . 4) يوضح مخطط فصل متعدد المراحل لهذه النفايات [21].

الجدول رقم (II . 3) تراكيب مختلف النفايات الصناعية [21]

		التركيب % بالوزن					النفايات
أخرى	معادن مغ/لتر	Zn	Ni	Cu	Cr	Fe	
-	-	-	4.4	-	1.5	1.7	عجائن التصنيع الكهربائي
Sn Al Ba Pb	1100 360 6 300	0.0028	5.7	0.78	0.0076	1.7	راسب هيدروكسيد النيكل
Cd Pb Sn Mn	280 79 750 100	1.4	3.0	1.6	0.0023	0.71	نفايات الأحماض المعدنية
-	-	-	25.0	-	-	-	محاليل التحفيز بالنيكل
Pb	8.7	0.0020	0.288	0.0017	0.00013	0.0027	محاليل التحليل الكهربائي للنيكل



الشكل (4.II) مخطط توضيحي لمراحل الفصل المعدني لمختلف النفايات [21]

## II.7 - خلاصة

نتيجة للتعديل تترسب الأيونات المعدنية (  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ... ) على شكل هيدروكسيدات شحيحة الذوبان و هي غروائية تشبه الجلي و صعوبة الترقيد و الترشيح و التجفيف كهيدروكسيد الحديد(III) و الكروم(III)، و البعض منها يمكن أن يتبلور كهيدروكسيد النيكل  $\text{Ni(OH)}_2$ ، و في وجود الكبريتات يترسب كذلك النحاس على شكل أملاح قاعدية و النيكل على شكل أملاح متعادلة مدمصة، فهذه الهيدروكسيدات تكون ملوثة بأيونات عديدة و كذلك بالمذيب نتيجة الامتزاز السطحي و مختلف أنواع الاحتباس.

معالجة هذه النفايات لغرض حماية البيئة و استرجاع المعادن، محل اهتمام الكثير من الدول، و تنقسم أساليب معالجتها إلى قسمين هما: معالجة الهيدروكسيدات الصلبة التي تعرف بأساليب التذويب بالحرارة (الصهر)، و معالجة الهيدروكسيدات المبللة التي تعرف بأساليب التذويب بالسوائل، و يعتمد على هذه الأخيرة نظرا لأنها تحدث عند درجات الحرارة و الضغط العاديين، و المعادن أو مركبات المعادن يجب معرفة كمياتها و نسبها في النفايات بأحد طرق التحليل حتى تتمكن من تحديد مصيرها و تتبع مختلف مراحل المعالجة و الاسترجاع.

## الفصل الثالث: تأثير المعادن الثقيلة على البيئة

### III.1 - مقدمة

تعرف المعادن الثقيلة بأنها تلك العناصر التي تزيد كثافتها على خمسة أضعاف كثافة الماء، ولها تأثيرات سلبية على البيئة عند الإفراط في استخدامها، كما تؤثر على صحة الإنسان و الحيوانات والنبات، وهذه المعادن تشترك في جميع صفاتها الطبيعية إلا أن تفاعلاتها الكيميائية مختلفة وينطبق هذا على آثارها البيئية، فبعض هذه المعادن كالزئبق والرصاص والكاديوم تشكل خطرا على الصحة العامة بينما المعادن الأخرى مثل الكروم، الحديد، النحاس تقتصر آثارها على أماكن العمل الذي يحدث فيها التعرض لفترات طويلة، ولهذا فهي أقل خطرا من المعادن الأخرى كالرصاص الذي زاد انتشاره في الآونة الأخيرة، وأصبح موجودا بكثرة في الماء والهواء والغذاء. إن كثيرا من المعادن الثقيلة ضرورية للحياة حتى لو استخدمت بمقادير قليلة جدا ولكنها تكون سامة إذا وصل تركيزها إلى مستوى عالي في الجسم فتصبح بعدها قادرة على التدخل في نمو الخلايا والجهاز الهضمي ويحدث التسمم بالمعادن الثقيلة عند الحالات التالية:

- عندما تدخل إلى جسم الإنسان كمركب كيميائي.
- عندما تدخل إلى جسم الإنسان بتركيزات ضعيفة على مدى فترة زمنية طويلة.
- عندما تدخل جسم الإنسان بكميات مرتفعة من الحدود المسموح بها على مدى زمني قصير (تسمم تراكمي).

و لقد زاد تعرض الإنسان لأضرار هذه المعادن من جراء الزيادة المفرطة في استخداماتها في الحياة اليومية حيث زاد من انتشارها في معظم دول العالم الصناعية بالذات، حيث أن عمليات إذابة وتنقية المعادن أدخلت إلى البيئة تلوث الماء والهواء، و مع أن ذلك كان محصورا على أماكن محددة في بادئ الأمر ولكنه بدأ يتخطى هذه الحدود.

### III.2 - عموميات على المعادن الثقيلة

#### III.2.1 - النيكل

ألف الصينيون النيكل دون أن يكتشفوه قبل الميلاد (العصور الوسطى) كمكون أساسي لمادة (باي - ثنق) التي تعني النحاس الأبيض ، والتي تتكون من 40% نحاس، 32% نيكل، 25% زنك، 3% حديد، وتشبه الفضة في شكلها. ومنذ ذلك الحين لم تظهر مادة (باي - ثنق) في أوروبا إلا بعد النصف الأخير من القرن الثامن عشر الميلادي وبكميات قليلة. وبسبب التشابه الكبير من حيث الشكل الخارجي والمظهر الطبيعي مما جعل الأوروبيون يعتقدون أن النيكل هو خام النحاس، ولهذا السبب لم يكن من السهل اختزال خام النيكل لإنتاج المعدن مما جعل الألمان يطلقون على الخام اسم (كيبفر - نيكل). و في سنة 1775م تمكن بيرجمان (Bergmann) من التعرف على النيكل كمعدن منفصل يختلف عن النحاس، وفي سنة

1804م تمكن الكيميائي ريشتر (Richter) من استخلاص النيكل بالنقاوة عالية وجعله يتعرف عن صفاته الكيميائية والفيزيائية ، مما جعله يتضمن المجموعة الفرعية الثامنة من مجموعة العناصر الانتقالية التي تقع بين المجموعتين الرئيسيتين الثانية والثالثة من الجدول الدوري للعناصر، بعد الحديد و الكوبلت. اللذين يشبهانه في كثير من الصفات، مما جعله يأخذ الرتبة الثانية والعشرون من حيث الوفرة في القشرة الأرضية، كما يعد السابع بالنسبة لوفرة العناصر الانتقالية.

و يوجد النيكل في صخور القشرة الأرضية بتركيز يبلغ حوالي 90 مغ/كغ، كما يبلغ تركيزه في مياه البحر حوالي 2 ملغ/لتر ويوجد بمقادير ضئيلة في أنحاء العالم، حيث قدر متوسط تركيزه في الولايات المتحدة ب 1ملغ/م<sup>3</sup> ، و تقدر نسبته في مياه الشرب أقل من 2 جزء في البليون، ويمكن كذلك أن يوجد في منشآت نووية كمادة ملوثة ناتجة من تشغيل المفاعلات ومن معالجة الوقود المستنفد، ويعد النيكل عموماً واحداً من المعادن المشعة الأقل حركية في البيئة، و النسبة النمطية له في النباتات تكون منخفضة بالنسبة لتركيز التربة، وتقدر بحوالي 0.06 (أو 6%) . و يفوق تركيز النيكل المرتبط بالتربة الرملية نمطياً بحوالي 400 ضعف تركيزه في المياه الخالية ، حتى أنه يرتبط بشدة أكبر مع التربة الطينية، حيث يمكن لنسب التراكم أن تتجاوز 600، و هكذا فلا يعد النيكل عاملاً ملوثاً رئيسياً في المياه الجوفية.

### III. 2. 2 - النحاس

عرف الإنسان النحاس الفطري الذي يوجد في الطبيعة في قطع حمراء نقية مخلوطة بالصخور منذ أكثر من

عشرة آلاف قبل الميلاد، وهذا لاحتوائه على فقاعات هوائية كثيرة مما جعله غير صالح لصناعة الأدوات، ولقد

تغلب سكان الرافدين على هذا العيب وزادوا من صلابته وذلك بطرقه بالحجارة لكي يستخدموه في أغراض

المعيشة وذلك حوالي ستة آلاف قبل الميلاد. و كان المصريون القدماء قد استخدموا النحاس في صنع أنابيب لتوصيل مياه الشرب، لأصرف المياه القذرة والفضلات من المنازل، حيث وجد الأثريون ألف و ثلاثمائة قدم من الأنابيب النحاسية في معبد هرم أبي صير الأسرة الخامسة (2750 - 2625 ق م ) ، كما عثر على أنابيب مشابهة في آثار قصر كنوسوس بجزيرة كريت (1700-1400 ق.م.) .

وبمعرفة الإنسان طرق استخلاص النحاس وغيره من خامات ظهرت حرف ومهن جديدة وظهرت طبقة أصحاب المناجم وصهر الخامات والنحاسين ، وفي عصر الحضارة الإسلامية استخدم في صناعة العملات وصناعة أواني الطعام وأوعية السوائل وأدوات الزينة ، و طلاء قاع السفن الخشبية.

و لقد ثبت حديثاً أن الخام الرئيسي للنحاس هو الكبريتيد المزوج مع الحديد، ويستخرج النحاس عند تعدين المعادن لأنه يدخل في العديد من السبائك المفيدة، والمستعملة على نطاق واسع، وتفاوت نسبته في هذه السبائك تفاوتاً كبيراً حيث يخلط مع بعض المعادن مثل الزنك (الخارصين) و القصدير و النيكل لصناعة سبائك ذات صفات وخصائص متعددة تستخدم في المجالات الصناعية المختلفة.



و يوجد النحاس في الطبيعة بصورة منفردة أو متحدة على شكل أكاسيد، كما أنه يوجد في جميع أنواع الصخور، ويكون في الغالب متحداً مع عناصر أخرى مكوناً بذلك أكثر من (200 معدن) ، وهو مادة لينة القوام قابلة للطرق تتفاعل مع الجو مكونة نوع من الصدا يعرف بأوكسيد النحاس لونها أخضر وهي مادة سامة ، والنحاس عموماً بطيء التفاعل مع الحوامض المخففة ، كما يمكن أن نجده في مواد غذائية مثل الخضروات ، الفواكه ، اللحوم وصفار البيض .

### III. 2. 3 - الكروم

اكتشف الكيميائي يوهن غوثليب مركب كرومات الرصاص الأحمر المائل إلى البرتقالي سنة 1761 م في الاورال و أطلق عليه اسم الرصاص الأحمر، وفي سنة 1770 م وجد بيتر سيمون بالاس في نفس المكان مركب رصاص احمر أطلق عليه اسم كروكويت (وتعني "لون الزعفران") ، على اثر ذلك تزايد استعمال مركب الرصاص الأحمر كخضاب. ومن الاخضاب المستخلصة خضاب الكروم الأصفر، و في سنة 1797 م تمكن لويس-نيكولاس فوكولين من استخلاص أكسيد الكروم الثلاثي ( $Cr_2O_3$ ) من الكروكويت وحمض الكلور، 1798م توصل لاستخلاص عنصر الكروم بشكل غير نقي عبر اختزال أكسيد الكروم الثلاثي بالفحم الخشبي، وسمي حديثاً بالكروم نسبة إلى الكروما وتعني اللون و ذلك لخصائص أملاحه الملونة، كذلك تمكن فوكولين من برهان تواجد آثار من الكروم في بعض الأحجار الكريمة كالروبين والزمرد. و في القرن التاسع عشر ساد استخدام مركبات الكروم كأخضاب غالباً. وفي القرن العشرين تم استخدام الكروم ومركباته بصورة أساسية في تصنيع مستحضرات للوقاية من الصدا والحرارة، و الكروم معدن رمادي لامع، و هو مكعب الشكل ذو بنية جسمية التمرکز، و هو عنصر عديم الرائحة لا يذوب في الماء، ويتأكسد تحت ظروف قوية إلى كروم سداسي التكافؤ ويتواجد على هيئة أيونات الكروم السالبة، و يذوب الكروم في الأحماض (عدا حامض النتريك) كما يذوب في القواعد القوية. و على الرغم من أن معظم الكروم القابل للذوبان في المياه السطحية يتواجد على هيئة كروم سداسي إلا أن جزءاً بسيطاً منه قد يتواجد على هيئة مركبات عضوية للكروم ثلاثي التكافؤ، أما في مياه البحار فيتواجد الكروم غالباً على هيئة الكروم سداسي التكافؤ الذي قد يختزل إلى كروم ثلاثي التكافؤ بواسطة المواد العضوية بالمياه و يترسب في قاع البحار.

### III - الحديد

يوحد الحديد بوفرة فهو العنصر الرابع في القشرة الأرضية بعد السليكون والأكسجين والألمنيوم، خاماته الرئيسية هي خام الهيمانيت الأحمر ( $Fe_2O_3$ )، أو خام ليمونيت البني

(FeO(OH).nH<sub>2</sub>O) ، أو خام أكسيد الحديد الأسود المغناطيسي (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ، و خام نيزك (FeCO<sub>3</sub>) ، و خام البيريت (FeS<sub>2</sub>) ، و خام البيروتيت أو البيريت المغناطيسي (FeS) ، و هذه الخامات تستخدم أساسا في صناعة الحديد والفولاذ، و يخلط الحديد مع عدة معادن لإنتاج أنواع مختلفة من الفولاذ، كما يستخدم لزيادة كثافة سوائل الحفر من آبار النفط.

### III.3 - تأثير المعادن الثقيلة على البيئة

إن التلوث الناجم عن المعادن الثقيلة بصفة عامة يشكل تهديدا خطيرا لصحة الإنسان والبيئة بسبب قدرتها على التراكم في الكائنات الحية، و سنظهر آثار المعادن ( النيكل، النحاس، الكروم، الحديد) المتواجدة في نفايات المصنع على صحة الإنسان والبيئة في الجدولين رقم (III.1) و رقم (III.2)

الجدول رقم (III.1) تأثير المعادن على صحة الإنسان [23]		
الآثار على صحة الإنسان		
المعدن	الآثار الحادة	الآثار المزمنة
النيكل	- حساسية وطفح جلدية (احمرار، حكة). - يسبب أيضا الدوران ، الصداع ، التهاب اللثة، الأرق ، الغثيان و سرعة ضربات القلب	- إصابة بسرطان الرئة والحنجرة والأنف. - ضعف الحيوية. - تشوهات خلقية. - ضيق في التنفس (الربو).
النحاس	- يؤثر على الأمعاء. - تهيج الفم والأنف والعين. - الصداع، القيء، الدوران، والإسهال. - انخفاض القدرة الذكائية لبعض المراهقين. - الحساسية عن طريق الاتصال بالجلد.	- يسبب مرض ويلسون (تراكم النحاس في الكبد والدماغ والكلى ويؤدي إلى إتلافهما). - يسبب فقر دم انحلاي. - تشوهات عصبية.
الحديد	- القيء ونزيف المعدة والأمعاء. - الالتهاب الرئوي، التشنجات، الغيبوبة، واليرقان.	- اضطرابات الدم . - الاضطرابات استقلاب الجلوكوز . - الإصابة بأمراض القلب. - تغبر الرئة.
الكروم	- الغثيان والإسهال. - التهاب الجلد ومشاكل في التنفس.	- المسببة للسرطان . - التشوهات الخلقية تعديل قواعد الحمض النووي. - أكزيما التماس. - قرحة الجلد وتهيج التفسخ . - احتقان الرئة. - التهاب الكلية ثقب طبلة الأذن. - تلف الكبد والفشل الكلوي.

الجدول رقم (III. 2) تأثير المعادن على البيئة [23]

المعدن	على النباتات	على الأسماك	على اللافقاريات
النيكل	- سمية لمعظم النباتات. - تسبب تغيرات في تكوين الطحالب ابتداء من تركيز 0.002 ملغ/ لتر نيكل.	- تخفيض تكلس العظام. - زيادة الهيموجلوبين والهيماتوكريت. - تناقص قدرتها على نشرا لخياشيم ويعطيها الاختناق. - التركيز المميت أقل من 1مغ/لتر	- التركيز النموذجي المميت هو من رتبة ( 0.5 - 20 ملغم/لتر) أو أكثر فإنه يمكن أن يسبب عدم القدرة على تنظيم النافذ الأوسموزي.
النحاس	- شديدة السمية للنباتات المياه. - يمنع نمو هذه النباتات بتركيزات أقل من 0.1 ملغ/لتر . - الحد من امتزاز الكربون ابتداءا من تركيز ( 0.003- 0.03 ملغم / لتر)	- تثبيط نشاط الكولون. - تغيير الخلوية في الكبد. - انخفاض المناعة. - التركيز المميت هو ( 0.2 - 1 ملغم / لتر)	- زيادة حمض اللبنيك في الأنسجة. - انخفاض في الدهون الثلاثية ونخر في الأنسجة. - التركيز القاتل عادة هو أقل من (0.5 ملغم / لتر).
الحديد	- سمية متوسطة على معظم النباتات .	- اختناق الأسماك. - التركيز المميت هو أقل من (0.3 إلى 10 ملغ / لتر)	
الكروم	- سمية متوسطة على النباتات.	- تضرر الأنسجة. - يؤثر على الكبد والكلى والطحال. - التركيز المميت هو ( 0.005 - 0.09 ملغ/لتر).	- يمنع نمو بكتيريا التربة ابتداءا من تراكيز (10 إلى 12ملغم / لتر). - يغير المواد الخلوية، والتمثيل الغذائي والتفاعلات الفسيولوجية.

### III - خلاصة

إن مياه الصناعات الطلائية المطروحة في البيئة لها تأثيرات سلبية على البيئة، فهي تؤثر على الإنسان والحيوان والنبات وذلك لاحتوائها على المعادن الثقيلة كالحديد، النيكل، النحاس والكروم... الخ هذه المعادن هي السبب الرئيسي في هذه المخاطر. و بإجراء دراسة حول خطورة وتأثير هذه العناصر على البيئة نستطيع اقتراح بعض الحلول الممكنة للقضاء على هذه المخاطر، و أرجح هذه الحلول هو التقليل من حجم هذه النفايات وشدتها إلى أقصى حد ممكن وذلك بالتقليل و الحد من التلوث داخل المعمل في حد ذاته وذلك بإجراء تعديلات على العمليات التصنيعية، وتحسين المواد الخام وتجميع النفايات، حيث انه تتنوع طرق و تقنيات معالجة التلوث حسب تنوع الصناعة، كما أنه يمكن أخذ عوامل أخرى بعين الاعتبار مثل كمية المياه الملوثة المراد معالجتها وتركيز الملوثات في الماء والتغيرات التي تطرأ على كمية الماء والتركيز والمناخ... الخ.

## الفصل الرابع: اختيار طريقة التحليل

#### IV. 1 - مقدمة

لمعرفة تركيب النفايات (خليط من هيدروكسيدات المعادن)، يجب استخدام طريقة التحليل لتحديد كمية كل معدن، و ينبغي أن تكون هذه الطريقة بسيطة و حساسة وانتقائية ودقيقة وغير مكلفة.  
في الوقت الحالي توجد طريقتان هما الأكثر استخداما: التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية، و الامتصاص الذري، و تتميز كل طريقة عن الأخرى بمزاياها و عيوبها.

#### IV. 2 - التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية

يعد امتصاص و انبعاث الطاقة الإشعاعية بواسطة الذرات و الجزيئات الأساس الذي بنيت عليه كثير من الطرق التحليلية، و بتفسير النتائج التي يحصل عليها يمكن الوصول إلى معلومات تخص كلا من التحاليل النوعية و الكمية، و من الناحية النوعية فإن مواضع خطوط أو أشربة الامتصاص أو الانبعاث التي تظهر في الطيف الكهرومغناطيسي تعمل كمؤشرات لوجود مادة معينة، أما من الناحية الكمية فيقاس مدى شدة خطوط أو أشربة الامتصاص أو الانبعاث نفسها لكل من المادة المجهولة و المادة القياسية، و يعين تركيز المادة المجهولة بالاستعانة بهذه المعلومات.

و تترجم البيانات التي يحصل عليها من القياسات الطيفية على شكل رسم بياني لطاقة الإشعاع الممتصة أو المنبعثة بدلالة مواضعها في الطيف الكهرومغناطيسي، و يعرف هذا الرسم البياني بالطيف و تقاس مواضع حدوث الامتصاص أو الانبعاث بوحدات الطاقة أو وحدات الطول الموجي. تتضمن الطرق الطيفية الضوئية مناطق الطيف الكهرومغناطيسي الممتدة بين 100 أنغستروم و 400 ميكرومتر، و لقد أدرجت مناطق الطيف الكهرومغناطيسي في الجدول رقم (IV. 1) جنبا إلى جنب مع أنواع الأطياف المصاحبة لها [24, 25].

و كان اكتشاف الأشعة فوق البنفسجية متعلقا بمشاهدة علمية بأن أملاح الفضة تصبح داكنة أكثر بعد تعرضها لضوء الشمس. ففي عام 1801 لاحظ الفيزيائي الألماني جون فيلهلم رايتز ( Joann Wilhelm Ritter ) أن أشربة غير مرئية. طول موجتها أقصر من اللون البنفسجي التي هي نهاية الطيف المرئي، ناجعة بشكل خاص في زيادة دكانة لون ورق الفضة المشبع بالكلوريد، فقام بتسميتها "الأشربة المؤكسدة" ليشدد على تفاعلها الكيميائي ولتمييزها عن "الأشربة الحارة" التي هي بالطرف الآخر من الطيف. تم اعتماد الاسم "الأشربة الكيميائية" بعد ذلك بفترة وجيزة، و بقي هذا الاسم قيد الاستعمال خلال القرن التاسع عشر، وفي نهاية الأمر سقط من الاستعمال التعبيران أشربة كيميائية وأشربة حارة واستعمل التعبيران الأشربة فوق البنفسجية والأشربة تحت الحمراء على التوالي. تسمى الأشربة فوق بنفسجية ماتحت 200 نانومتر بالفراغية لأن الهواء يمتصها بقوة، وقد اكتشفها الفيزيائي الألماني فيكتور شومان عام 1893.

الجدول رقم (1.IV) مناطق الطيف الكهرومغناطيسي مع أنواع الأطياف  
المصاحبة لها

المنطقة	حدود الطول الموجي
الأشعة السينية	0.01 - 100 أنغستروم
فوق البنفسجية البعيدة	10 - 200 نانومتر
فوق البنفسجية القريبة	200 - 400 نانومتر
المرئية	400 - 750 نانومتر
تحت الحمراء القريبة	0.75 - 2.5 ميكرومتر
تحت الحمراء المتوسطة	2.5 - 50 ميكرومتر
تحت الحمراء البعيدة	50 - 1000 ميكرومتر
الموجات الدقيقة	0.1 - 100 سنتيمتر
موجات الراديو	1 - 1000 متر

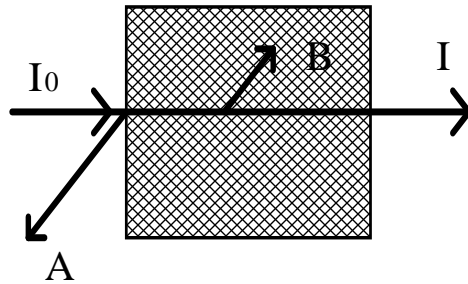
1.2.IV - مبدأ الطريقة (قانون القياس الضوئي - قانون بيير - لامبرت)

تعتمد طريقة التحليل الطيفي على علاقة بسيطة بين امتصاص الإشعاع بواسطة المحلول و تركيز المادة المسببة للون في المحلول، فالامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية مهم بالتحليل النوعي و الكمي لكثير من المركبات العضوية. أما الامتصاص في المنطقة المرئية فيستخدم بشكل واسع في تحديد كمية المواد قليلة التركيز و خاصة بالنسبة لعناصر المعدنية و الجدول رقم (2.IV) يبين ألوان الإشعاعات المرئية [26]، فالضوء المرئي يمثل جزء صغيرا جدا من الطيف الكهرومغناطيسي و عادة ما يعتبر بأنه يمتد من 380 - 780 نانومتر، و المحلول أو مادة ما تظهر لون إذا كانت تنفذ أو تمتص جزء من الإشعاع في الطيف المرئي، تعيين كمية المادة بالطريقة الطيفية المرئية عادة ما تحول إلى معقد ملون إذا كانت هذه المادة غير ملونة، وإذا كانت تشكل معقدات غير ملونة فيمكن أن تستعمل طرق طيفية غير مباشرة تعيينها. و الطرق الطيفية ذات حساسية و دقة كافيتين تقريبا لاستعمالها مباشرة في تحديد كل العناصر باستثناء الغازات الخاملة، و على مجال واسع من التراكيز من الكميات الكبيرة ( 1 - 50% ) (خصوصا بالطرق التفاضلية) إلى كميات نزررة ( 10-8 - 10<sup>-6</sup>% ) و ذلك بعد التركيز الأولي.

الجدول رقم (2.IV) ألوان الإشعاعات المرئية [26]

إشعاعات الممتصة max (nm)	اللون المتم	اللون الظاهر
320 - 380	بنفسجي	أصفر مخضر
440 - 420	أزرق بنفسجي	أصفر
470 - 440	أزرق	برتقالي
500 - 470	أخضر مزرق	أحمر
520 - 500	أخضر	أرجواني
550 - 520	أخضر مصفر	بنفسجي
580 - 550	أصفر	أزرق بنفسجي
620 - 580	برتقالي	أزرق
680 - 620	أحمر	أخضر مزرق
780 - 680	أرجواني	أخضر

إن الأساس الذي تعتمد عليه طرق القياس الطيفية الكمية هو التزام النظام الذي ستجرى عليه عملية القياس بقانون بيير، فعندما يصطدم الإشعاع بعينة موضوعة في خلية فإن كل من الإشعاع يمكن أن يتأثر مثلما هو موضح في الشكل رقم (1.IV)، و إذا كانت قيم كل من الانعكاس و التبعثر و الانكسار صغيرة جدا فإن تغير النسبة  $\frac{I}{I_0}$  سيتبع قانون بيير شريطة أن لا تبرز أي مشاكل كيميائية [6].



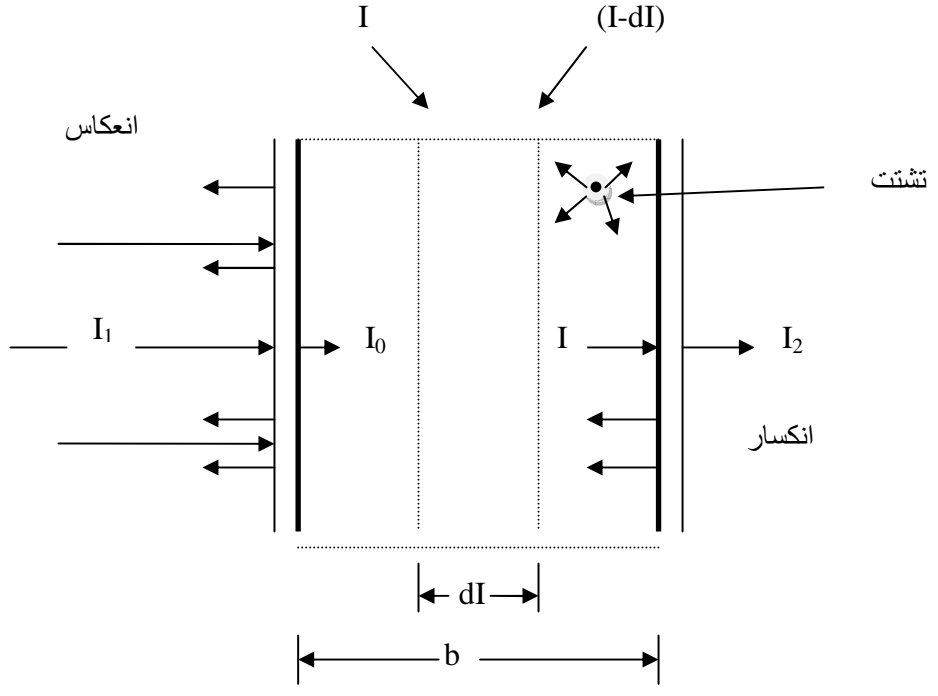
A: إشعاع منعكس، B: متبعثر I: نافذ

الشكل رقم (1.IV): تأثير الإشعاع عندما يصطدم بالعينة [6]



فلو تصورنا وعاء زجاجيا ذا أوجه مستوية و متوازية يمر من خلاله شعاع أحادي اللون، و قد ملئ بمادة ممتصة للضوء و مذابة في مذيب منفذ للأشعة، و على فرض أن الشعاع المنعكس عن سطح الوعاء أو الممتص من قبل الزجاج يكون مهملا، فإن قوة الشعاع تقل كلما ازداد تركيز المذاب و كلما اخترق الشعاع بعمق في المحلول أكثر.

و يمكن تعريف قوة الإشعاع على أنها طاقة الإشعاع بوحدة المساحة و الوقت و طالما أن لون المحلول هو بسبب امتصاص جزئي للضوء المرئي فإن قوة الإشعاع ستختزل أثناء مرورها بمحلول ملون و يمكن التعبير عن تغير قوة الإشعاع أحادي اللون خلال مروره بخلية الامتصاص كما هو مبين في الشكل رقم (2.IV) [24]



الشكل رقم (2.IV): تغير قوة الإشعاع أحادي اللون خلال مروره بخلية الامتصاص [24]

- حيث أن:
- $I_1$  : قوة الإشعاع الساقط
  - $I_0$  : قوة الإشعاع بعد اجتيازه جدار الخلية.
  - $I$  : قوة الإشعاع بعد مروره بالمحلول الممتص للإشعاع.
  - $I_2$  : قوة الإشعاع النافذ من جدار الخلية الثاني .

و بشكل أعم فإن ضعف أو نقصان الإشعاع تتناسب مع عدد الجزيئات الممتصة المتواجدة في مسار الشعاع. و التعبير الكمي لهذه العلاقة يسمى بقانون بيير. العلاقة بين كمية الضوء الممتص من قبل مادة معينة و تركيزها عبر عنها بيير بعلاقة رياضية عرفت فيما بعد باسمه. و يمكن صياغة الجملة الأخيرة كما يلي:

$$\frac{dI}{dn} = -KI \dots\dots(1)$$

حيث أن  $dI$  مقدار معين من القوة الممتصة من مستوى القوة  $I$  للإشعاع و ذلك بزيادة معينة من الجزيئات الممتصة للإشعاع مقدارها  $dn$  و أن  $K$  هو ثابت التناسب و بإعادة ترتيب هذه العلاقة و تكاملها بين النهايتين نحصل على:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -K \int_0^N dn$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -KN \dots\dots(2)$$

و أن  $I_0$  في المعادلة رقم (2) يمثل مستوى قوة الإشعاع حال دخوله الخلية ( الوعاء ) و أن  $N$  هو عدد الجزيئات الممتصة له و الحاجزة له و المؤدية إلى أن تكون قوة الإشعاع تساوي  $I$  لاحظ الشكل رقم (2.IV)، أما بالنسبة لإشعاع ذي مقطع مساحته  $S$  (سنتيمتر مربع) فإن العدد الصحيح للجزيئات يكون كما يلي:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -K".N.S \dots\dots(3)$$

حيث أن كمية  $NS$  هو مقياس لعدد الدقائق الفعالة بامتصاص الإشعاع و يكون المقياس أكثر ملائمة عندما يؤخذ بنظر الإعتبار التركيز (  $C$  ) و طول مسار الإشعاع في الخلية (  $b$  ) و بذلك فيمكن أن نكتب:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -K".b.C \dots\dots(4)$$

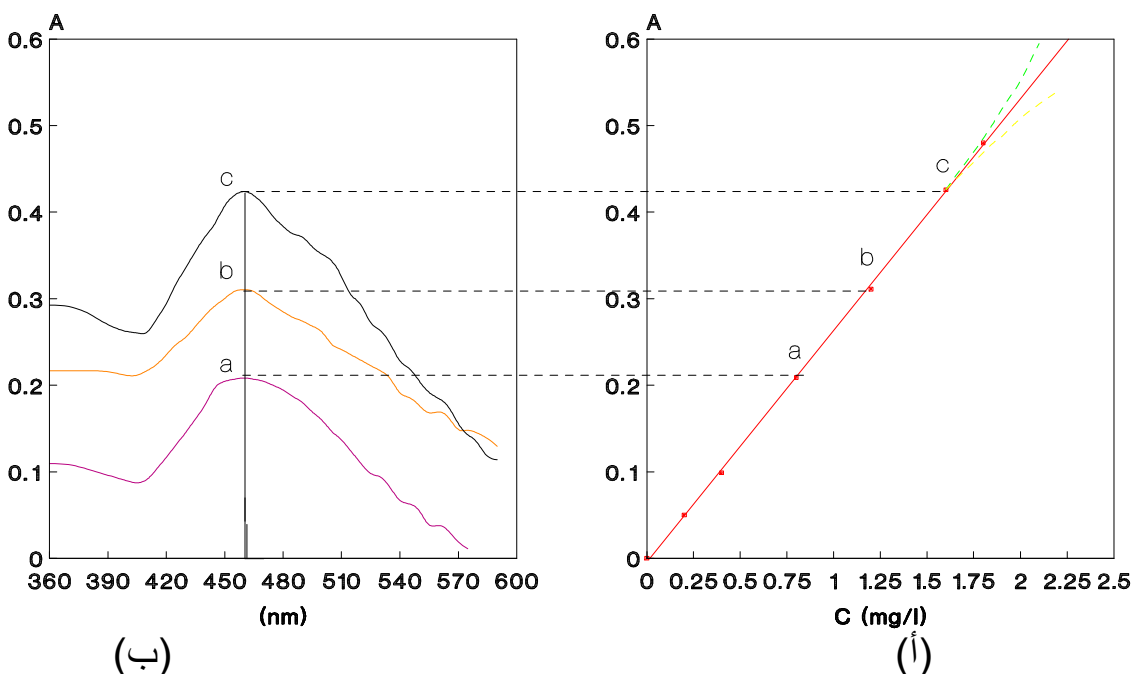
حيث أن الثابت "K" يأخذ وحدة الكتلة إلى وحدة مساحة المقطع، و بعبارة أخرى فإن في مقطع معين يكون الامتصاص متناسبا مع كتلة المادة الممتصة للإشعاع في ذلك المسار، و لتسهيل العلاقة الرياضية هذه نستبدل "K" بثابت آخر هو "a" و الذي يتضمن عامل تحويل Ln إلى Log :

$$\ln \frac{I_0}{I} = A = abC \quad \dots\dots\dots(5)$$

و الرمز A يطلق عليه اسم الامتصاصية. و طالما أن القوة النافذة I للإشعاع يمكن أن تتدرج قيمتها من النهاية صفر و حتى I<sub>0</sub> فإن لوغاريتم النسبة (I/I<sub>0</sub>) يمكن أن تتغير من الصفر و حتى اللانهاية و لكن عمليا فإن قيم A أكبر من 2 أو 3 يكون شبيها نادرا. و هناك وحدة أخرى مهمة و كثيرة الاستخدام في القياسات الطيفية و هي النافذية ( T ) و يمكن تعريفها كما يلي:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \dots\dots\dots(6)$$

تمثل منحنيات الامتصاص ( a, b, c ) و التي تظهر في الشكل رقم (3.IV) التغير في الامتصاصية بدلالة التغير في التراكيز لمادة معينة و تزداد الامتصاصية (A) بزيادة التراكيز في حين تقل النسبة المئوية للنفاذية.



الشكل رقم (3.IV): تغير الامتصاصية:  
أ - بتغير تركيز المعقد الملون، ب - بتغير الطول الموجي [6]

يطلق على الثابت  $a$  في المعادلة رقم (5) معامل الامتصاص، وهو صفة مميزة لمحلول معين من مذاب و مذيب في طول موجي معين، و أن وحداته تعتمد على الوحدات المستخدمة  $b$  و  $C$  فإذا قدرت  $b$  بالسنتيمتر و قدر التركيز بالمول/التر فإن  $a$  يكتب  $\epsilon$ ، و يدعى معامل الامتصاص المولاري [6، 24، 25، 26]:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C \dots \dots \dots (7)$$

### - الانحرافات عن قانون بيير:

إن الانحرافات عن قانون بيير التي ستعرض فيما يلي غير الانحرافات المتسببة عن استخدام محاليل ذات تراكيز عالية أو استخدام إشعاع ذي قوة عالية جداً، حيث هذان المؤثران يجب تجنبهما في القياسات الطيفية لما يسببانه من أخطاء فادحة في تحديد القيمة الصحيحة. الانحراف أما أن يكون للأعلى و يسمى بالانحراف الإيجابي، أو يكون مائلاً للأسفل و يسمى بالانحراف السلبي، و قد يكون الانحراف عن التناسب الطردي بين التركيز و الامتصاصية لعوامل آلية أو كيميائية.

### - العوامل الآلية:

قد نحصل في بعض الحالات على طيف امتصاص أو قراءات غير مرضية، وذلك يعود للأسباب التالية أو لأحدهم، فإما أن يكون فرق جهد التيار غير ثابت، أو أن المصدر الضوئي ذو قوة إشعاعية متغيرة، أو أن حساسية الجهاز غير جيدة لعدم تحسس نظام الكاشف - المضخم، و بتقليل الأخطاء الناتجة عن هذه العوامل يتحسن عمل الجهاز، ولذلك فإن استخدام الجهاز ذي شعاعين أحدهما يمر بخلية تحتوي على النموذج و الآخر يمر على خلية تحتوي على المادة المعاييرة، حيث أن هذه العملية تقلل من الانحراف عن قانون بيير. و هناك مصادر أخرى للأخطاء نذكر منها ما يلي:

شعاع متعدد الألوان: إن من أهم العوامل في تحقيق قانون بيير هو استخدام شعاع ذو لون واحد (طول موجي واحد)، و لكن بطبيعة الحال فإن كل الأعمال المخبرية تجرى باستخدام حزمة من الأطوال الموجية، و ليس خطأ واحداً باستثناء أشعة الليزر و التي لم تستخدم لحد الآن بأجهزة القياس الطيفي لأنها غير قابلة للتعديل حسب الطول الموجي المطلوب.

و يمكن توضيح تأثير شعاع متعدد الألوان على علاقة التركيز و الامتصاص كما يلي: فعندما يكون الشعاع الساقط مكوناً من طولين موجيين  $\lambda$  و  $\lambda'$  فإن الامتصاص المقابل للطول الموجي  $\lambda$  هو:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = e \cdot b \cdot C \quad \dots\dots(8)$$

و الامتصاص المقابل للطول الموجي  $\lambda$  هو:

$$\log \frac{I_0}{I'} = A' = e' \cdot b \cdot C \quad \dots\dots(9)$$

و يكون مجموع الشعاعين الساقطين على المحلول هو:  $I_0 + I_0'$   
و مجموع الشعاعين النافذين من المحلول هو:  $I + I'$   
فيكون الامتصاص الكلي هو:

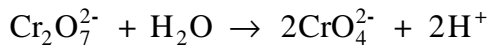
$$A_T = A + A^\circ = \log \frac{(I_0 + I_0')}{(I + I^\circ)}$$

$$A_T = e \cdot b \cdot C + e^\circ \cdot b \cdot C = (e + e^\circ) \cdot b \cdot C \quad \dots\dots(10)$$

فقانون بيير يمكن تطبيقه فقط في حالة  $\epsilon = \epsilon'$  و هذه الحالة نادرة الحدوث، ولكن الحالة الاعتيادية عندما يكون  $\epsilon \neq \epsilon'$  فإن العلاقة بين التركيز و الامتصاص الكلي تكون غير خطية (حيود عن قانون بيير)، فإذا كان  $\epsilon < \epsilon'$  فإن  $A_T$  المسجل يكون أقل من الامتصاص الحقيقي للشعاع أحادي اللون في طول موجي معين، و بذلك فإنه سيعطي انحرافا سلبيا في منحنى الامتصاص، أما إذا كان  $\epsilon > \epsilon'$  فإن قيمة  $A_T$  تكون أعلى من القيمة الحقيقية و النتيجة أن منحنى الامتصاص المسجل يكون منحرفا إيجابيا أنظر إلى الشكل السابق رقم (3. IV).

### - العوامل الكيميائية:

إن معظم أسباب الحيود عن قانون بيير قد تعود إلى التأثيرات الكيميائية مثل التفكك، الإتحاد، البلمرة، تشكيل المعقدات، فالإتحاد و البلمرة هما ميثلان لعملية الإتحاد و التجمع الذاتي، و أن تأثيرهما يعتبر مهما بالقياسات بمطيافية فوق البنفسجية و المرئية، و كمثال على ذلك نأخذ تأثير التخفيف على أيون الكرومات الثنائي: فأيونات الكرومات الثنائية ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) و البرتقالية اللون تتحول إلى أيون الكرومات ( $CrO_4^{2-}$ ) الصفراء اللون عند تخفيف المحلول حسب التفاعل التالي:



### و من العوامل الكيميائية الأخرى نجد:

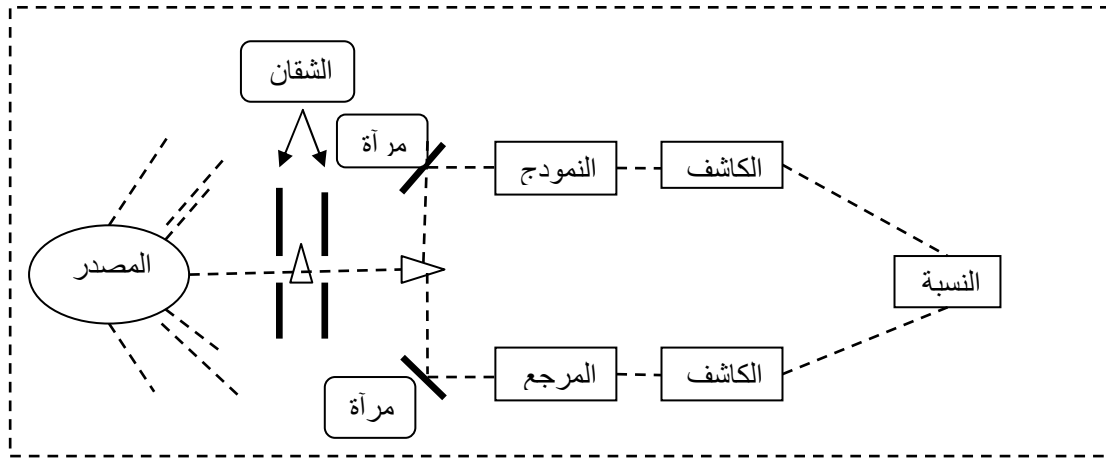
- المذيب: إن ذوبان مادة في مذيب معين يؤدي إلى حدوث انحراف في طيف الامتصاص نحو طول موجي أطول مقارنة بطيف الامتصاص لغاز تلك المادة، و هذا الانحراف يسمى انحراف أحمر أو يطلق عليه تأثير انزياح أحمر، و يزداد هذا التأثير في المذيبات ذات ثابت عزل كهربائي عال، و ذلك لأن الطاقة المستهلكة لإحداث الانتقال الإلكتروني إلى الحالة

المنتهجة تكون قليلة، بينما يكون الطول الموجي أطول. أما انحراف الامتصاص نحو طول موجي أقصر (انحراف أزرق) فيعتقد أنه بسبب انتقالات  $n \rightarrow \pi^*$ .

- الحرارة: للحرارة تأثير على التوازن الأيوني و كذلك فإن للحرارة انزياح أحمر بالنسبة لامتصاص الأيونات في المحلول، فمثلا نلاحظ أن لون محلول كلوريد الحديد ( $FeCl_3$ ) في حامض كلور الماء يتغير خلال التسخين من اللون الأصفر إلى اللون الأحمر البني، و على أي حال فإن تأثير الحرارة لا يؤخذ بنظر الاعتبار إذا كان تغيرها بحدود  $5 \pm$  درجة مئوية [24].

#### IV. 2. 2 - مكونات الجهاز :

كما هو مبين بمخطط توضيحي لجهاز المطياف الضوئي ذو الشعاعين في الشكل رقم (4.IV) فإن المكونات الأساسية لجهاز المطياف الضوئي هي: المصدر الضوئي، موحد اللون، خلية الامتصاص، الكاشف والشاشة [6، 24، 25، 26].

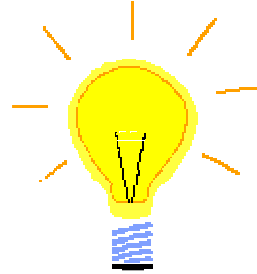


الشكل رقم (4.IV) : مخطط توضيحي لجهاز المطياف الضوئي ذي الشعاعين [24]

#### - المصدر الضوئي:

أنظر الشكل (5.IV): وهو يتألف من مصباح تنكستن و هو أكثر شيوعا واستخداما في المنطقة المرئية و المنطقة القريبة من تحت الحمراء وذلك في المدى (350-800 نانومتر) ويكون شعاعا مستمرا وذلك من أجل صفات تتوجب توفيرها في المصدر الضوئي وهي:

- يجب أن يكون في كل الحالات شعاعا مستمرا.
- يجب أن يكون مستقرا (ثابتا)
- يجب أن يكون الشعاع قابل للقياس في المنطقة التي يدور فيها البحث.



الشكل (5.IV): مصباح تنكستن

أنظر الشكل (6.IV): المصباح ديوتيريوم يستخدم لقياس الأشعة فوق البنفسجية في المدى (200-350 نانومتر)، وينصح بعدم مشاهدته بالعين المجردة لأنه يسبب العمى المؤقت نظرا لقوة الإشعاع

الشكل (6.IV) المصباح ديوتيريوم



ويوجد مصباح التفريغ أكسينون الذي يستخدم في الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، وهو يمتاز بالنشاط العالي.

#### - موحد اللون:

هو عبارة عن المنشور الزجاجي بالنسبة للأجهزة القديمة أما في الأجهزة الحديثة أصبح ما يعرف بالمحزوز ووظيفته أنه يقوم بفحص العينة، وفصل الأشعة الساقطة عليه لتحديد طول الموجة التي حدث عندها أعلى امتصاص، وذلك لعزل أحادي اللون من الشعاع متعدد الألوان مما جعله يتميز بعدة فوائد

- يمكن تطبيق قانون بيير.
- ترتفع حساسية الجهاز.

## - خلية الامتصاص:

أنظر الشكل (7.IV): يجب أن تكون نفاذة للأشعة الممتصة وذات شكل يسهل فيه قياس طول المسار، و الخلية المستخدمة في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية تكون مصنوعة من مادة كوارتز، لأنه لو استخدمت مادة الزجاج فإنها صالحة إلا في منطقة المرئية فقط.

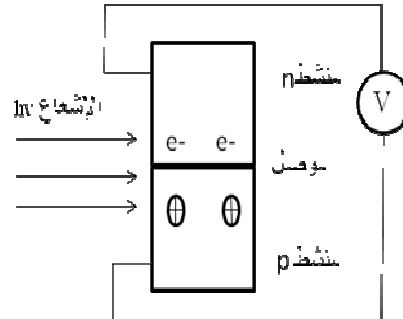
الشكل (7.IV): خلية الامتصاص



## - الكاشف:

أنظر الشكل ( 8.IV ): وهو الكاشف الذي يبين كمية الضوء الخارج من خلية العينة، ويقوم بتوضيح ما إذا كانت كمية الضوء الخارج من خلية العينة، مساوية لكمية الضوء الداخلة للعينة، فإذا حدث ذلك وكانت كمية الضوء الداخلة للعينة مساوية لكمية الضوء الخارجة من العينة أنه لم يحدث امتصاص، و بالتالي لا نحصل إلا على خط مستقيم ليس به أي امتصاص. أما إذا حدث العكس وكان الضوء الخارج من خلية العينة أقل من الضوء الداخل للعينة، نستدل من ذلك حدوث امتصاص.

الشكل ( 8.IV ): الكاشف



بالإضافة إلى جهاز كومبيوتر و ذلك من أجل رسم أطيف الامتصاص بسرعة كبيرة.



## - المذيبات المستخدمة لتسجيل الأطياف الإلكترونية:

لتسجيل الطيف الإلكتروني لمركب ما يجب استخدام محلول المركب تحت الدراسة في مذيب مناسب ، والمذيبات المستخدمة لهذا الغرض يجب أن تتميز بامتصاصية ضعيفة جداً، أو لا تمتص على الإطلاق الأشعة في المنطقة التي يمتص فيها المركب ، ومن أمثلة هذه المركبات: الإيثانول، الإيثرات، السايكلوهكسان، و الكلوروفورم.

## IV. 2. 3 - مزايا و عيوب الطريقة:

### IV. 2. 3. 1 - المزايا:

- بسيطة ، غير مكلفة تقنية وسهلة الصيانة.
- حساسية عالية
- توفر انتقائية عالية للغاية إذا استعملت الشروط التالية (الرقم الهيدروجيني ، وسيط حجب (...)
- سهولة التنفيذ: سهل وسريع التطبيق خاصة مع الأجهزة الحديثة، و لها ميادين تطبيقات واسعة.
- تعطي نتائج دقيقة الخطأ فيها يقل عن 1-5 %.
- غير حساسة للتغيرات في تدفق ودرجة الحرارة.

### IV. 2. 3. 2 - العيوب:

- قانون بير - لامبرت يقتصر تطبيقه فقط على المحاليل المخففة عادة أقل من (0.01 مول/لتر)
- يتم تحديدها قبل اتخاذ أي قياس يجب إجراء عملية التعيير، و يعتمد عدد عمليات التعيير بعدد العينات المراد قياسها.
- التداخلات الكيميائية.
- يجب أن تكون مادة ملونة.
- توجد وظائف أكثر صعوبة.

## IV. 3 - الامتصاص الذري: [27]

يعتبر مطياف الامتصاص الذري اللهبى تقنية شائعة للكشف عن الفلزات وأشباه الفلزات في العينات ، ويعتبر كذلك سهل الاستعمال ويتميز بدقة عالية جداً، والجدول رقم (IV. 3) يظهر العناصر الشائع الكشف عنها بواسطة هذا الجهاز . وتعتمد هذه التقنية علي أساس امتصاص الفلزات وهي في الحالة المستقرة ( الأرضية ) أطوال موجية معينة. وفي حالة

المحاليل يتم تحويل أيونات المعادن إلى الحالة الذرية بواسطة اللهب. ويسلط ضوء بطول موجي معين وكمية الضوء الممتصة يمكن قياسها بالمقارنة بمنحني قياسي .  
يبين الجدول التالي حدود الكشف عن المعادن بواسطة طريقة امتصاص الطيف اللهب:

الجدول رقم (IV. 3) العناصر الشائع الكشف عنها بواسطة جهاز الامتصاص الذري

العناصر	قيم الحدود (ppm)
Fe	5
Zn	2
Cd	1
Pb	10
Cu	2

يبدأ تاريخ الامتصاص الذري من ظرف مارشال (1823م) وتالبوت (1825م) باكتشافهما الانبعاث الذري عندما وضعوا بعض الذرات داخل لهب، وفي 1835م أستنتج ويتستون بأن الفلزات يمكن أن يتميز بعضها عن بعض بالأطياف المنبعثة منها، وفي 1848م لاحظ فوكولت الانبعاث الذري من الصوديوم وأكتشف أن ذلك العنصر يمتص نفس الأشعة من القوس الكهربائي.

و في أواخر 1800م درس مجموعة من العلماء أمثال كيرشوف وبنسن ورولاندر ومتشلسن وبلمر مكونات الشمس اعتمادا على انبعاثاتها عند أطوال موجية مختلفة، ولخص كيرشوف القانون الذي ينص على " المادة تمتص الضوء بنفس الطول الموجي الذي تبعثه."، وهذا القانون الذي يعمل به مطياف الامتصاص الذري. وكان ودسون أول من طبق هذه القاعدة للكشف عن مادة الزئبق سنة 1955م، وأقترح والش استعمال المصباح الكاثودي (المهبطي) ليعطي انبعاث بطول موجي مناسب، واستعمال اللهب لعمل ذرات متعادلة لتمتص الانبعاث عندما يمر خلال مسارها. ولقد تطورت هذه الأجهزة والتطبيقات للامتصاص الذري بسرعة بعد عام 1950م.

#### IV. 3. 1 - مبدأ الطريقة

يعتمد مبدأ هذه التقنية على تحويل العينة السائلة إلى غاز، أي تحويله إلى رذاذ وتخليطه مع غازات الاحتراق مثل (الاستلين - الهواء) أو (الاستلين - وأكسيد النيتروز)، ويحرق الخليط عند درجة تتراوح ما بين 2100-2800م° وعند الاحتراق نحصل على ذرات حرة في الحالة المستقرة (الأرضية). إلا أنه يعتبر طريقة تحليلية كمية كيفية تقوم بتسجيل طيف الامتصاص الذري للعنصر المدروس بدلالة تركيزه وفق قانون بيير- لامبرت.

$$A=K . L . C$$

والخاصية الثانية التي تنفرد بها تقنية الامتصاص الذري عن بقية الطرائق هي الانتقائية، وتعني إمكانية تعيين عنصر ما على خلفية معقدة جدا دون الحاجة إلى عمليات الفصل، وذلك لأن لكل عنصر منبع ضوئي خاص به يصدر الخط الطيفي الطيني العائد لهذا العنصر، ونادرا ما يتساوى خطان طيفيان طنينان عائدان لعنصرين مختلفين .

### عمليات اللهب للامتصاص الذري

ا- **أنواع اللهب:** أنواع مختلفة من اللهب يمكن أن نحصل عليها باستعمال خليط من الغازات المختلفة، علي حسب درجة الحرارة المرغوبة وسرعة الاحتراق. بعض العناصر نستطيع فقط تحويلها عند حرارة عالية، وحتى عند الحرارة العالية إذا كان الأكسجين موجودا بزيادة بعض الفلزات سوف تكون أكسيد التي لا يمكن تحويلها ثانية إلي ذرات، و لإبراز مكوناتها، يتم تحويل حالة اللهب لنحصل علي لهب مختزل وغير مؤكسد.

ب- **الرزاذ بالموجات فوق الصوتية:** الرزاذ المناسب مطلوب لتكسير عينة محلول إلي قطرات صغيرة منتظمة الحجم ليسهل إحراقها في اللهب. معظم الأجهزة تعتمد علي الشفط المباشر وخلال الشفط سريان الغاز يكسر العينة السائلة إلي قطرات، أداء الرزاذ يعتمد علي الصفات الفيزيائية للسائل. تقريبا 10 % من العينة تدخل اللهب، والاختيار الآخر للرزاذ يستعمل موجات فوق الصوتية التي تولد موجات عالية في عينة السائلة. وهذه تسبب جزءا صغيرا من جزيئات السائل تحقن في تيار الغاز مكونة ضبابا كثيفا.

ج - **أنبوبة مصيدة الذرة:** هذا الجهاز مكون من أنبوبة كوارتز يتم تسخينها في لهب اعتيادي. وكلما كانت الذرات في الحالة المستقرة والطيقة انتقلت إلي الأنبوبة وعملت علي تأخيرها وإبقائها لفترة طويلة في الممر البصري وزادت حساسية الجهاز.

### طرق الامتصاص الذري غير اللهب

يعتبر الامتصاص الذري اللهبى مناسب جدا ويستعمل علي نطاق واسع، وله مستوي مقبول من الدقة لمعظم العينات المحللة. علي أي حال توجد أجهزة أخرى لها حساسية أفضل وأكثر تحكما في المواد الكيميائية للبيئة.

أ- **التذرية الكهروحرارية:** هذا النوع من التذرية (تحول إلي ذرات ) يحتاج لفرن جرافيتي حيث تتحول العينة بسرعة إلي ذرات بعد المعالجة الحرارية وقبل الخلط، وللوصول إلي جزء كثيف من العناصر في الحالة الاستقرارية في الممر البصري، يلزم استعمال غاز

جوي خامل، وبعد ذلك يتم تجنب ظاهرة التمدد والتخفيف لخلايا اللهب، وتبقي الذرات لفترة طويلة في الممر البصري، وتتحصل علي قيمة تركيز عالية من الذرات.

**ب - محلل قضيب الكربون:** هذا النوع يستعمل لغرض تحويل العينة المسحوقة إلي بخار ذري بواسطة تسليط تيار علي قضيب مسخن رقيق جدا من الكربون الذي يحوي العينة الصلبة لغرض تبخيرها.

**ج - محلل مركب تتالوم:** و هذه تقنية أخرى لإنتاج البخار الذري من العينة الصلبة بواسطة تسخين مركب تتالوم كهربائيا بنفس الطريقة التي يعمل بها قضيب الكربون السابق وبوجود غاز خامل.

### **تداخلات التذرية اللهبية:**

في أجهزة الامتصاص الذري تظهر عدة تداخلات قد تؤدي إلى خطأ كبير في عملية التقدير. وللوصول إلى درجة مناسبة من دقة التقدير يكون من الضروري ضبط ظروف التشغيل بحيث يكون تأثير هذه التداخلات أقل ما يمكن. معظم هذه التداخلات يرجع إلى التفاعلات التي تحدث في منطقة اللهب. والعمليات التي تتم في اللهب تشمل:

- 1 - تحويل محلول العينة إلى رذاذ.
- 2 - إزالة المذيب من المركب وتحويله إلى صورة صلبة.
- 3 - تحويل المركب من الصورة الصلبة إلى الصورة السائلة.
- 4 - تحويل المركب من الصورة السائلة إلى الصورة الغازية.
- 5 - تحويل المكونات الجزيئية إلى ذرات متعادلة غازية.
- 6 - إثارة الذرات .

و التداخلات التي تحدث تكون نتيجة العوامل التالية:

### **- التداخلات الكيميائية:**

تنشأ هذه التداخلات عندما يشكل العنصر المطلوب قياسه مركبا ثابتا حراريا مع مكونات جزيئية أو أيونية معينة في محلول العينة. و أفضل مثال على هذا التداخل هو وجود الفوسفات أو السيليكات أو الالومينات في محلول العينة مسببا إنقاصا في إشارة الامتصاص للمعادن القلوية الترابية في لهب اسيتيلين - هواء. ولدى يجب أن تكون درجة حرارة اللهب مناسبة لإتمام هذا التحويل بصورة كاملة، أي يستخدم مخلوط أكسيد النيتروزو استلين من أجل ارتفاع درجة الحرارة .

### - التداخلات الناتجة من التأين:

و هذه التداخلات هي طور بخاري، و يتفاقم هذا النوع من التداخلات مع العناصر القلوية و القلوية الترابية، بسبب جهود تأينها المنخفض والتي تؤدي إلى التأين في بيئة حرارة نسبة للهب.

و لمنع حدوث هذه الظاهرة غير المرغوب فيها يلجأ إلى إضافة مانع للتأين أو محلول معالج. و المحلول المانع للتأين المثالي هو عنصر قلوي آخر مثل السيزيوم، حيث أن إضافة الأخير بكميات زائدة سيؤدي إلى تأينه بدلا من العنصر المطلوب مثل الصوديوم، أي أن إضافة زيادة من السيزيوم سيمنع تأثير تأين الصوديوم، وهذا التأثير يطلق عليه اسم تأثير فعل الكتلة.

### - التداخلات الفيزيائية:

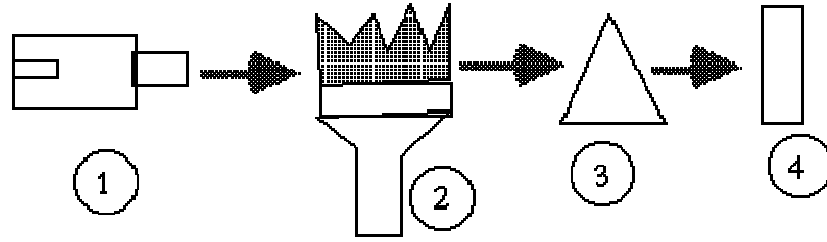
تتعلق التداخلات الفيزيائية في لهب الامتصاص الذري الطيفي بنقل محلول العينة الى اللهب، و هذه التداخلات تتعلق بطبيعة العينة مثل اللزوجة و تحويلها إلى قطرات في غرفة التبريد، والضباب أو القطرات المتكونة تتعلق بالتوتر السطحي و الكثافة و لزوجة محلول العينة. و يسيطر على هذا النوع من التداخل بمساواة الظروف لمكونات محاليل العينات و المحاليل القياسية، وإذا لم يكن هذا ممكنا نلجأ إلى طريقة إضافة المحلول المعياري. و للتطبيق الطريقة إضافة المحاليل المعيارية فمن الضروري أن يكون المنحنى المعياري خطيا على مدى الامتصاص المطلوب تغطيته و أن يتم تحضير عدد معقول من المحاليل ( 5 أو 7 ). و برسم المحاليل المعيارية جنبا إلى جنب والإضافات القياسية فمن الممكن ملاحظة التداخلات الفيزيائية. فإذا لم يتوازي المستقيمان دل ذلك على وجود تأثيرات تداخلية فيزيائية مسببة زيادة أو نقصان.

### - التداخلات الطيفية:

لحسن الحظ هذا النوع من التداخل غير شائع في الامتصاص الذري الطيفي بسبب الانتقائية العالية التي تقدمها طريقة القفل والمفتاح. ولكن كمثال فان الخط الطينيني للنحاس (324.753 نانوميتر ) يتصادف مع خط اليورانيوم ( 324.753 نانوميتر). وعلى كل حال إذا لم يفوق اليورانيوم 1000 ضعف النحاس فلن يكون هناك أي تداخل ملحوظ عند قياس النحاس، و بالإضافة إلى التداخل الطيفي الذري يوجد امتصاصات جزيئية مثل هيدروكسيد الكالسيوم له حزمة امتصاص عند طول موجة الباريوم عند 553.55 نانوميتر، و الرصاص عند 217.0 نانوميتر والتي لها امتصاص جزيئي من كالوريد الصوديوم.

### IV. 3. 2 - مكونات الجهاز :

يتكون جهاز طيف الامتصاص الذري من أربعة أجزاء رئيسية أنظر إلى المخطط في الشكل رقم (IV. 5):



الشكل رقم (IV. 5): جهاز طيف الامتصاص الذري

**مصدر الضوء:** وهو المصدر الرئيسي للإشعاع ويستخدم عادة (HCL) حيث يرمز إلى مصباح كاثودي مجوف، أي أنه يتكون من كاثود (قطب سالب) وأنود (قطب موجب) موضوع مع غاز خامل مثل (أرغون أو نيون) في أنبوب محكم الإغلاق.

عندما يطبق جهد عالي على ذرات الغاز الخامل الموجود في الأنبوب فإنها تتأين وتتجذب من قبل الكاثود، وبالتالي الأيونات الموجودة تعمل على إثارة ذرات عنصر كاثود، وتبدأ هذه الذرات ببعث إشعاع طول موجي حسب خصائص العنصر.

**الموقد:** وهو الجزء الذي يستخدم لتسخين العينة.

**موحد الموجات:** هو عبارة عن جزء مهم في جهاز امتصاص الطيف الذري، وظيفته فصل أطوال الموجة التي تنبعث بواسطة HCL، حيث تنتج الحزمة الطيفية النافذة من اللهب إلى الموحد اللوني وهو في هذه التقنية عبارة عن شبكة انعراج من أجل قدرة على التفريغ، و هذه الأخيرة تسمح بمرور الخط الطيفي ألطيني العائد للعنصر وذلك لتجنب أي تداخل تسببه بعض أطوال الموجة المرافقة للخط الطيفي ألطيني للعنصر المراد تعيينه.

**الكاشف:** هو عبارة عن خلية كهر وضوئية فائقة الحساسية عندما يسقط الضوء على صفيحتها، حيث يتحرض في ذراتها تيار كهربائي تتناسب شدته مع شدة الحزمة الطيفية، وهذا التيار يكون ضعيف يقدر بميكروأمبير، لذلك يتم تضخيمه في مضخم خاص حيث تصبح شدته قابلة للقياس بسهولة، ثم تعرض النتيجة على شاشة الحاسوب.

#### IV. 3. 3 - مزايا و عيوب الطريقة:

##### IV. 3. 3. 1 - المزايا:

- طيف الامتصاص الذري يتميز بما يلي:
  - التحليل النوعي والكيفي.
  - طريقة بسيطة.
  - طريقة انتقائية.
  - طريقة حساسة للغاية لحجم عينة صغيرة (0.5-10 ميكرو لتر)، مع تحديد الكشف عن العنصر الذي تم تحليله ويكون من  $10^{-10}$  و  $10^{-13}$  غ.

##### IV. 3. 3. 2 - العيوب:

- طريقة مكلفة مقارنة مع الطيف للأشعة فوق البنفسجية- المرئية.
- استخدام مزيج من الهواء - الأستيلين كوقود هو أمر شديد الخطورة.
- يجب أن تكون التراكيز المستعملة تناسب مجال بيير-لانبرت.
- التداخلات الكيميائية.
- معرفة العناصر من أجل اختيار مصدر مناسب لنوعية المصابيح.

##### IV. 5 - اختيار طريقة التحليل:

- تتسم الطريقتان بالحساسية والانتقائية والدقة ولكن لأسباب اقتصادية، ونظرا لتوفر الأجهزة و المواد الكيميائية سوف يستخدم التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

الجزء العملي  
الفصل الخامس: تقدير كمية المعادن



## V - مقدمة:

كما خالصنا إليه في الفصل الرابع فإننا سنستخدم التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية في تعيين كمية كل معدن في مزيج من أربع هيدروكسيدات معدنية:  $(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ ,  $(\text{Cr}(\text{OH})_3)$ ,  $(\text{Ni}(\text{OH})_2)$ ,  $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ .

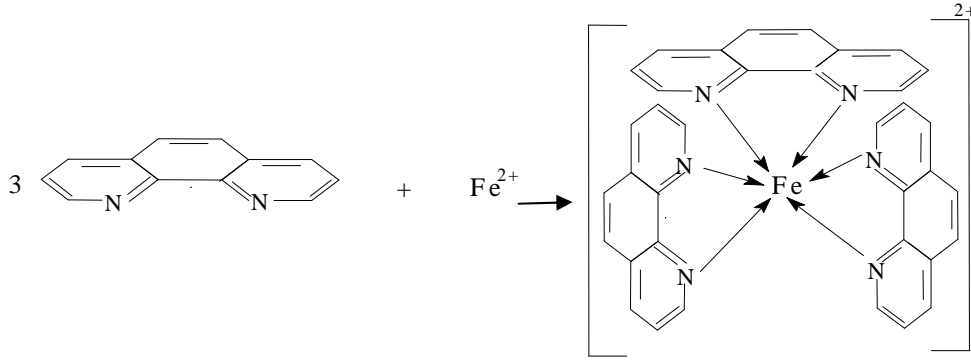
فطريقة التحليل الطيفي تعتمد على علاقة بسيطة بين امتصاص الإشعاع بواسطة المحلول و تركيز المادة المسببة للون في المحلول، و لتعين كمية عنصر معدني ما نبدأ في البحث عن الكواشف المختلفة في تعيين هذا العنصر المعدني، ثم نختر منها الكواشف الانتقائية و ذات الحساسية العالية، و سنستخدم المتوفر منها. في الطريقة الطيفية المرئية يحدث تفاعل بين العنصر المعدني و كاشف التحليل في شروط معينة من الـ pH و درجة التأكسد - اختزال... فينتج عنه معقد ملون، هذا المعقد تكون له امتصاصية قصوى عند طول موجي أعظمي ( $\lambda_{\text{max}}$ ) سنحدده برسم العلاقة بين الامتصاصية و تغير الطول الموجي، كما أننا لتعيين تركيز محلول مجهول لنا من منحني تعبير و لتحقيق ذلك سنرسم العلاقة بين الامتصاصية و تغير التركيز في حدود صلاحية قانون بيير لامبيرت.

### V.1 - معايرة الحديد:

تتوافر العديد من الكواشف المختلفة التي يمكن استعمالها لتعيين الحديد (II) و الحديد (III) و من الكواشف الانتقائية و ذات الحساسية العالية نجد:

- 1: 10 - فينانثرولين (1,10-Phenanthroline).
- 2: 2 - ثنائي بيريديل (2,2-Bipyridyl).
- 3: باتوفينانثرولين (استخلاص) (Bathophenanthroline).
- 4: التيوسيانات (استخلاص) (Thiocyanate).
- 5: حامض سيلفوساليسليك (Sulphosalicylic).

الطريقة الأخيرة تعتبر أقل حساسية من الطرق الأخرى و طريقة التيوسيانات تعتبر من أقدم الطرق استعمالاً، أما 1، 10 - فينانثرولين فهو الكاشف الأكثر استعمالاً في تحديد الحديد (II) الذي يعطي معه معقد ثابت ذو لون بني محمر، و التفاعل الحادث هو [26]:



هذه الطريقة ذات حساسية عالية حيث نجد أنه عند  $\lambda_{\max} = 512$  . فإن  $\epsilon = 1.1 \cdot 10^4$  و  $a=0.20$

بهذه الطريقة نعين الحديد(II) و كذلك الحديد الكلي و يتم ذلك باختزال أيونات الحديد(III) إلى أيونات الحديد(II)، و أكثر المرجعات استخداما هو كلوريد هيدروكسيلامين  $(\text{NH}_2\text{OH HCl})$  في وسط حامضي، و يستعمل محلول منظم لتثبيت قيمة الـ pH و المحلول المنظم اللائق هو محلول حامض الخليك و خلات الأمونيوم  $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4)$  .

الكاشف 1 ، 10 - فينانترولين و الكاشف ثنائي بيريديل إلى جانب أيون الحديد(II) فهما يشكلان معقدات ملونة مع عناصر أخرى مثل  $(\text{Cu, Os, Re, Bi, Ni, Co, Ag})$ ، معقد النحاس(I) - 1، 10 - فينانترولين يفصل عن الحديد(II) بواسطة استخلاصه بنظامي أكتانول. العديد من الكاتيونات الثنائية تشكل مع 1، 10 - فينانترولين معقدات غير ملونة مثل أيونات الزنك و الكاديوم و التي تكون أكثر ثباتا من معقد الحديد(II)، حيث تستعمل  $(\text{EDTA})$  لحجبهما، أما أيونات النحاس الثنائية فتحجب بواسطة حامض التيوغليكوليك  $(\text{Thioglycolic})$ . الفوسفات، الأوكسالات و الفلوريد لا تتداخل إذا كان الـ pH الوسط أقل من 4.

يستخدم الكاشف 1، 10 - فينانترولين لتعيين كميات نزرة من الحديد في السبائك، الخامات، المعادن و جميع أنواع المنتجات الصناعية [25، 26، 28].

### 1.1.V - تعيين $\lambda_{\max}$ و منحنى التعبير:

#### أ - الكواشف المستعملة:

- (1) بارسيلفات البوتاسيم  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  4 %.
- (2) كلوريد هيدروكسيلامين  $\text{NH}_2\text{OH HCl}$  10 %.
- (3) محلول منظم  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$ :

40 غ من خلاات النشادر زائد 50 مل من حامض الخليك المركز و إتمام الحجم إلى 100 مل.

(4) محلول: 1، 10 - فينانترولين:

0.5 غ من كلوروهيدرات 1، 10 - فينانترولين إذابتها في 100 مل ماء مقطر.

(5) محلول قياسي من أيونات الحديد (100 مغ/لتر):

إذابة 50 ملغ من مسحوق الحديد في 500 مل ماء مقطر.

(6) تحضير محلول قياسي ثانوي (2 ملغ/لتر):  
بتخفيف المحلول القياسي الرئيسي 50 مرة.

**ب - تحضير محاليل المعايرة:**

في 10 حوجلات عيارية سعتها 100 مل مرقمة من 0 إلى 9 ندخل فيها علي التوالي 0، 1، 2، 5، 10، 15، 20، 25، و 50 مل من محلول الحديد القياسي (2 ملغ/لتر)، ثم نضيف إليها علي التوالي: 50، 49، 48، 45، 40، 35، 30، 25، 0 مل من الماء مقطر، ثم نضيف إلى كل حوجلة 2 مل من المحلول المنظم (  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$  ) و كذلك 2 مل من محلول 1، 10 - فينانترولين و نتركها لمدة 15 دقيقة بعيدة عن الضوء قبل قياس الامتصاصية.

**ج - تعيين  $\lambda_{\text{max}}$**

نأخذ ثلاثة محاليل مختلفة التراكيز من محاليل المعايرة (0.2، 0.8، 1.6 ملغ/لتر) و نحسب التغير في امتصاصيتها بدلالة التغير في الطول الموجي و نسجل الجدول رقم (1.V) و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (1.V).

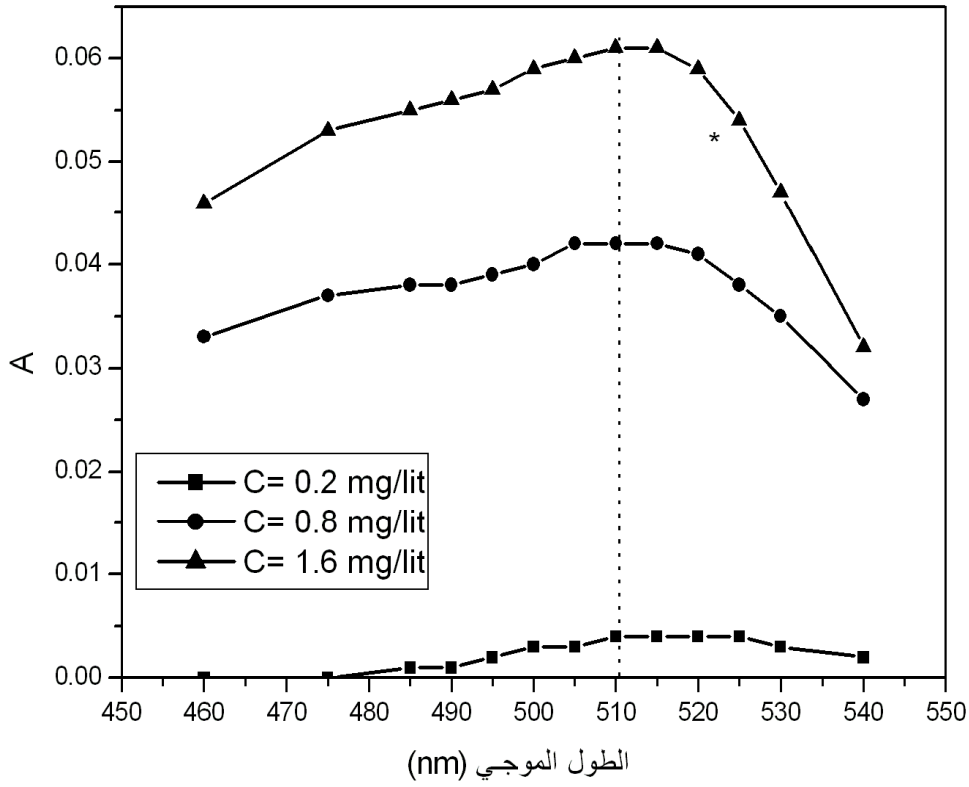
**د - رسم المنحنى البياني العياري:**

نقيس امتصاصية المحاليل السابقة (محاليل المعايرة) عند  $\lambda_{\text{max}} = 510\text{nm}$  و نسجل الجدول رقم (2.V)

و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (2.V).

الجدول رقم (1.V): امتصاصية ثلاثة محاليل مختلفة التراكيز من المعقد:  
الحديد (II) ،1، 10 - فينانترولين. بدلالة التغير في الطول الموجي.

540	530	525	520	515	510	505	500	495	490	485	475	460	$\lambda$ (nm)
0.002	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.003	0.002	0.001	0.00	0.00	0.00	0.2 (ملغ/لتر)
0.027	0.035	0.038	0.041	0.042	0.042	0.042	0.040	0.039	0.038	0.038	0.037	0.033	0.8 (ملغ/لتر)
0.032	0.047	0.054	0.059	0.061	0.061	0.060	0.059	0.057	0.056	0.055	0.053	0.046	1.6 (ملغ/لتر)

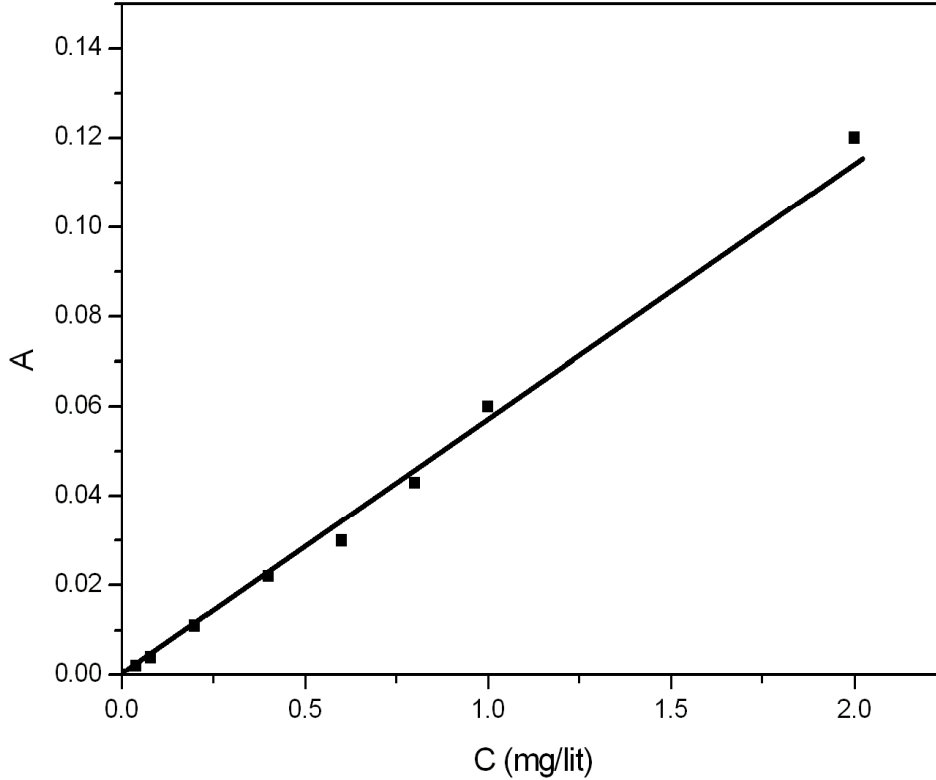


الشكل رقم (1.V): طيف الامتصاص للمعقد الحديد(II) ، 1- ، 10 - فينانترولين

الجدول رقم (2.V): امتصاصية محاليل مختلفة التراكيز من المعقد:

الحديد (II) - 1، 10 - فينانترولين عند  $\lambda_{max} = 510nm$

رقم الحوجة	1	2	3	4	5	6	7	8	9
محلول الحديد (2ملغ/لتر) (مل)	0	1	2	5	10	15	20	25	50
ماء مقطر (مل)	50	49	48	45	40	35	30	25	0
المحلول المنظم (مل)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
10 NH <sub>2</sub> OH HCl % (مل)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1، 10 - فينانترولين. (مل)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
تركيز Fe <sup>2+</sup> (ملغ/لتر)	0	0.04	0.08	0.2	0.4	0.6	0.8	1	2
الامتصاصية	0.00	0.009	0.001	0.004	0.011	0.027	0.043	0.060	0.124



الشكل رقم (2.V): منحنى التعبير، للمعقد الحديد (II) - 1، 10 - فينانترولين

## V. 1.2 - دراسة تأثير الكاتيونات الأخرى على معايرة الحديد:

Etude De L'influence Des Ions Etrangers Sur L'absorption Du Complexe F(II):1,10-Phenanthroline

قمنا بتحضر سلسلة من المحاليل ذات تراكيز ثابتة من المعقد الحديد(II) - 1، 10 - فينانترولين و أضفنا إليها كميات مختلفة من الأيون (المتداخل)، ثم قسنا امتصاصيتها عند الطول الموجي ( $\lambda_{max} = 512nm$ ) و ذلك بالنسبة لكاتيونات المعادن التالية: (Cr, Ni, Cu) فتحصلنا على النتائج التالية:

### أ - تأثير النحاس:

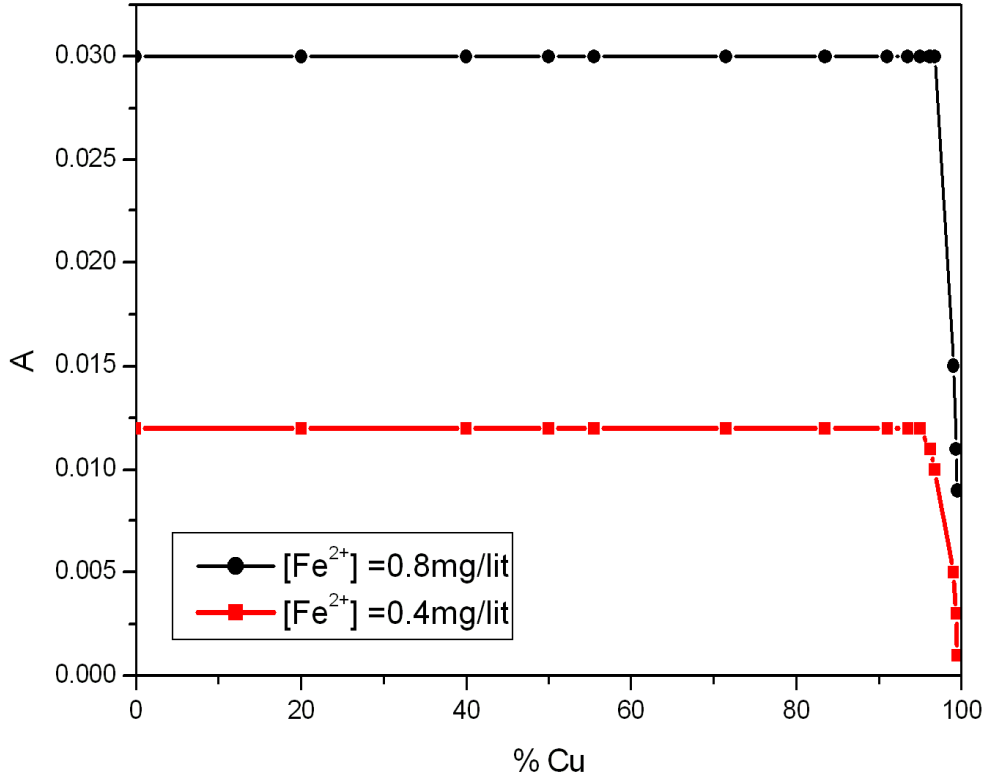
النتائج المخبرية مدونة في الجدولين رقم (3.V) و (4.V) و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (3.V).

الجدول رقم (3.V): تأثير النحاس على امتصاصية محلول:  
الحديد(II) 1، 10 - فينانترولين

0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	تركيز الحديد(ملغ/لتر)
163	123	82	24	15	20	16	8	4	2	1	0.00	تركيز النحاس(ملغ/تر)
99.51	99.35	99.03	96.77	96.22	96.15	95	91	83.5	71.5	55.5	0.00	نسبة النحاس (%)
0.009	0.011	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	الامتصاصية

الجدول رقم (4.V): تأثير النحاس على امتصاصية محلول:  
الحديد(II) 1، 10 - فينانترولين

0.8	0.8	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	تركيز الحديد(ملغ/لتر)
62	20	10	5.75	4	3	2	1	0.4	0.00	0.00	تركيز النحاس(ملغ/لتر)
99.35	98.04	96.15	93.5	91	88	83.5	71.5	50	0.00	0.00	نسبة النحاس (%)
0.003	0.011	0.011	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	الامتصاصية



الشكل رقم (3 . V): تأثير وجود أيونات النحاس على امتصاصية محاليل بتراكيز مختلفة من المعقد: الحديد (II) - 1، 10 - فينانترولين.

#### ب - تأثير النيكل:

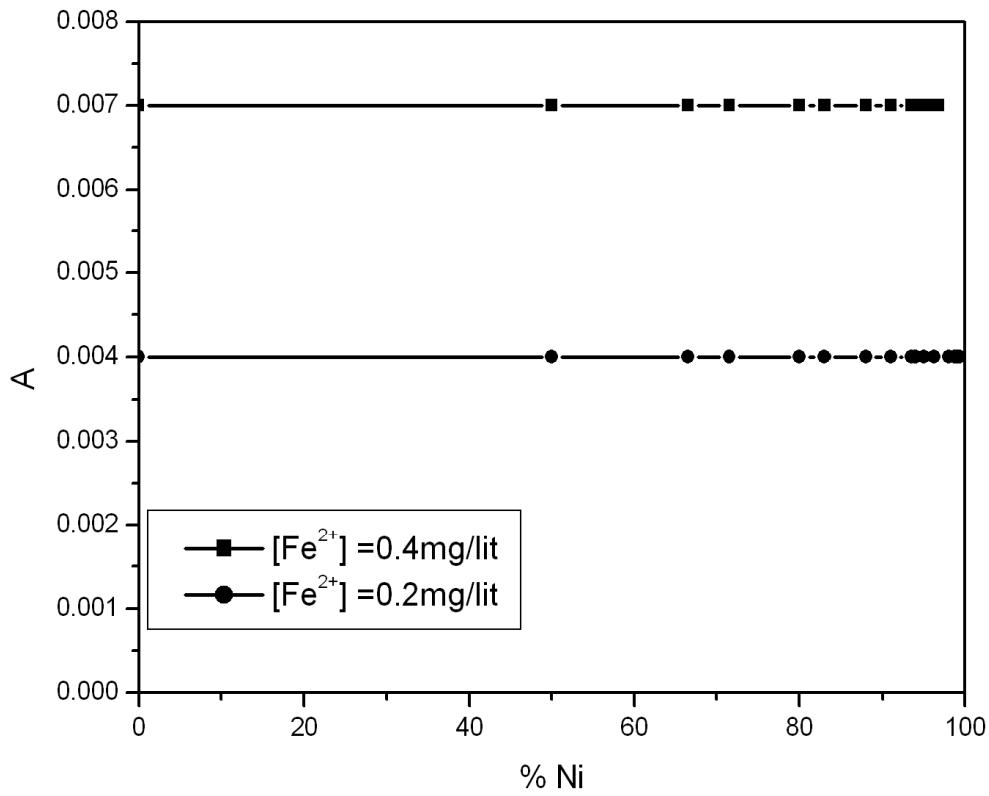
النتائج المخبرية مدونة في الجدولين رقم (5 . V) و (6 . V) و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (4 . V).

الجدول رقم (5 . V): تأثير النيكل على امتصاصية محلول:  
الحديد (II) 1، 10 - فينانترولين

0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	تركيز الحديد (ملغ/لتر)	
62	42	31	20	10	6.26	4	3	2	1	0.4	0.00	تركيز النيكل (ملغ/لتر)
99.35	99.04	98.73	98.04	96.22	94	91	88	83	71.5	50	0.00	نسبة النيكل (%)
0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	الامتصاصية

الجدول رقم (6. V): تأثير النيكل على امتصاصية محلول:  
الحديد (II) 1، 10 - فينانترولين

0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	الحديد	تركيز (ملغ/لتر)
6	3.8	2.9	2	1.5	1	0.8	0.4	0.000	النيكل	تركيز (ملغ/لتر)
96.77	95	93.5	91	88	83	80	66.5	0.000		نسبة النيكل (%)
0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007		الامتصاصية



الشكل رقم (4. V): تأثير وجود أيونات النيكل على امتصاصية محاليل بتراكيز مختلفة من المعقد: الحديد (II) - 1، 10 - فينانترولين.



### ج - تأثير الكروم:

النتائج المخبرية مدونة في الجداول رقم (7.V) و (8.V) و (9.V) و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (5.V).

الجدول رقم (7.V): تأثير الكروم على امتصاصية محلول:  
الحديد (II) 1، 10 - فينانترولين

0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	تركيز الحديد (ملغ/لتر)
7	6	5	3.8	3	2	1.6	1	0.4	0.000	0.000	تركيز الكروم (ملغ/لتر)
97.22	97	96	95	94	91	89	84	67	0.000	0.000	نسبة الكروم (%)
0.015	0.015	0.015	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	الامتصاصية

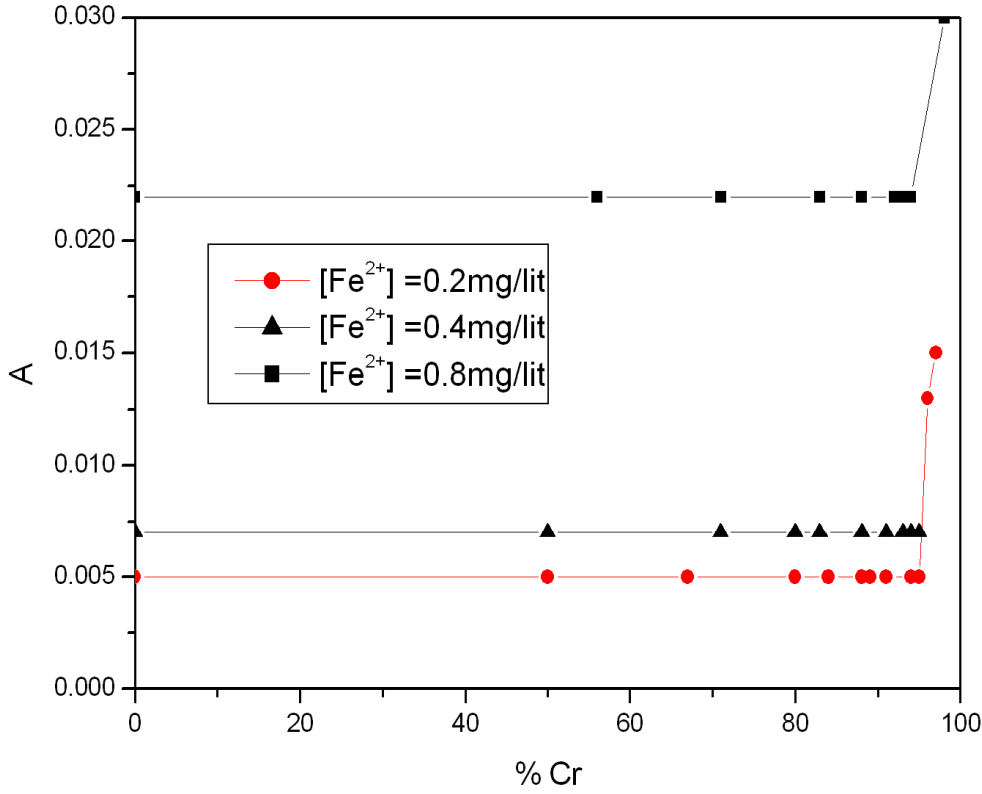
الجدول رقم (8.V): تأثير الكروم على امتصاصية محلول:  
الحديد (II) 1، 10 - فينانترولين

0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	تركيز الحديد (ملغ/لتر)
7.6	6	5.3	4	3	2	1.6	1	0.4	0.000	0.000	تركيز الكروم (ملغ/لتر)
95	94	93	91	88	83	80	71	50	0.00	0.00	نسبة الكروم (%)
0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	الامتصاصية

الجدول رقم (9.V): تأثير الكروم على امتصاصية محلول:  
الحديد (II) 1، 10 - فينانترولين

0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	تركيز الحديد (ملغ/لتر)
123	83	62	40	14	12	10	6	4	2	1	0.00	تركيز الكروم (ملغ/لتر)
99.35	99.04	98.73	98.03	94	93	92	88	83	71	56	0.000	نسبة الكروم (%)
0.049	0.039	0.036	0.030	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.002	0.022	0.022	الامتصاصية

هذه النتائج ممثلة بيانيا في الشكل رقم (5.V) و الذي يبين تغير امتصاصية محلول المعقد: الحديد (II) 1، 10 - فينانترولين في وجود نسب كتلية مختلفة من الأيونات الكروم.



الشكل رقم (5. V): تأثير وجود أيونات الكروم على امتصاصية محاليل بتراكيز مختلفة من المعقد: الحديد(II) 1، 10 - فينانترولين.

### 3.1.V - المناقشة و النتيجة:

من النتائج المحصل عليها نلاحظ ما يلي:

- 1 - النيكل لا يتداخل أثناء المعايرة مهما كانت نسبته في المحلول.
- 2 - كلا من النحاس و الكروم لا يتداخل في المعايرة إلا إذا كانت كميتهما أكبر من كمية الحديد بأكثر من (95%) و هذا راجع إلى أن النحاس(II) يشكل معقد غير ملون مع كاشف المعايرة.

## 2.V - النيكل:

تغطي الكثير من الكواشف العضوية معقدات ثابتة و ملونة مع أيونات النيكل، و من أهم هذه الكواشف نجد ثنائي أوكسيم (Dioximes) و طريقة المعايرة باستعمال هذا الكاشف هي اختصاصية و ذات حساسية، و هناك كواشف أخرى ذات حساسية كذلك مثل:

- 1) 1-(2-pyridulazo)-2-naphthol (PAN)
- 2) pyridine-2-aldehyde-2-quinolyl hydrazone (PAQH)

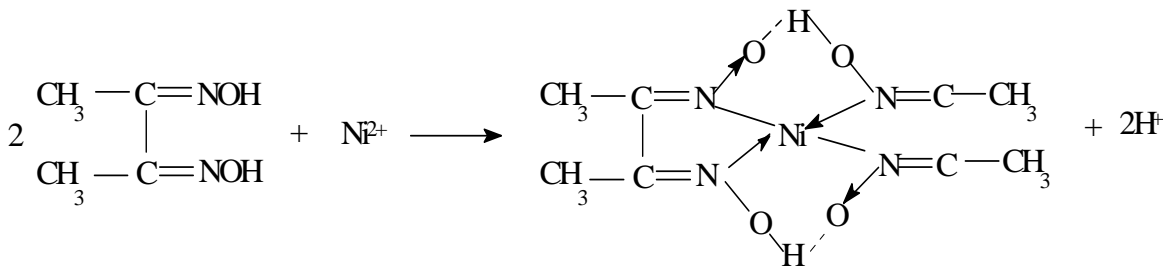
و الطريقة المستعمل فيها ثنائي أكسيم هي طريقة انتقائية بالنسبة للنيكل، و هناك كاشفين:

- 1 - ثنائي مثيل جليوكسيم (D. M. G).
  - 2 - α فيريل ثنائي أكسيم.
- طريقة ثنائي مثيل جليوكسيم (D. M. G).

ثنائي مثيل جليوكسيم يكون مع أيون النيكل في وسط متعادل أو نشادي راسب متخثر قرنفلي اللون، و هو مبدأ تعين النيكل بطريقة الترسيب، هذا المركب يذوب في الكلوروفورم (CHCl<sub>3</sub>) و المذيبات العضوية غير القطبية الأخرى، فالاستخلاص بهذه المذيبات يعتبر طريقة فصل جيدة للنيكل. عادة ما تعين الكميات الكبيرة من النيكل بواسطة قياس امتصاصية المعقد في الكلوروفورم و الذي يعطي لون أصفر فاح: حيث عند

$\lambda_{max} = 360\text{nm}$  تكون الامتصاصية المولارية  $\varepsilon = 3.4 \cdot 10^3$  و عند  $\lambda_{max} = 400\text{nm}$  تكون الامتصاصية المولارية  $\varepsilon = 1.8 \cdot 10^3$ ، و تستعمل هذه الطريقة في تعين النيكل في الحديد أو النحاس و مركباتهم.

يشكل النيكل مع (D. M. G) في وسط قلوي و في وجود عامل مؤكسد معقد ذو لون أحمر بني ذائب في الماء و هو المبدأ الأكثر استعمالا لتعين النيكل بالطرق الضوئية اللونية، و من العوامل المؤكسدة المستعملة نجد البارسيلفات (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). و في ما يلي تفاعل تشكيل المعقد: النيكل(IV) ثنائي مثيل جليوكسيم (D. M. G)



معقد النيكل(IV) - (D. M. G) في محلول مائي قلوي:

$$\lambda_{max} = 445\text{nm}, \varepsilon = 1.5 \cdot 10^4, a = 0.26 \lambda$$

كما أن المعقد يمتص عند  $\lambda_{\max} = 445\text{nm}$  كذلك عند 465nm - 470 (3) ، الأيونات (Au, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) تعيق المعايرة و الأيونات (Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>) تشكل مع (D. M. G) معقدات ملونة ذاتية تتداخل في تعين النيكل، و هذه المعقدات تتفكك ب إيثيل ثنائي أمين رباعي الخلات (EDTA) و بالاستخلاص يعزل النيكل عنها، و وجود الهيدروكسيلامين كلوروهيدرات (NH<sub>2</sub>OH HCl) يقوي عملية الاستخلاص و يمنع تداخل النحاس و المنغنيز. عند رج المستخلص العضوي بحامض كلور الماء المخفف (HCl 0.5N) يتفكك المعقد [Ni(HDm)<sub>2</sub>] و النيكل يمر كليا إلى الطور المائي، عند معالجة هذا الطور المائي ب (D. M. G) و العامل المؤكسد و الأمونيا يتحول النيكل إلى المعقد [Ni(HDm)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> ذو اللون الأحمر البني.

تستعمل هذه الطريقة لتعين النيكل في عينات مختلفة: (Al, Zn, Pb, Sn, Cd, Zr) و مركباتها، تنغستين، Be، النرابة ، النحاس و سبائكها، المشتقات البيترولوية، الزيوت، مياة البحار و في الهواء [25، 26، 28].

## 1.2.V - تعيين $\lambda_{\max}$ و منحنى التعيير:

### أ - الكواشف المستعملة:

- ثنائي ميثيل جليوكسيم (D.M.G) 1 % في الإيثانول.
- بارسيلفات البوتاسيوم (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 4 % حديثة التحضير.
- محلول قياسي من أيونات النيكل تركيزه 1ملغ/مل:
- إذابة 1 غ من مسحوق النيكل في 1000 مل من الماء المقطر.
- محلول قياسي ثانوي من أيونات النيكل تركيزه 10 ملغ/لتر.
- محلول من الـ EDTA أو سترات أو ترترات.

### ب - تحضير المحاليل المعايرة:

في 7 حوجلات عيارية سعتها 50 مل مرقمة من 0 إلى 6 ندخل المحاليل التالية:

- المحلول القياسي الثانوي (10 ملغ/لتر) 0، 1، 2، 4، 6، 8، 10 مل على التوالي.

- نضيف لكل الحوجلات 1 مل من محلول (D.M.G) و 2 مل من (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 4 %) و 5 مل من النشادر (NH<sub>3</sub>) المركز على الترتيب.

- نكمل الحجم إلى 50 مل في كل حوطة و نمزجها جيدا ثم نتركها لمدة 30 دقيقة قبل قياس امتصاصيتها.

### ج - تعيين $\lambda_{max}$

نأخذ ثلاثة محاليل مختلفة التراكيز (0.8، 1.2، 1.6 ملغ/لتر) من محاليل المعايرة المحضرة ونقيس امتصاصيتها بدلالة التغير في الطول الموجي ونقيم الجدول رقم (10.V) و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (6.V).

### د - المنحنى البياني العياري:

نقيس امتصاصية كل محاليل المعايرة السابقة و نقيم الجدول رقم (11.V) و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (7.V)

## 2.2.V - دراسة تأثير الكاتيونات الأخرى على معايرة النيكل:

قمنا بتحضير سلسلة من المحاليل ذات تراكيز ثابتة من المعقد النيكل(IV) - ثنائي ميثيل جليوكسيم و أضفنا إليها كميات مختلفة من الأيون ( المتداخل)، ثم قسنا امتصاصيتها عند الطول الموجي  $\lambda_{max} = 460nm$  و ذلك بالنسبة لكاتيونات المعادن التالية: (Cr, Fe, Cu).

### أ - تأثير النحاس:

النتائج المخبرية مدونة في الجدولين رقم (12.V) و (13.V) و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (8.V).

### ب - تأثير الحديد:

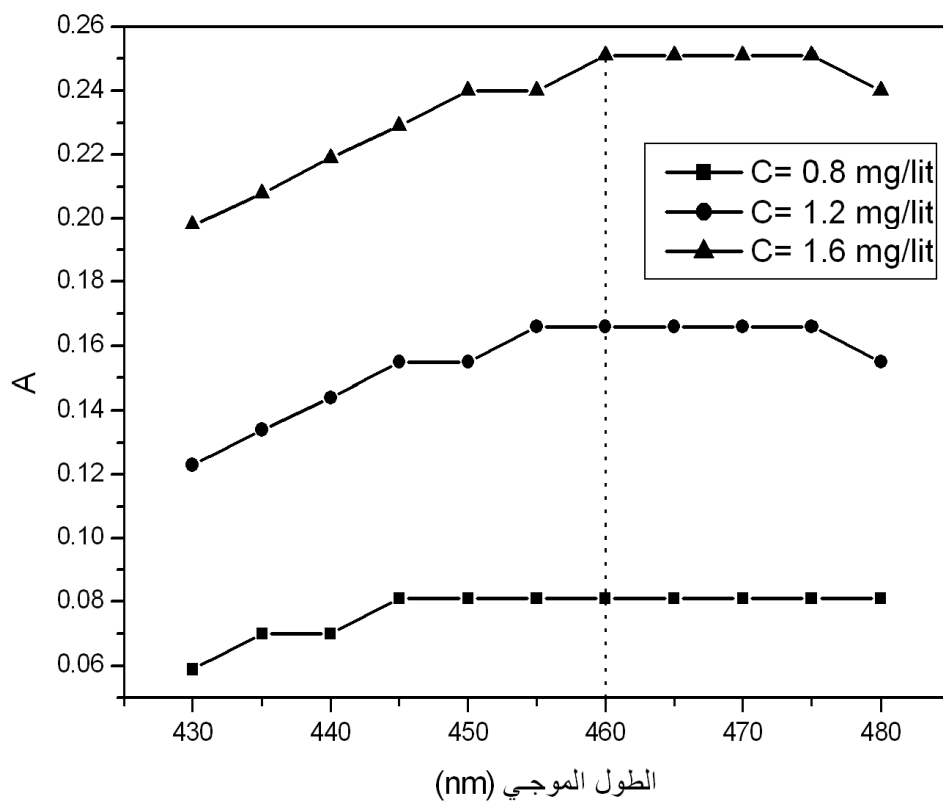
النتائج المخبرية مدونة في الجدولين رقم (14.V) و (15.V) و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (9.V).

### ج - تأثير الكروم:

النتائج المخبرية مدونة في الجدولين رقم (16.V) و (17.V) و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (10.V)

الجدول رقم (10.V): امتصاصية ثلاثة محاليل مختلفة التراكيز من المعقد:  
النيكل(IV) - ثنائي ميثيل جليوكسيم بدلالة التغير في الطول الموجي

480	475	470	465	460	455	450	445	440	435	430	$\lambda(nm)$
0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.070	0.070	0.059	0.8 (ملغ/لتر)
0.155	0.166	0.166	0.166	0.166	0.166	0.155	0.155	0.144	0.134	0.123	1.2 (ملغ/لتر)
0.251	0.251	0.251	0.251	0.251	0.240	0.240	0.229	0.219	0.208	0.198	1.6 (ملغ/لتر)

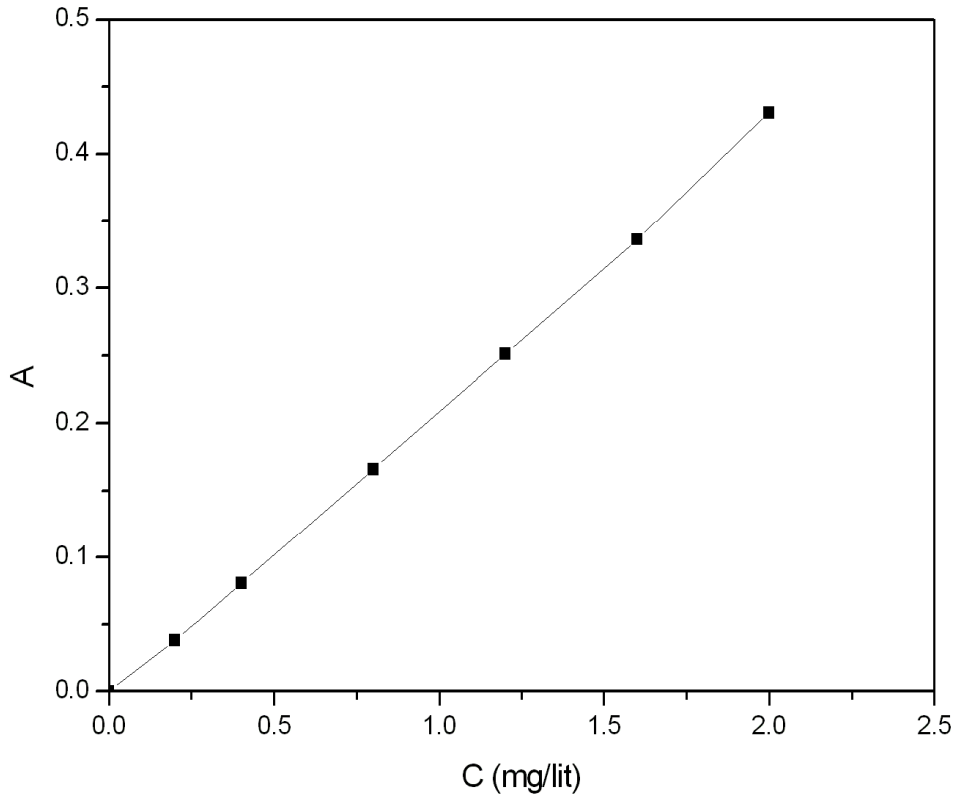


الشكل رقم (6.V): منحنى التعبير، للمعدن النيكل (IV) - ثنائي ميثيل جليوكسيم

الجدول رقم (11.V): امتصاصية محاليل مختلفة التراكيز من المعدن:

النيكل (IV) - ثنائي ميثيل جليوكسيم عند  $\lambda_{max} = 460nm$

رقم الحوالة	0	1	2	3	4	5	6
النيكل (10مغ/لتر) (مل)	0.00	1	2	4	6	8	10
D.M.G (مل)	1	1	1	1	1	1	1
4% $K_2S_2O_8$ (مل)	2	2	2	2	2	2	2
$NH_3$ (مل)	5	5	5	5	5	5	5
تركيز النيكل (ملغ/لتر)	0.00	0.2	0.4	0.8	1.2	1.6	2
الامتصاصية	0.00	0.038	0.081	0.166	0.251	0.336	0.431



الشكل رقم (7.V): منحنى التعبير للمعدن النيكل (IV) - ثنائي ميثيل جليوكسيم

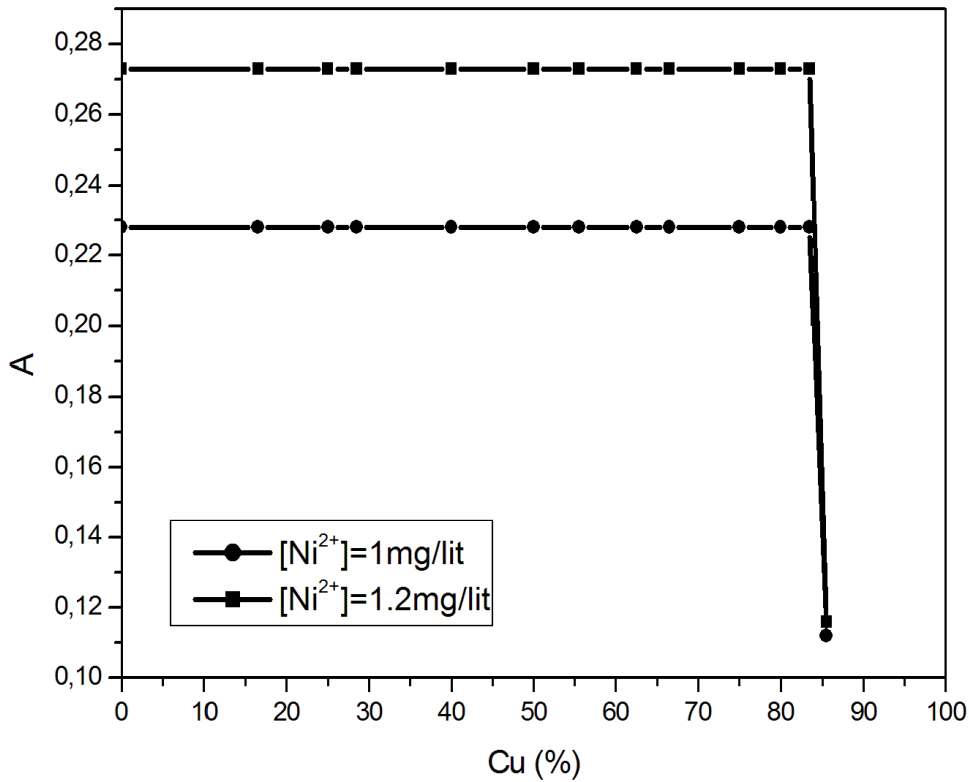
الجدول رقم (12.V): تأثير النحاس على امتصاصية محلول:

النيكل (IV) - ثنائي ميثيل جليوكسيم

تركيز النيكل (ملغ/لتر)	تركيز النحاس (ملغ/لتر)	نسبة النحاس (%)	الامتصاصية
1.2	7.1	85.5	0.116
1.2	2	62.5	0.273
1.2	1.5	55.5	0.273
1.2	1.2	50	0.273
1.2	0.8	40	0.273
1.2	0.47	28.5	0.273
1.2	0.4	25	0.273
1.2	0.05	16.5	0.273
1.2	0.00	0	0.373

الجدول رقم (13.V): تأثير النحاس على امتصاصية محلول:  
النیکل (IV) - ثنائي ميثيل جليوكسيم

1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	تركيز النيكل (ملغ/لتر)
7.5	5	4	3	2	1	0.4	0.34	0.2	0.00		تركيز النحاس (ملغ/لتر)
88	83.5	80	75	66.5	50	28.5	25	16.5	0		نسبة النحاس (%)
0.231	0.228	0.228	0.228	0.228	0.228	0.228	0.228	0.228	0.228	0.228	الامتصاصية



الشكل رقم (8.V): تأثير وجود أيونات النحاس على امتصاصية محاليل بتراكيز مختلفة من المعقد: النيكل (IV) - ثنائي ميثيل جليوكسيم.

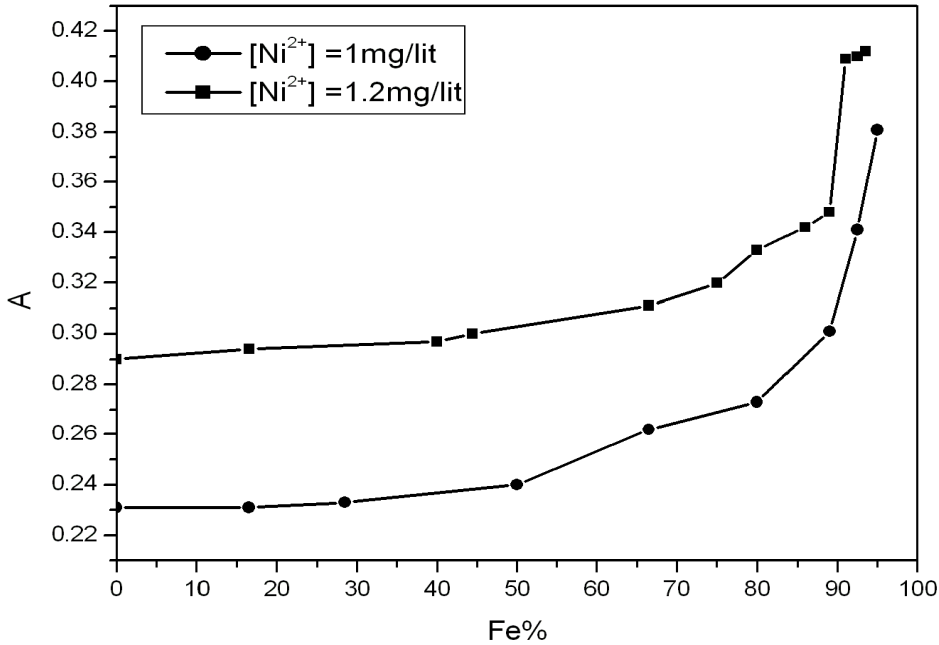


الجدول رقم (14.V): تأثير الحديد على امتصاصية محلول:  
النیکل (IV) - ثنائي ميثيل جليوكسيم:

1	1	1	1	1	1	1	1	1	تركيز النيكل (ملغ/لتر)
19	12.5	7	4	2	1	0.4	0.2	0.00	تركيز الحديد (ملغ/لتر)
95	92.5	89	80	66.5	50	28.5	16.5	0	نسبة الحديد (%)
0.381	0.341	0.301	0.273	0.262	0.240	0.233	0.231	0.231	الامتصاصية

الجدول رقم (15.V): تأثير الحديد على امتصاصية محلول:  
النیکل (IV) - ثنائي ميثيل جليوكسيم:

1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	تركيز النيكل (ملغ/ل)	
17.26	14.8	12.13	9.7	7.4	4.8	3.6	2.4	1	0.8	0.4	0.00	تركيز الحديد (ملغ/لتر)
93.5	92.5	91	89	86	80	75	66.5	44.4	40	28.5	0	نسبة الحديد (%)
0.412	0.410	0.409	0.348	0.242	0.333	0.320	0.311	0.300	0.297	0.294	0.290	الامتصاصية



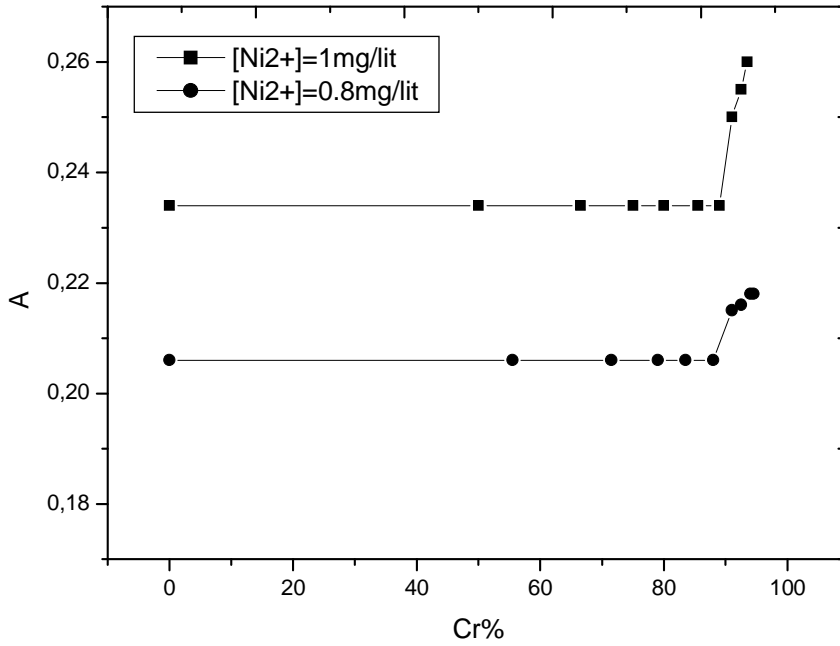
الشكل رقم (9.V): تأثير وجود أيونات الحديد على امتصاصية محاليل بتراكيز مختلفة من المعقد: النيكل (IV) - ثنائي ميثيل جليوكسيم

الجدول رقم (16.V): تأثير الكروم على امتصاصية محلول:  
النیکل (IV) - ثنائي ميثيل جليوكسيم

1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	تركيز النيكل (ملغ/لتر)
14	12	10	8	6	4	3	2	1	0.00	تركيز الكروم (ملغ/لتر)
93.5	92.5	91	89	85.5	80	75	66.5	50	0	نسبة الكروم (%)
0.260	0.255	0.250	0.234	0.234	0.234	0.234	0.234	0.234	0.234	الامتصاصية

الجدول رقم (17.V): تأثير الكروم على امتصاصية محلول:  
النیکل (IV) - ثنائي ميثيل جليوكسيم

0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	تركيز النيكل (ملغ/لتر)
14	12.5	10	8	6	4	3	2	1	0.00	تركيز الكروم (ملغ/لتر)
94.5	94	92.5	91	88	83.5	79	71.5	55.5	0	نسبة الكروم (%)
0.118	0.118	0.216	0.215	0.206	0.206	0.206	0.206	0.206	0.206	الامتصاصية



الشكل رقم (10.V): تأثير وجود أيونات الكروم على امتصاصية محاليل بتركيز مختلفة من المعقد: النيكل (IV) - ثنائي ميثيل جليوكسيم.

## V. 2. 3 - المناقشة و النتيجة:

من النتائج المحصل عليها نلاحظ:

- أيونات الكروم تعيق المعايرة إذا كانت كميته أكبر من كمية النيكل (91%).
- أيونات الحديد تعيق المعايرة إذا كانت كميته أكبر من كمية النيكل (40%).
- أما النحاس فلا يعيق المعايرة إلا إذا كانت كميته أكبر من كمية النيكل بسبع مرات (87.5%) و هذا راجع إلى أن الأيونات المعدنية ( $CrO_4^{2-}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) تشكل معقدات ملونة مع كاشف المعايرة، لتفادي هذه الإعاقات يجب فصل النيكل باستخلاصه بالكلوروفورم ( $CHCl_3$ ) في وسط نشادري.

## V. 3 - الكروم:

يعين الكروم عادة بواسطة الكاشف ثنائي فينيل كربازيد (diphenylcarbazide):  
( $CO(NH/NHC_6H_5)_2$ )

فهذا الكاشف ذو انتقائية عالية اتجاه الكروم، و هناك طرق أخرى تعتمد على لون الكرومات و ثنائي الكرومات، و أخرى تعتمد على معقدات الكروم(III) مع الـ (EDTA) طريقة ثنائي فينيل كربازيد:

يتفاعل هذا الكاشف مع الأيونات  $Cr(VI)$  في وسط حامضي معطيا لون بنفسجي حيث نجد عند:

$$\lambda_{max} = 546nm, \epsilon = 4.17 \cdot 10^4, a=0.80$$

و شدة اللون تعتمد على نوعية الكاشف المستخدم، و لمعايرة الكروم الكلي لابد من أكسدة الكروم(III) إلى الكروم(VI) و تتم هذه الأكسدة بواسطة عدة عوامل مؤكسدة مثل: ( $Na_2O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $KMnO_4$ ... الخ).

و قيمة الامتصاصية للمحلول تتعلق بقيمة الـ pH لذلك تثبت قيمته عند  $pH=1$  بواسطة حامض الكبريتيك ( $H_2SO_4$  0.05 - 0.1M). و من الإعاقات الناتجة أثناء المعايرة هي تلك التي تحدث بسبب تراكيز عالية من ( $Hg$ ,  $Cu$ ,  $Mo$ ,  $V$ ,  $Fe$ )، الحديد يمكن حجه بواسطة حامض الفوسفوريك أو (EDTA) كما يمكن فصل الحديد(III) على شكل هيدروكسيد بينما الكروم(III) يؤكسد إلى الكروم(VI) فلا يترسب، كذلك يمكن فصل الكروم بالاستخلاص إذا أريد تعيين الكروم(III) في وجود الكروم(VI) يرسب الكروم(III) على شكل هيدروكسيد باستعمال الأمونيا و يترسب معه الحديد و الألمنيوم كذلك و بعدها يؤكسد الكروم(III) و يعاير بواسطة ثنائي فينيل كربازيد، المعقد المتشكل من الكروم(VI) و الكاشف يمكن استخلاصه بواسطة كحول ايزوأميل من محلول مائي يحتوي على كميات من الكلوريد و الكبريتات و نفتلان - 2 سلفونات (naphthalene 2-sulphonate).

تستعمل هذه الطريقة لتعين الكروم في الحديد، الفولاذ، السبائك الحديدية، النيكل، القصدير و عناصر أخرى، و في المياه الصناعية، المواد البيولوجية، الماء، الهواء و الخشب [25، 26].

### 1.3.V - تعيين $\lambda_{max}$ و منحى التعبير:

#### 1 - الكواشف المستعملة:

- محلول ثنائي فينيل كربازيد 0.25% في الأستون:
- نذيب 0.25 غ من الكاشف في 100 مل من الأستون الذي يحتوي على 1 مل من حامض الكبريتيك  $H_2SO_4$  تركيزه (1+9).
- محلول قياسي من أيونات الكروم (VI) تركيزه 1 ملغ/مل:
- نذيب 2.830 غ من  $K_2Cr_2O_7$  في الماء المقطر و نسخن إلى  $140^\circ C$  ثم نخفف المحلول إلى 1000 مل بالماء المقطر.
- محلول قياسي ثانوي من الكروم (VI) تركيزه 1 ملغ/لتر.

#### ب - تحضير المحاليل العيارية:

في سبعة حوجلات عيارية سعتها 50 مل مرقمة من 0 إلى 6 ندخل على التوالي المحاليل التالية:

- المحلول القياسي الثانوي للكروم (VI) ، 0، 0.5، 1، 2.5، 5، 7.5، 10 مل على التوالي:
- نضيف الماء المقطر و نكمل الحجم إلى 50 مل في كل حوجلة.
- نضيف 2.5 مل من محلول الكاشف: ثنائي فينيل كربازيد لكل حوجلة و نترك الحوجلات لمدة 15 دقيقة بعيدة عن الضوء قبل إجراء قياس الامتصاصية.

#### ج - تعيين $\lambda_{max}$

نأخذ ثلاثة محاليل ذات تراكيز مختلفة ( 0.1، 0.15، 0.2 ملغ/لتر) من المحاليل العيارية و نقيس امتصاصيتها بدلالة التغير في الطول الموجي و نسجل القيم في الجدول رقم (21.V) ، و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (11.V).

#### د - المنحنى البياني العياري:

نقيس امتصاصية المحاليل العيارية السابقة عند  $\lambda_{max} = 540nm$  و نسجل القيم في الجدول رقم (22.V).

### V. 3. 2 - دراسة تأثير الكاتيونات الأخرى على معايرة الكروم:

قمنا بتحضير سلسلة من المحاليل ذات تراكيز ثابتة من المعقد الكروم(VI) - ثنائي فينيل كربازيد و أضفنا إليها كميات مختلفة من الأيون ( المتداخل)، ثم قسنا امتصاصيتها عند الطول الموجي  $\lambda_{max} = 540nm$  و ذلك بالنسبة لكاتيونات المعادن التالية: (Ni, Fe, Cu).

#### أ - تأثير النيكل:

النتائج المخبرية مدونة في الجدولين رقم (23 .IV) و (24 .IV) و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (12 .IV).

#### ب - تأثير النحاس:

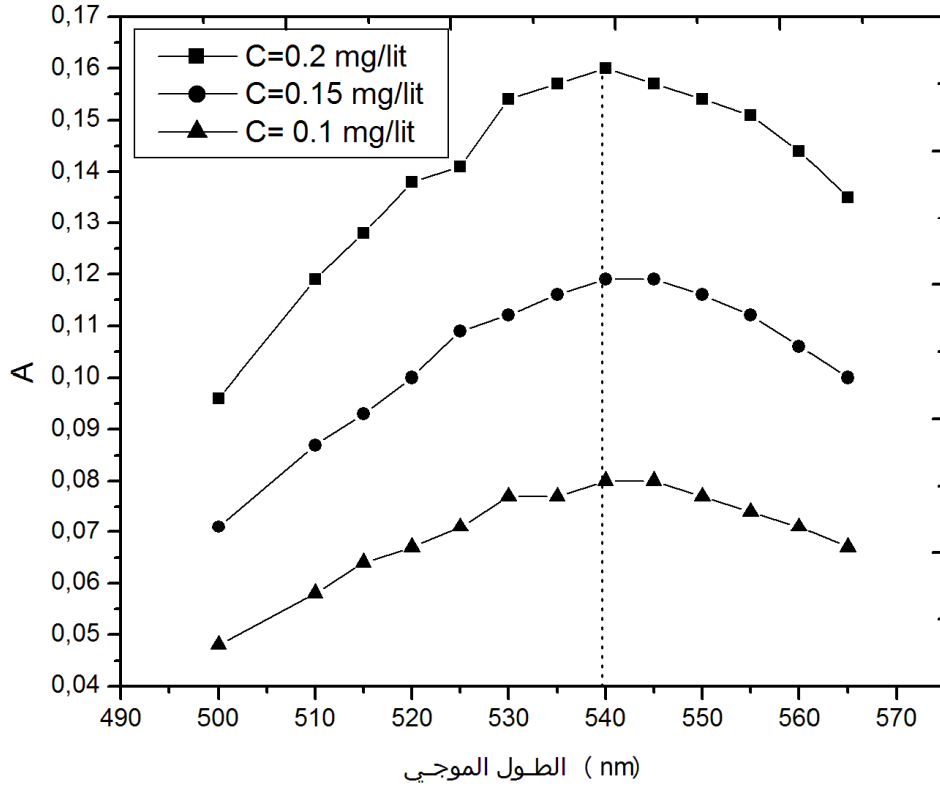
النتائج المخبرية مدونة في الجدولين رقم (27 .IV) و (28 .IV) و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (12 .IV).

#### ج - تأثير الحديد:

النتائج المخبرية مدونة في الجدولين رقم (25 .IV) و (26 .IV)، و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (12 .IV).

الجدول رقم (18 .V):: امتصاصية ثلاثة محاليل مختلفة التراكيز من المعقد:  
الكروم(VI) - ثنائي فينيل كربازيد بدلالة التغير في الطول الموجي.

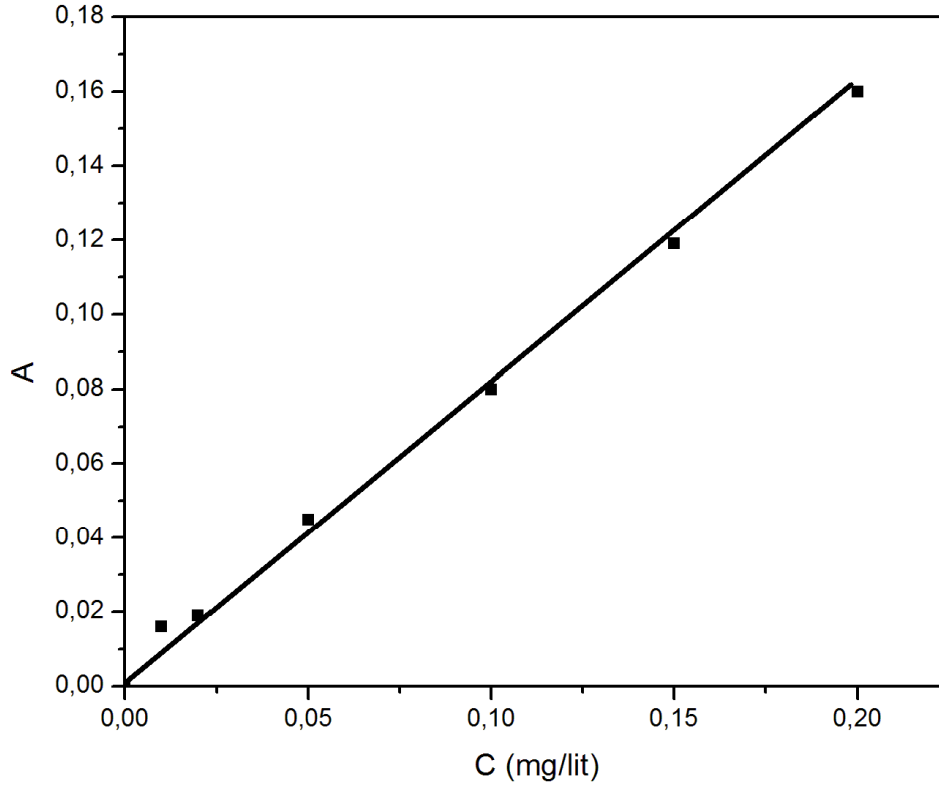
565	560	555	550	545	540	535	530	525	520	515	510	500	$\lambda(nm)$
0.14	0.15	0.15	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.15	0.14	0.14	0.12	0.09	0.2 (ملغ/لتر)
0	6	8	2	2	2	2	2	8	0	0	4	3	
0.10	0.12	0.12	0.14	0.14	0.14	0.12	0.12	0.12	0.10	0.10	0.09	0.07	0.15 (ملغ/لتر)
9	4	4	0	0	0	4	4	4	9	9	3	7	
0.07	0.07	0.07	0.07	0.09	0.09	0.09	0.09	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.1 (ملغ/لتر)
7	7	7	7	3	3	3	3	7	7	7	7	1	



الشكل رقم (11.V): طيف الامتصاص للمعدن الكروم(VI) - ثنائي فينيل كربازيد

الجدول رقم (19.V): امتصاصية محاليل مختلفة التراكيز من المعدن الكروم(VI) - ثنائي فينيل كربازيد عند:  $\lambda_{max} = 540nm$

رقم الحوجة	0	1	2	3	4	5	6
حجم المحلول الثانوي (ملغ/لتر) (مل)	0	0.5	1	2.5	5	7.5	10
ماء مقطر (مل)	50	49.5	49	47.5	45	42.5	40
D.Ph.C (مل)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
تركيز الكروم (ملغ/لتر) (مل)	0	0.01	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2
الامتصاصية	0.00	0.016	0.019	0.045	0.080	0.119	0.160



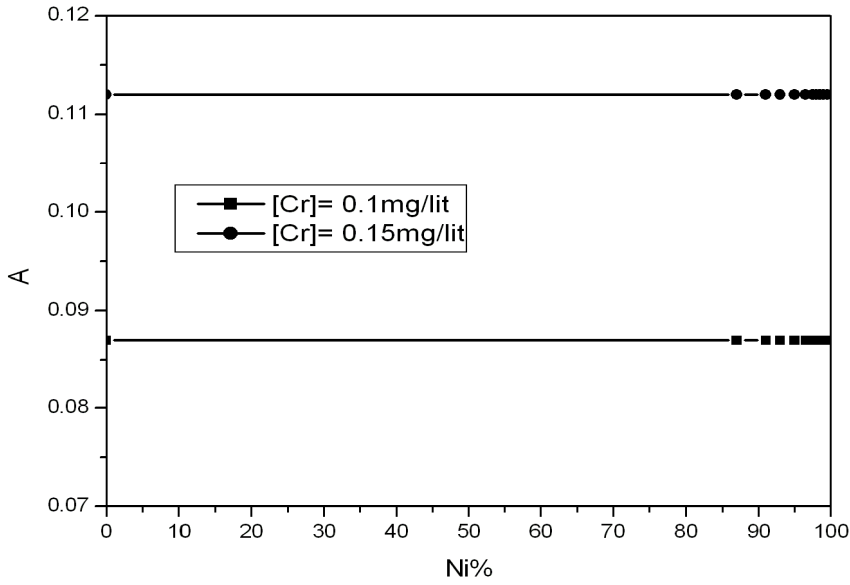
الشكل رقم (12.V): منحنى التعبير للمعدن الكروم(VI) - ثنائي فينيل كربازيد

الجدول رقم (20.V): تأثير النيكل على امتصاصية محلول المعدن:  
الكروم(VI) - ثنائي فينيل كربازيد

تركيز الكروم (ملغ/ل)	تركيز النيكل (ملغ/لتر)	نسبة النيكل (%)	الامتصاصية
0.1	0.00	0.00	0.087
0.1	1	91	0.087
0.1	2	95	0.087
0.1	3	96.5	0.087
0.1	4	97.5	0.087
0.1	6.5	98.5	0.087
0.1	10	99	0.087
0.1	20	99.5	0.087

الجدول رقم (21 . V): تأثير النيكل على امتصاصية محلول المعقد:  
الكروم(VI) - ثنائي فينيل كربازيد

0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	تركيز الكروم (ملغ/ل)
12	10	8	6	4	3	2	1	0.00	تركيز النيكل (ملغ/لتر)
99	98.5	98	97.5	96.5	95	93	87	0	نسبة النيكل (%)
0.112	0.112	0.112	0.112	0.112	0.112	0.112	0.112	0.112	الامتصاصية



الشكل رقم (13 . V): تأثير وجود أيونات النيكل على امتصاصية محاليل بتراكيز مختلفة من المعقد: الكروم(VI) - ثنائي فينيل كربازيد

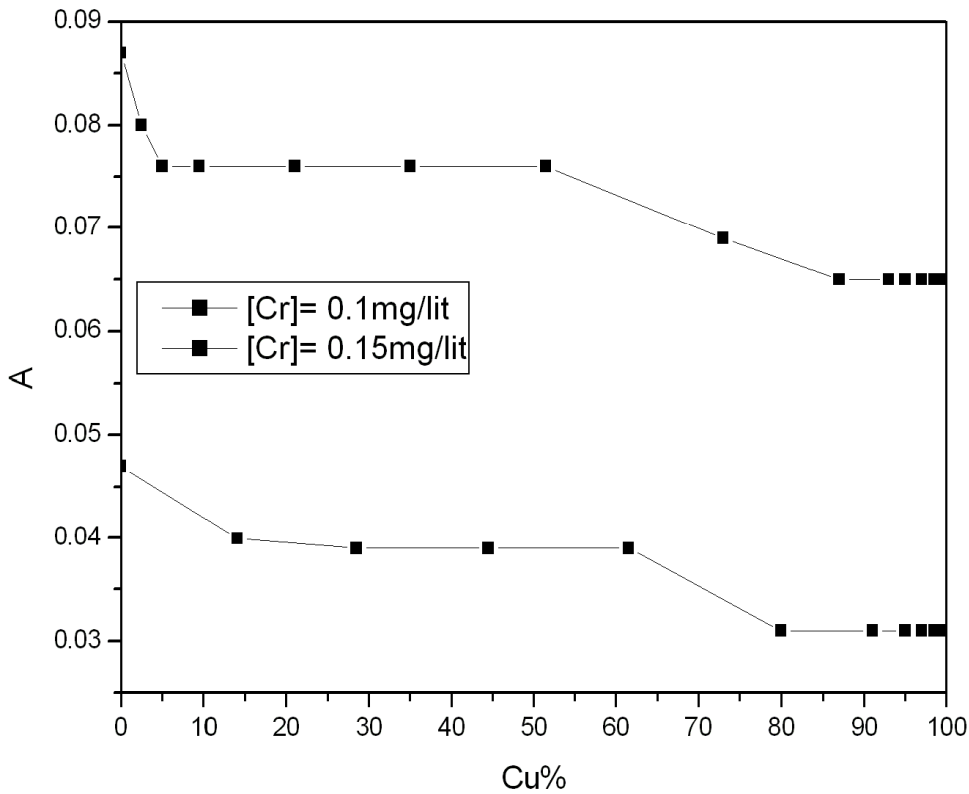
الجدول رقم (22 . V): تأثير النحاس على امتصاصية محلول المعقد:  
الكروم(VI) - ثنائي فينيل كربازيد

0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	الكروم (ملغ/لتر)
20	10	6.5	3	2	1	0.4	0.16	0.08	0.04	0.016	0.00	تركيز النحاس (ملغ/لتر)
99.5	99	98.5	97	95	91	80	61.5	44.5	28.5	14	0.00	نسبة النحاس (%)
0.031	0.031	0.031	0.031	0.031	0.031	0.031	0.039	0.039	0.039	0.040	0.047	الامتصاصية



الجدول رقم ( V . 23): تأثير النحاس على امتصاصية محلول المعقد:  
الكروم(VI) - ثنائي فينيل كربازيد

0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	الكروم تركيز (ملغ/لتر)
2	1	0.4	0.16	0.08	0.04	0.016	0.008	0.004	0.00	النحاس تركيز (ملغ/لتر)
93	87	73	51.5	35	21	9.5	5	2.5	0	نسبة النحاس (%)
0.065	0.065	0.069	0.076	0.076	0.076	0.076	0.076	0.080	0.087	الامتصاصية



الشكل رقم ( V . 14): تأثير وجود أيونات النحاس على امتصاصية محاليل بتراكيز مختلفة من المعقد: الكروم(VI) - ثنائي فينيل كربازيد.

الجدول رقم (24.V): تأثير الحديد على امتصاصية محلول المعقد:

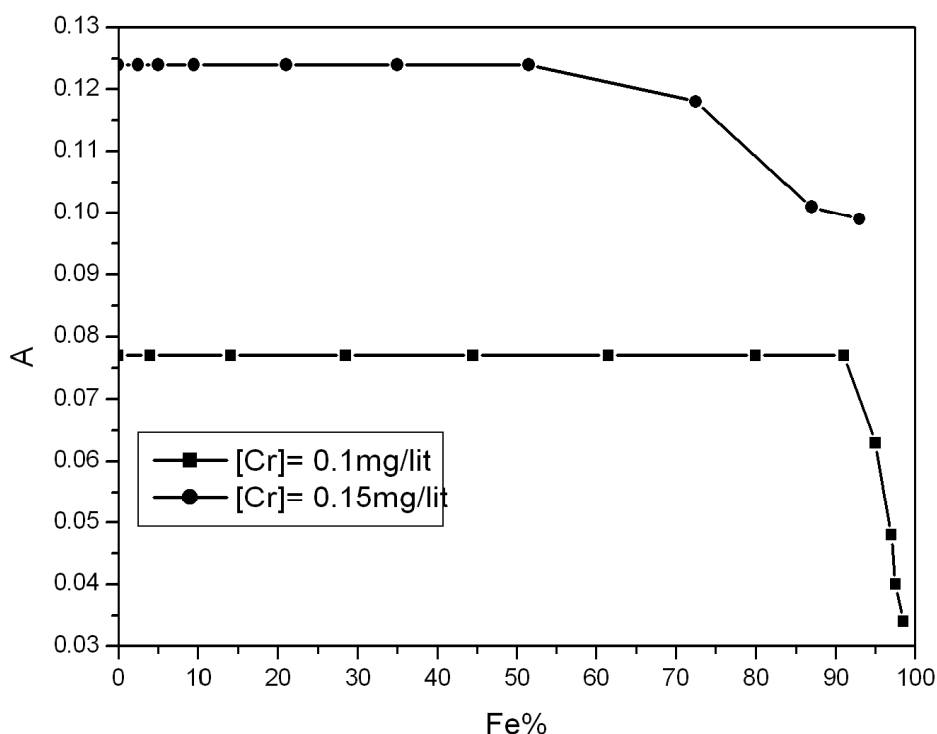
الكروم(VI) - ثنائي فينيل كربازيد

0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	الكروم تركيز (ملغ/لتر)
6.5	4	3	2	1	0.4	0.16	0.08	0.04	0.01	0.00	0.00	الحديد تركيز (ملغ/لتر)
98.5	97.5	97	95	91	80	61.5	44.5	28.5	14	4	0	نسبة الحديد (%)
0.040	0.048	0.063	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	الامتصاصية

الجدول رقم (25.V): تأثير الحديد على امتصاصية محلول لمعقد:

الكروم(VI) - ثنائي فينيل كربازيد

0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	الكروم تركيز (ملغ/لتر)	
2	1	0.4	0.16	0.08	0.04	0.016	0.008	0.004	0.004	0.00	الحديد تركيز (ملغ/لتر)	
93	87	72.5	51.5	35	21	9.5	5	2.5	0	0	نسبة الحديد (%)	
0.101	0.118	0.124	0.124	0.124	0.124	0.124	0.124	0.124	0.124	0.124	0.124	الامتصاصية



الشكل رقم (15.V): تأثير وجود أيونات الحديد على امتصاصية محاليل بتراكيز مختلفة من المعقد: الكروم(VI) - ثنائي فينيل كربازيد

### V.3.3 - المناقشة و النتيجة:

من النتائج المحصل عليها نلاحظ:

- 1 - النيكل لا يسبب أي إعاقة.
- 2 - الحديد يعيق المعايرة إذا كانت كميته أكبر من كمية النيكل (60%).
- 3 - النحاس يعيق المعايرة.

لتفادي هذه الإعاقات لابد من إجراء عملية فصل الكروم عن الحديد و النحاس، و هناك طريقتان للفصل:

- 1 - بالترسيب مثل أكسدة الكروم(III) إلى  $(CrO_4^{2-})$  في وسط قاعدي و في وجود عامل مؤكسد، ثم ترسيب الأيونات الأخرى.
- 2 - الإستخلاص بمذيب عضوي: يمكن استخلاص الكروم بكميات صغيرة في حدود نانوغرام من محلول حامض كلور الماء تركيزه (1-3 مول/لتر) بطريقة فصل ذات انتقائية عالية باستعمال بمثيل إيزوبوتيل كيتون (MiBK) (Methyl isobutyl ketone)، هذه الطريقة تفصل الكروم عن العديد من العناصر مثل: [13] (Ni, Mn, Fe, V)

### V.4 - النحاس:

توجد الكثير من الكواشف العضوية التي تعطي مع أيون النحاس معقدات ثابتة و ملونة، و من بين هذه الكواشف ذات الإنتقائية الجيدة بالنسبة للنحاس(II) نجد: ثنائي تيزون (dithizone)، ثنائي تيوكربمات (dithiocarbamate) و الكيبرزون (cuprizone)، و بالنسبة للنحاس(I) نجد: الكاشف كيبروان (cuproine)، بالإضافة لكواشف أخرى مثل أوكساليل ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد (oxalyldihydrazide-acitaldehyde) ذو الحساسية العالية و حدود الكشف 6 مغ/لتر.

طريقة أوكساليل ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد:  
النحاس(II) يعطي مع هذا الكاشف في وسط pH=9.3 معقد ملون باللون البنفسجي [29].

### V.4.1 - تعيين $\lambda_{max}$ و منحنى التعيير:

#### أ - الكواشف المستعملة:

- النشادر المركز (d=0.925)
- حامض الستريك 50 % .
- محلول أسيت ألدهيد 40 % (درجة تبخره 21 م°)
- محلول أوكساليل ثنائي هيدرازيد 25 % .

- محلول قياسي من النحاس 1 غ/لتر:  
نذيب 1 غ من مسحوق النحاس النقي في 1000 مل ماء مقطر باستعمال حامض النتريك المركز.

- محلول قياسي ثانوي من النحاس: 10 ملغ/لتر.  
تحضير أوكساليث ثنائي هيدرازيد:  
أ) أوكسالات (حمضات) الإثيل : 146 غ.  
كحول 95° : 730 مل.  
ب) هيدرات الهيدرازيد 50 % : 128 غ.  
كحول 95° : 320 مل.

يمزج المحلولين أ و ب في دورق واحد سعته 2 لتر نخلط ونتركه يبرد لمدة ثلاث ساعات ثم نرشحه ونجففه و تعاد بلورته في الماء على الساخن مرتين، نرشح و نجفف عند 110° م لمدة ساعتين.

#### ب - تحضير محاليل المعايرة:

في ست حوجلات سعتها 50 مل مرقمة من 0 إلى 5 ندخل المحاليل التالية:  
- المحلول الثانوي القياسي (10 ملغ/لتر) 0، 1، 2، 3، 4، 5 مل على التوالي.  
- نضيف لكل حوجلة 20 مل ماء مقطر، 1.25 مل من محلول حامض الستريك، 4 مل من النشادر المركز، 5 مل من محلول أسيت ألدهيد 40 % و 5 مل أوكساليث ثنائي هيدرازيد 25 % .  
- نكمل الحجم إلى 50 مل بالماء المقطر نمزجها جيدا ثم نتركها لمدة 15 دقيقة قبل قياس امتصاصيتها.

#### ج - تعيين $\lambda_{max}$

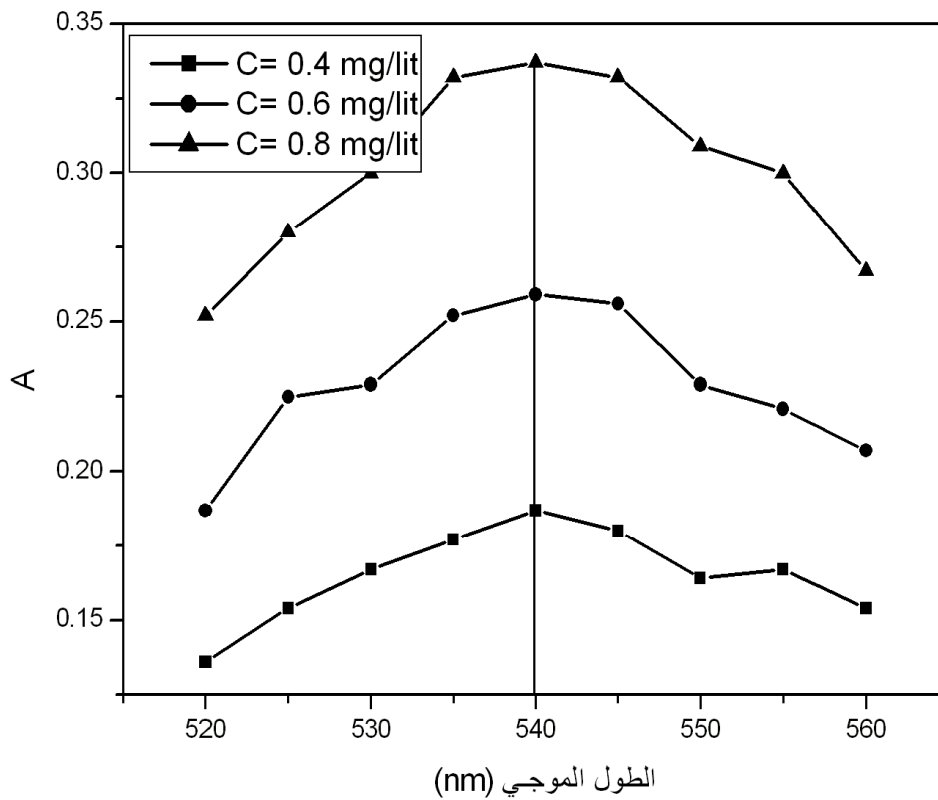
نأخذ ثلاثة محاليل مختلفة التراكيز (0.4, 0.6, 0.8 ملغ/لتر) من محاليل المعايرة المحضرة ونقيس امتصاصيتها بدلالة التغير في الطول الموجي ونقيم الجدول رقم (26.V) و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (16.V).

#### د - المنحنى البياني العياري:

نقيس امتصاصية المحاليل العيارية السابقة عند  $\lambda_{max} = 540\text{nm}$  و نسجل القيم في الجدول رقم (27.V) و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (17.V).

الجدول رقم (26.V): امتصاصية ثلاثة محاليل مختلفة التراكيز من المعقد:  
النحاس(II) - أوكساليل ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد بدلالة التغير في الطول الموجي

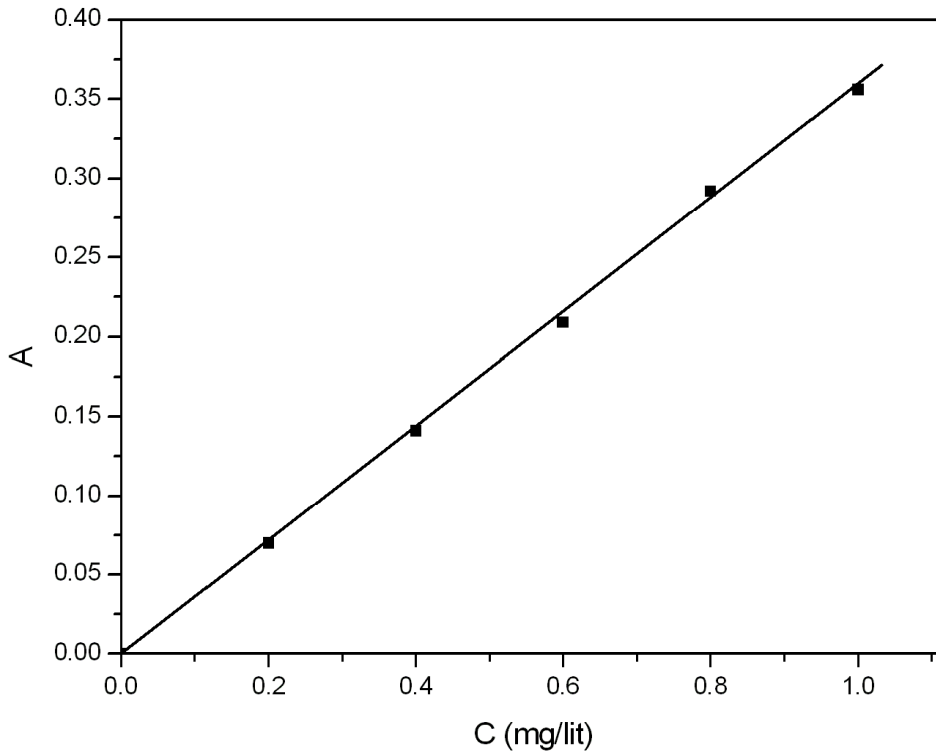
560	555	550	545	540	535	530	525	520	$\lambda$ (nm)
0.154	0.167	0.164	0.180	0.187	0.177	0.167	0.154	0.136	0.4 (ملغ/لتر)
0.207	0.221	0.229	0.256	0.259	0.252	0.229	0.225	0.187	0.6 (ملغ/لتر)
0.267	0.300	0.309	0.332	0.337	0.332	0.300	0.280	0.252	0.8 (ملغ/لتر)



الشكل رقم (16.V): طيف الامتصاص للمعقد النحاس(II) - أوكساليل ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد

الجدول رقم (27.V): امتصاصية محاليل مختلفة التراكيز من المعقد:  
النحاس(II) - أوكساليل ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد عند  $\lambda_{max} = 540nm$

5	4	3	2	1	0	رقم الحوجة
5	4	3	2	1	0	محلول النحاس (10ملغ/لتر) (مل)
20	20	20	20	20	20	ماء مقطر (مل)
1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	حمض الستريك (مل)
4	4	4	4	4	4	الأمونياك المركز (مل)
5	5	5	5	5	5	اسيت ألدهيد (مل)
5	5	5	5	5	5	أوكساليل ثنائي هيدرازيد (مل)
50	50	50	50	50	50	نكمل الحجم إلى 50 مل بالماء المقطر
1	0.8	0.6	0.4	0.2	0.00	كمية النحاس الموافقة (ملغ/لتر)
0.356	0.292	0.209	0.141	0.070	0.000	الامتصاصية



الشكل رقم (17.V): منحنى التعبير للمعقد النحاس(II) - أوكساليل ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد

2.4.V - دراسة تأثير الكاتيونات الأخرى على معايرة النحاس:

قمنا بتحضير سلسلة من المحاليل ذات تراكيز ثابتة من المعقد النحاس (II) - أوكسالييل ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد و أضفنا إليها كميات مختلفة من الأيون ( المتداخل)، ثم قسنا امتصاصيتها عند الطول الموجي  $\lambda_{max} = 540nm$  و ذلك بالنسبة لكاتيونات المعادن التالية: ( Ni, Fe, Cr ).

#### أ - تأثير النيكل:

النتائج المخبرية مدونة في الجداول رقم (28 .V) و (29 .V) و (30 .V) و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (18 .V).

#### ب - تأثير الحديد:

النتائج المخبرية مدونة في الجداول رقم (31 .V) و (32 .V) و (33 .V) و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (19 .V).

#### ج - تأثير الكروم:

النتائج المخبرية مدونة في الجداول رقم (34 .V) و (35 .V) و (36 .V) و ممثلة بيانيا في الشكل رقم (20 .V).

الجدول رقم (28 .V): تأثير النيكل على امتصاصية محلول المعقد:  
النحاس (II) - أوكسالييل ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد

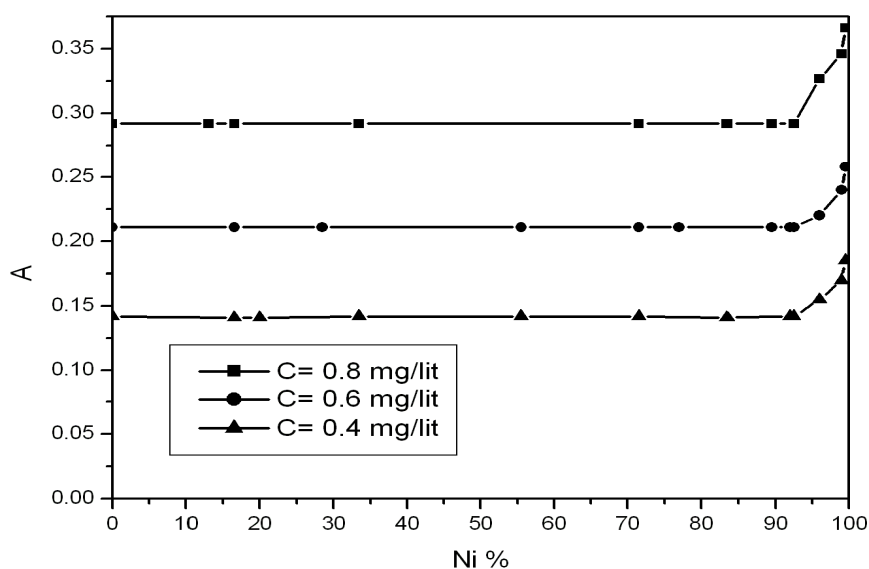
تركيز النيكل (ملغ/لتر)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	النحاس (ملغ/لتر)
0.00	0.12	0.16	0.4	2	4	6.8	10	19.2	79.2	159.2	0.8	تركيز النيكل (ملغ/لتر)
0.00	13	16.5	33.5	71.5	83.5	89.5	92.5	96	99	99.5	0.8	نسبة نيكل ( )
0.292	0.292	0.292	0.292	0.292	0.292	0.292	0.292	0.292	0.327	0.346	0.366	الامتصاصية

الجدول رقم (29.V): تأثير النيكل على امتصاصية محلول المعقد:  
النحاس(II) - أوكساليل ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد

0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	النحاس
												تركيز (ملغ/لتر)
120	60	14.5	7.5	7	5	2	1.5	0.75	0.24	0.12	0.00	النيكل
												تركيز (ملغ/لتر)
99.5	99	96	92.5	92	89.5	77	71.5	55.5	28.5	16.5	0	نسبة النيكل (%)
0.258	0.24	0.22	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	الامتصاصية

الجدول رقم (30.V): تأثير النيكل على امتصاصية محلول المعقد:  
النحاس(II) - أوكساليل ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد

0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	النحاس
												تركيز (ملغ/لتر)
79.6	39.6	9.6	5	4.6	2	1	0.5	0.2	0.12	0.08	0.00	النيكل
												تركيز (ملغ/لتر)
99.5	99	96	92.5	92	83.5	71.5	55.5	33.5	20	16.5	0.00	نسبة النيكل (%)
0.185	0.17	0.155	0.142	0.142	0.141	0.142	0.142	0.142	0.141	0.141	0.142	الامتصاصية



الشكل رقم (18.V): تأثير وجود أيونات النيكل على امتصاصية محاليل بتركيزات مختلفة من المعقد:

النحاس(II) - أوكساليل ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد



الجدول رقم (31.V): تأثير الحديد على إمتصاصية محلول المعقد:  
النحاس(II) - أوكساليك ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد

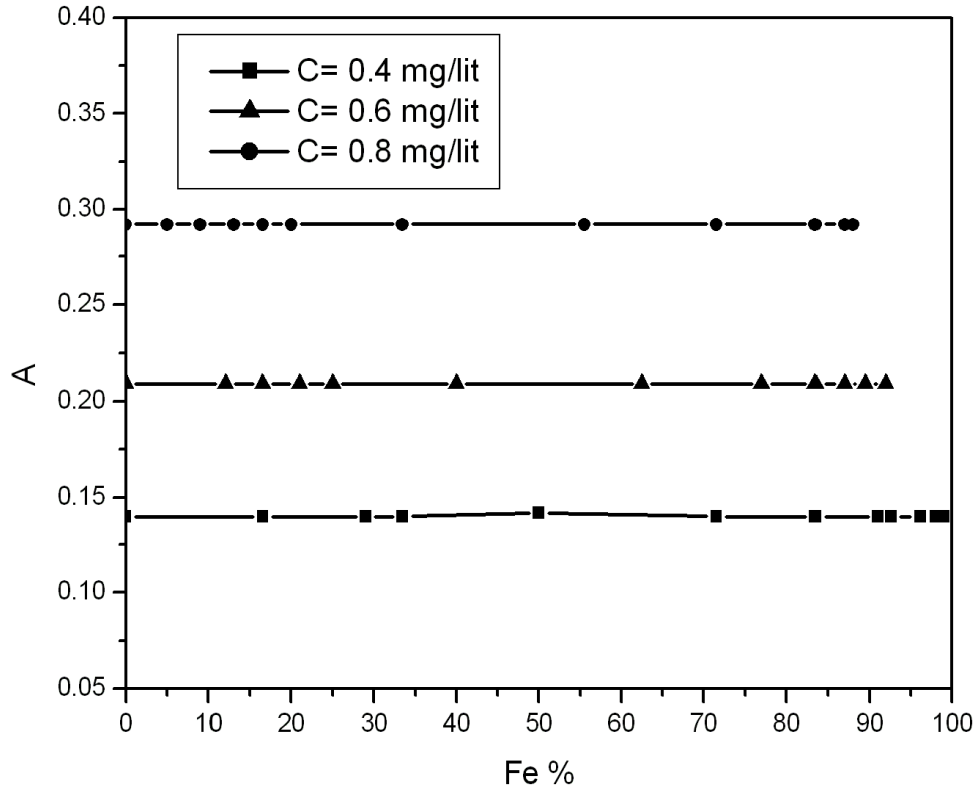
0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	تركيز النحاس (ملغ/لتر)
6	5.35	4	2	1	0.4	0.2	0.16	0.12	0.08	0.04	0.00	تركيز الحديد (ملغ/لتر)
88	87	83.5	71.5	55.5	33.5	20	16.5	13	9	5	0	نسبة الحديد (%)
0.292	0.292	0.292	0.292	0.292	0.292	0.292	0.292	0.292	0.292	0.292	0.292	الامتصاصية

الجدول رقم (32.V): تأثير الحديد على امتصاصية محلول المعقد:  
النحاس(II) - أوكساليك ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد

0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	تركيز النحاس (ملغ/لتر)
7	5	4	3	2	1	0.4	0.2	0.16	0.12	0.08	0.00	تركيز الحديد (ملغ/لتر)
92	89.5	87	83.5	77	62.5	40	25	21	16.5	12	0	نسبة الحديد (%)
0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	الامتصاصية

الجدول رقم (33.V): تأثير الحديد على امتصاصية محلول المعقد:  
النحاس(II) - أوكساليك ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد

0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	تركيز النحاس (ملغ/لتر)
42	20	10	5	4	2	1	0.4	0.2	0.16	0.08	0.00	تركيز الحديد (ملغ/لتر)
99.0	98.0	96.1	92.6	91	83.5	71.5	50	33.5	29	16.5	0	نسبة الحديد (%)
0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	الامتصاصية



الشكل رقم (19.V): تأثير وجود أيونات الحديد على امتصاصية محاليل بتراكيز مختلفة من المعقد: النحاس(II) - أوكساليل ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد

الجدول رقم (34.V): تأثير الكروم على امتصاصية محلول المعقد: النحاس(II) - أوكساليل ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد

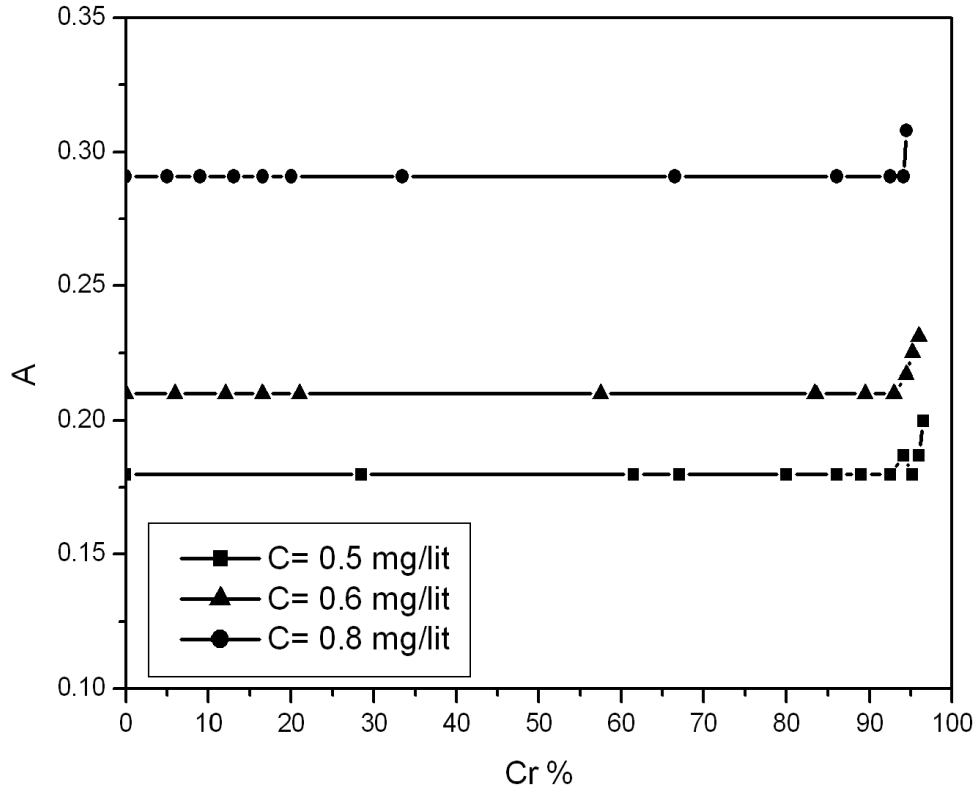
0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	النحاس تركيز (ملغ/لتر)
14	12	10	5	1.6	0.4	0.2	0.16	0.12	0.08	0.04	0.00	الكروم تركيز (ملغ/لتر)	
94.5	94.1	92.5	86	66.5	33.5	20	16.5	13	9	5	0	نسبة الكروم (%)	
0.308	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	الامتصاصية

الجدول رقم (35 . V): تأثير الكروم على امتصاصية محلول المعقد:  
النحاس(II) - أوكساليك ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد

0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	تركيز النحاس (ملغ/لتر)
14	12	10	8	5	1	0.8	0.16	0.12	0.08	0.04	0.00	تركيز الكروم (ملغ/لتر)
96	95.2	94.5	93	89.5	83.5	57.5	21	16.5	12	6	0	نسبة الكروم (%)
0.231	0.225	0.217	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	الامتصاصية

الجدول رقم (36 . V): تأثير الكروم على امتصاصية محلول المعقد:  
النحاس(II) - أوكساليك ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد

0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	تركيز النحاس (ملغ/لتر)
14	12	10	8	6	4	3	2	1	0.8	0.2	0.00	تركيز الكروم (ملغ/لتر)
96.5	96	95.2	94.1	92.5	89	86	80	67	61.5	28.5	0.00	نسبة الكروم (%)
0.200	0.187	0.180	0.187	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180	الامتصاصية



الشكل رقم (20.V): تأثير وجود أيونات الكروم على امتصاصية محاليل بتراكيز مختلفة من المعقد: النحاس(II) - أوكساليل ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد

### 3.4.V - المناقشة و النتيجة:

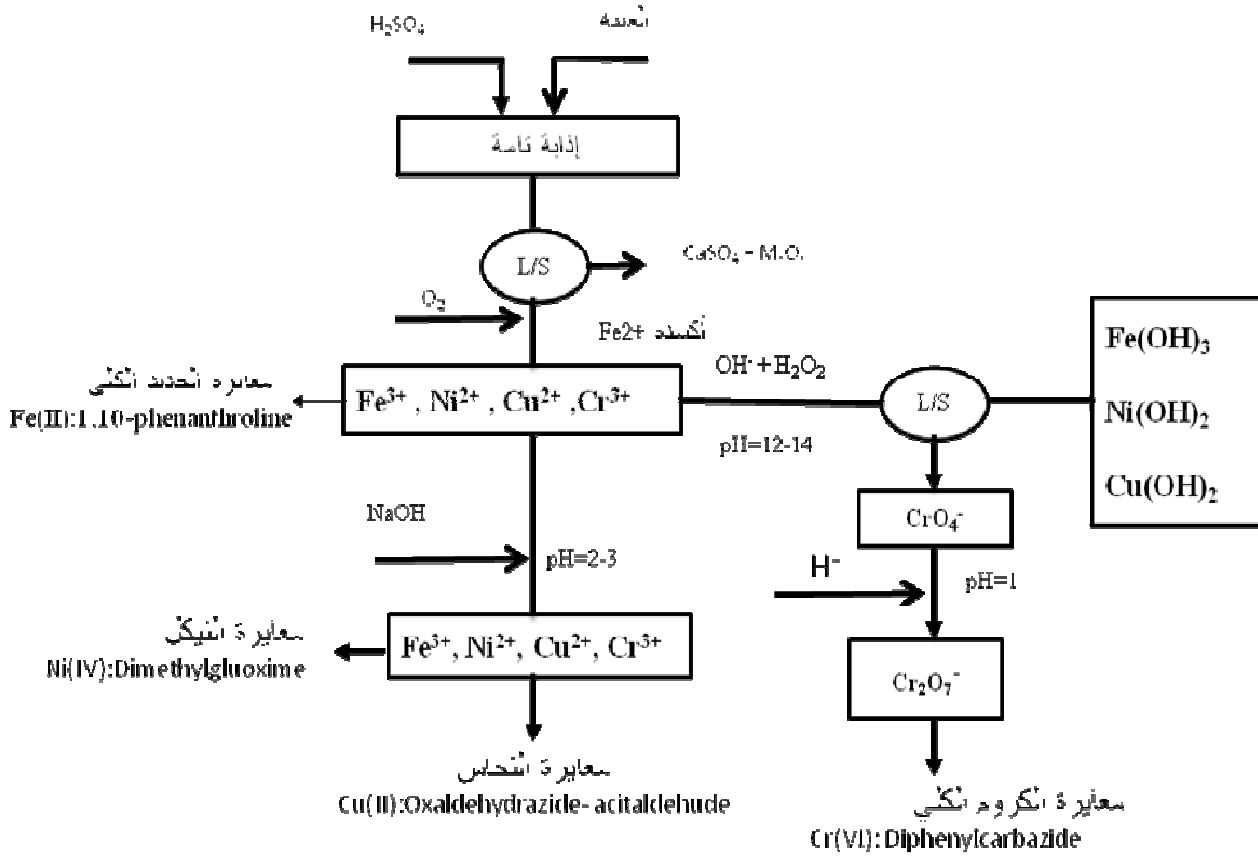
من النتائج المحصل عليها نلاحظ:

- 1 - النيكل يعيق المعايرة إذا كانت كميته أكبر من ربع كمية النحاس (96%).
- 2 - الكروم يعيق المعايرة إذا كانت كميته أكبر من نصف كمية النحاس (94.5%).
- 3 - الحديد لا يعيق المعايرة.

## 5.V - المناقشة و النتيجة العامتين:

حسب نتائج دراسة مختلف الإعاقات، يتضح جليا بأنه بعد التذويب الحامضي لجميع المكونات المعدنية للنفايات يمكن البدء بمعايرة الحديد باستعمال الكاشف 1 ، 10 - فينانترولين نظرا لأنه في هذه المعايرة لا توجد أي إعاقة من العناصر المعدنية الأخرى ما عدا إذا كانت كمية النحاس أكبر من كمية الحديد بأكثر من 19 مرة، ففي هذه الحالة يفصل معقد النحاس (I) 1، 10 - فينانترولين عن الحديد(II) بواسطة استخلاصه بنظامي الأكتانول أما أيونات النحاس(II) فتحجب بواسطة حامض التيوغليكوليك (Thioglycolique)، و باستعمال الكاشف ثنائي ميثيل جليوكسيم (D. M. G.) يستخلص النيكل بالكلوروفورم في وسط نشادري أو قاعدي (pH=9) ثم يستنصل النيكل من الطور العضوي بحامض كلور الماء (HCl) ليعاير بالكاشف (D. M. G.)، أما الطور المائي فتجرى له عملية الترسيب في وسط قاعدي ( pH=12-13 ) و في وجود عامل مؤكسد ( $K_2S_2O_8$ ,  $H_2O_2$ ) لاستخلاص الكروم على شكل كرومات ( $CrO_4^{2-}$ ) و الذي يعاير باستعمال الكاشف ثنائي فينيل كربازيد، أما الراسب و المتكون من هيدروكسي الحديد(III) و النحاس(II) يذوب منه النحاس كليا و يعاير بالكاشف أوكساليل ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد.

حسب هذه النتائج نقتراح طريقة لتعيين كمية العناصر المعدنية في النفايات الصلبة للصناعات الطلائية (Fe, Ni, Cu, Cr) و التي هي موضحة بمخطط كما هو مبين في الشكل رقم (IV.15).



الشكل رقم (21.V): مخطط توضيحي للطريقة المقترحة لتحليل عينة الرواسب الهيدروكسيدية

- \*- حسب المنحنيات الذوبانية  $S=f(pH)$  للكاتيونات المذكورة فإنه عند  $pH=2-3$  تكون نسبة الحديد(III) و الكروم(III) إلى النيكل أقل بكثير من 50% لذلك يمكن معايرة النيكل مباشرة بدون أي إعاقة.
- \*- إن نسبة الكروم(III) إلى النحاس هي في كل الأحوال أقل بكثير من 93.5% لذلك يمكن معايرة النحاس بدون أي إعاقة.

## 6.V - تطبيق الطريقة المقترحة على مختلف الهيدروكسيدات:

### 1.6.V تحضير الهيدروكسيدات:

#### 1 - تحضير كل هيدروكسيد لوحده:

تم تحضير الهيدروكسيدات التالية:  $\text{Ni(OH)}_2$ ،  $\text{Cu(OH)}_2$ ،  $\text{Fe(OH)}_3$ ،  $\text{Cr(OH)}_3$  انطلاقا من محاليل أملاحهم:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Cr(NO}_3)_3$  على التوالي، بتركيز 50 - 60 غ/لتر لكل منهم، وذلك بواسطة إضافة هيدروكسيد الصوديوم ( $\text{NaOH 2N}$ ) مع التحريك إلى أن يتم الترسيب الكلي، ثم ترشح المحاليل و تغسل الرواسب بالماء المقطر، و بعدها تجفف عند  $120^\circ\text{C}$  و تخزن في قارورات مغلقة. \*  $\text{Cu(OH)}_2$  يتحول بسرعة إلى  $\text{CuO}$  أسود اللون.

#### 2 - تحضير مزيج من الهيدروكسيدات:

##### أ - مزيج ثنائي $\text{Ni(OH)}_2\text{Cu(OH)}_2$ :

انطلاقا من محلول لملحيهما  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ثم الترسيب بنفس الطريقة السابقة.

##### ب - مزيج ثلاثي $\text{Fe(OH)}_3\text{Ni(OH)}_2\text{Cu(OH)}_2$ :

انطلاقا من محلول لأملاحهم ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ثم الترسيب بنفس الطريقة السابقة.

ملاحظة: تم مزج الأملاح في (أ) و (ب) تقريبا بنفس النسب المئوية الموجودة في الرواسب الصلبة الصناعية.

#### 3 - تحضير العينات الصناعية:

تم أخذ عدة عينات مختلفة، و تم تجفيفها عند  $120^\circ\text{C}$  م ثم طحنت جيدا بنفس الكيفية التي تمت مع الهيدروكسيدات المحضرة مخبريا.

## 2.6.V - تعيين كمية المعادن في مختلف العينات الهيدروكسيدية:

تم تعيين كمية المعادن في مختلف العينات بالطريقة الطيفية الضوئية بتطبيق الطريقة المقترحة الموضحة بمخطط توضيحي في الشكل رقم (21.V). في ذلك بعد التذويب الكلي في وسط حامضي و كانت النتائج كما هي مدونة في الجدول رقم (37.V).

الجدول رقم (37.V): التركيب الكلي للعينات الهيدروكسيدية.				
(%) Cr(T)	(%) Fe(T)	(%) Cu	(%) Ni	العينة الهيدروكسيدية/ المعدن
			41.85	Ni(OH) <sub>2</sub>
		61		CuO
	55.01			Fe(OH) <sub>3</sub>
54.79				Cr(OH) <sub>3</sub>
		11.3	35.2	Ni(OH) <sub>2</sub> Cu(OH) <sub>2</sub>
	8.6	5.22	13.10	Fe(OH) <sub>2</sub> Ni(OH) <sub>2</sub> Cu(OH) <sub>2</sub>
0.072	7.04	4.02	14.01	عينة من النفايات الصناعية رقم(1)
0.009	2.49	3.3	12.56	عينة من النفايات الصناعية رقم(2)
0.0038	5.21	2.3	8.25	عينة من النفايات الصناعية رقم(3)
0.0073	9.50	1.325	11.43	عينة من النفايات الصناعية رقم(4)

## 7.V - خلاصة:

إن التعيين الكمي المعدني لهذه النفايات، و المتكونة من مزيج من الهيدروكسيدات المعدنية بالإضافة إلى أملاح قاعدية و أملاح مدمصة يمكن تحقيقه، فالطريقة الطيفية الضوئية هي طريقة جد ملائمة و بسيطة و غير مكلفة و تتوفر فيها الدقة و الحساسية المطلوبتان، شريطة إتباع مخطط مدروس تفاديا لكل الإعاقات ممكنة الحدوث في معايرة أي عنصر من العناصر المعدنية الموجودة.



خلاصة عامة

إن أسلوب معالجة المياه الصرفة للصناعات الطلائية و التي تحتوي على السيانير و المعادن الثقيلة مثل النحاس و النيكل بتركيز معتبرة، يتضمن إتلاف السيانير و الكروم سداسي التكافؤ ثم التعديل و الترسيب لإزالة المعادن الثقيلة على شكل هيدروكسيدات شحيحة الذوبان.

هذه النفايات يتعامل معها بطريقتين:

1 - إما التخزين بطرق مختلفة خاصة بدفنها في الأرض لغرض حماية البيئة من تأثيراتها، فتصريف هذه الرواسب بدفنها ينجم عنه تلوث بيئي نتيجة لتسرب أيونات المعادن الثقيلة إلى المياه السطحية و الجوفية.

2 - معالجتها بطرق مختلفة خاصة بالتدوير لغرض استرجاع ما تحتويه من معادن ثمينة مثل النيكل، النحاس و الكروم.

لتخزين هذه النفايات أو معالجتها يتحتم علينا معرفة كمية المعادن التي تحتويها قبل التخزين و قبل وبعد أي معالجة.

يمكن تحقيق تعيين كمية المعادن الموجودة في هذه النفايات بالطريقة الطيفية الضوئية فهي طريقة جد ملائمة و بسيطة و غير مكلفة و تتوفر فيها الدقة و الحساسية المطلوبتان لتحديد كمية العناصر المعدنية، شريطة إتباع مخطط مدروس لكي نتجنب كل الإعاقات ممكنة الحدوث.

تحتوي النفايات الصلبة لمصنع العلما (E. N. A. M. C) على كميات معتبرة من المعادن الثمينة (8 - 14 % Ni، 1.5 - 4 % Cu، 2.5 - 10 % Fe، 0.003 - 0.07 % Cr).

## المراجع:

- [1]- The Canning handbook on electroplating , Published by W. canning limited Gt .Hampton St ., Birmingham B18 6AS, 22<sup>nd</sup> edition ; pp1001; (1978).
- [2]- WEINER ROBERT; "Epuration Des Eaux Résiduares Dans La Transformation Et la Galvanisation Des Métaux"; Editions EYROLLES; pp.439; (1975).
- [3]-MEINCK F; STOOFF H.; KOHLSCHUTTER H. "Les Eaux Résiduares Industrielles" 2<sup>ème</sup> Edition; (MASSON); pp.833; (1977).
- [4]- COPYRIGHT By DEGREMONT ; "Mémento Technique De L'eau"; 8<sup>ème</sup> Edition; pp.1201; (1978).
- [5]- FRESENIUS W.; SCHNEIDER W.; "Technologie Des Eaux Résiduares, Production Collecte, Traitement, Et Analyse Des Eaux Résiduares"; Springer-Verlag France Paris; pp.1110; (1990).
- [6]- ترجمة عبد المطلب جابر سليمان ; الطبعة الثانية: "الكيمياء التحليلية" ; كلايد و. فرانك; دونالد ج. بيترزيك  
سوسع; الطبعة الأولى; مجمع اللغة العربية الأردني; 747ص; (1984).
- [7]- ALEXEEV V.; "Analyse quantitative"; 3<sup>ème</sup> Edition Revue (Edition MiR. Moscou); pp.590; (1980).
- [8]- CHARLOT GASTON; "Les Réactions Chimiques En Solution Aqueuse Et Caractérisation Des Ions"; 7<sup>°</sup> Edition -MASSON; (1983).
- [9]- PROCKO ANDREW ;" The Investigation Of The Chemical And Physical Mechanisms Of Electroplating Sludge Aging" U.S. Army Toxic And Hazardous Materials Agency, Aberdeen Proving Ground, MD, Report N°. DRXTH-TE-CR-83241 Sept.(1983).
- [10]- KENNETH R. COULTER ;" Report On The Results Of The AES/EPA Sludge characterization Project"; Third Conference On Advanced Pollution Control For The Metal Finishing Industry; pp 51-55; (1983).
- [11]- ANIL, MEHTA ;" Routes To Metals Recovery From Metal Finishing Sludges " Third Conference On Advanced Pollution Control For The Metal Finishing Industry; pp 76-79; (1983).
- [12]- ROUSSEAU, J.M.; CRAIG , Jr .A.B.; "Stabilisation Of Heavy Metal Wastes By The Soliroc Process"; Third Conference On Advanced Pollution Control For The Metal Finishing Industry; pp 70-75; (1983).



[13]- ROBERT B. POJASEK Ph.D.; "Making Hazardous Wastes Nonhazardous"; Third Conference On Advanced Pollution Control For The Metal Finishing Industry; pp 63-64; (1983).

[14]- RICHARD W. CRAIN; "Solids Removal And Concentration"; Third Conference On Advanced Pollution Control For The Metal Finishing Industry; pp 56-62; (1983).

[15]- FRANCISZEK TUZNIK and MAREK KIESZKOWSKI "Preliminary Studies On Complete Neutralization And Utilization Of Sludge From Plating Effluent Treatment Processes" ; Electroplating And Metal Finishing; VOL.25; Part 7; pp.10-11, 13-17 (1972).

[16]- JOHN D. MAHONEY And ELAINE A. DWYER; "Radiochemical Studies Of the Leaching Of Metal Ions From Sludge Bearing Concrete" Third Conference On Advanced Pollution Control For The Metal Finishing Industry; pp 65-69; (1983).

[17]- BROOKS CLUDE S. "Metal Recovery From Industrial Wastes"; Journal Of Metals; pp.50-57; (1986).

[18]- SHAMSUDDIN M.; "Metal Recovery From Scrap And Waste"; Journal Of Metals; pp.24-31; (1986).

[19]- DAHNKE D.R., TWIDWELL L.G., ARTHUR B.W., NORDWICK S.M.; "Selective Recovery Of Metal Values From Electroplating Sludges By Phosphate Process" Annu. Tech.; Conf. Proc. Am Electroplat .SOC. 1986, 73<sup>rd</sup> (sess. c ) paper c-3; pp.20 pgs; (1986).

[20]- HEPWORTH M.T. And BECKSTEAD; "Chromium Recovery From Electroplating Sludage"; Plating And Surface Finishing; pp.50-52; (1989).

[21]- BROOKS CLUDE S. "Nickel Metal Recovery From Metal Finishing Industry Wastes". Proc. Ind. Waste Conf.42<sup>nd</sup> ; pp.847-852; (1988).

[22]- PHULE P.P., DIXIT S.; and MALLIKARJUNAN R.;" The Recovery Of Principal Metal Values From Metal Finishing Hydroxide Sludge " ; Indian J. Technol. pp 462-464 (1985).

[23] : JAMES W. MOORE ; «Inorganic Contaminants of Surface Water, Research and Monitoring Priorities. », Springer – Verlag, New Yok.1991.

[24]- أحمد الصفار; "الطرق الآلية في التحليل الكيميائي"; ديوان المطبوعات الجامعية (الجزائر) (1991/11)

[25]- VOGEL'S ; "Textbook Of Quantitative Inorganic Analysis"; Fourth Edition (1985).

[26]-UNZGGM ,MARCZENKO ;"Spectrophotometric Determination Of Elements" ; Lelles Horwood:Chichester,UK. (1986).

[27] الدكتور عبد المنعم محمد السيد; " التحليل الطيفي للانظمة الكيميائية والبيوكيميائية "

"spectroscopic analysis for chemical and biochemical system"

[28]- ";D ,ONHUTCHIS ;G.JEFFERY P Chemical Methods Of Rock Analysis "3<sup>rd</sup> Edition; Pergamon Series In Analytical Chemistry, Volume 4; (1983).

[29]- RODIER .J. "L'analyse De L'eau Eaux Naturelles, Eaux Résiduaires, Eau De Mer" Sixième Edition; (1978).