

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:

دراسة طرق معالجة المياه المستعملة لصناعة الطلاء الكهروكيميائي للمعادن
مصنع أجهزة القياس و المراقبة (E. N. A. M. C)

من طرف: صاوي شعيب

أمام لجنة المناقشة:

السيد : عبد الكريم هوام	أستاذ بجامعة قسنطينة	رئيسا
السيد: رمضان صالح	أستاذ محاضر بجامعة قسنطينة	مقرا
السيد: شعبان مواتس	أستاذ محاضر بجامعة قسنطينة	ممتحنا
السيد : عبد العالي فيالة	أستاذ محاضر بجامعة قسنطينة	ممتحنا

بتاريخ: .. — .. — 2009

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

إهداء

أهدي ثمرة هذا العمل إلى:

الذين وصى الله بهما إحسانا
إلى والدي الكريمين

إلى الذين تشدد بهم الأزر
إلى إخواني و أخواتي الأوفياء

إلى كل مرابط يتطلع لفجر يحو ظلمة ليل طال أمده إلى كل من أشهر سلاح علمه لينقذ أمته
من ربة جهلها

تَشْكُرَات

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 محييا تفانيه في العمل وتوجيهاته القيمة.

كما أتوجه بتشكراي الخالصة إلى الأستاذ عبد الكريم هوّام على تفضله بقبول رئاسة لجنة مناقشة هذه الرسالة وليجد في هذا المقام كل التقدير والاحترام.

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

أقدم عميق احترامي إلى الدكتور عبد العالي فيالة من جامعة قسنطينة على قبوله المشاركة في لجنة مناقشة هذه الرسالة وله مني فائق التقدير والاحترام.

كما أتقدم بشكري إلى المخبري علي زغمار على المساعدات التي قدمها لي خاصة تزويدنا بالمركبات الكيميائية .

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

الفهرس

1	مقدمة
3	الفصل الأول مكونات وخواص مياه الصرف لصناعة الطلاء الكهروكيميائي
4	I- مكونات وخواص مياه الصرف لصناعة الطلاء الكهروكيميائي
4	I. 1- مقدمة
4	صناعة معالجة السطوح
4	I. 2- أساليب معالجة السطوح
7	I. 3-1- تهيئة حالة السطح المعدني
7	I. 3. 1- إزالة المواد الدسمة بمحل عضوي
7	I. 3. 2- إزالة المواد الدسمة كيميائيا
7	I. 3.3- إزالة طبقة الأكسيدات
8	I. 4.3- إزالة المواد الدسمة إلكترونوليتيا
8	I. 5.3- التنشيط
8	I. 5.3.1- الغسل
9	I. 4- عمليات المعالجة الطلائية
9	I. 4. 1- الطلاء بالنيكل
9	I. 4. 2- الطلاء بالنحاس
10	I. 4. 3- الطلاء بالفضة
10	I. 4. 3- الطلاء بالكروم
10	I. 4. 5- الطلاء بالفوسفات
11	I. 4. 6- الطلاء بالزنك
11	I. 4. 7- الطلاء بالقصدير
11	I. 4. 8- عملية الغسل المقتصد
11	I. 4. 9- عملية الغسل المستمر
12	I. 5- أساليب معالجة المياه
12	I. 6- خلاصة
14	الفصل الثاني طرق معالجة المياه المطروحة
15	II. طرق معالجة المياه المطروحة
15	II. 1- إزالة التسمم بالسيانير

15	1.1.II - بواسطة ماء جافيل NaOCl
15	2.1.II - بواسطة غاز الكلور (Cl ₂)
15	3.1.II - بواسطة حامض كارو (H ₂ SO ₄)
17	4.1.II - اكسدة السيانير عن طريق معدن الحديد
17	5.1.II - اكسدة السيانير عن طريق الاشعة الفوق البنفسجية
17	6.1.II - اكسدة السيانير عن طريق فوق او كسيد الهيدروجين (H ₂ O ₂)
18	7.1.II - اكسدة السيانير عن طريق برمنغنات البوتاسيوم (KMnO ₄)
19	8.1.II - ازالة السيانيد بواسطة هواء/ SO ₂
20	9.1.II - ازالة السيانير عن طريق التبادل الايوني
20	2.II - ازالة التسمم بالكروم السداسي التكافؤ
20	1.2.II - بواسطة بيسلفيت الصوديوم (NaHSO ₄)
20	2.2.II - بواسطة كبريتات الحديد (II)
20	3.2.II - بواسطة ثنائي ثيونيت الصوديوم (Na ₂ S ₂ O ₄)
21	4.2.II - بواسطة غاز ثاني او كسيد الكبريت (SO ₂)
21	5.2.II - طرق اخرى
22	3.II - التعديل
22	4.II - خلاصة
24	الفصل الثالث دراسة تاثير المياه المطروحة على البيئة
25	III. دراسة تاثير المياه الطروحة على البيئة
25	المعادن الثقيلة
25	III. 1 - النيكل
25	III. 1.1 - وجود النيكل في الطبيعة
26	III. 1.2 - تاثيره على الانسان
27	III. 1.3 - التأثير على الكائنات المكروعضوية
27	III. 1.4 - تأثير النيكل على اللافقاريات
27	III. 1.5 - التأثير على النبات
27	III. 1.6 - التأثير على الأسماك
27	III. 2 - النحاس
27	III. 2.1 - تأثيره على الإنسان

28	III.2.2 - تأثيره على الكائنات المكروعضوية
28	III.2.3 - تأثيره على النبات
28	III.2.4 - تأثيره على الأسماك
28	III.2.5 - تأثيره على اللاقاريات
28	III.3 - الحديد
28	III.3.1 - تأثير الحديد على الإنسان
28	III.3.2 - تأثير الحديد على الكائنات المجهرية
29	III.3.3 - تأثير الحديد على النباتات
29	III.3.4 - تأثير الحديد على الأسماك
29	III.4 - الكروم
29	III.4.1 - تأثير الكروم على الإنسان
30	III.4.2 - تأثيرات الكروم على الحيوانات المخبرية
30	III.4.3 - تأثير الكروم على مستوى الأسماك
30	III.4.4 - تأثير الكروم على مستوى اللاقاريات
31	III.5 - السيانير
31	III.5.1 - وجوده في الطبيعة
31	III.5.2 - تأثير السيانير على الإنسان
31	III.5.3 - تأثير السيانير على الحيوانات المخبرية
32	III.6 - خلاصة
33	الفصل الرابع: طرق التحليل، التحديد الكمي للمكونات المعدنية للمياه المطروحة
34	IV- طرق التحليل
34	IV.1- مقدمة
34	IV.2- التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية
35	IV.2.1- مبدأ الطريقة
36	IV.2.2- قانون القياس الضوئي (قانون بيير)
37	IV.2.2.1- قانون بيير
38	IV.2.2.2- الانحرافات عن قانون بيير
38	IV.2.2.2.1- العوامل الآلية
39	IV.2.2.2.2- العوامل الكيميائية

40	3.2.IV- مكونات جهاز المطياف الضوئي
40	1.3.2.IV- المصدر الضوئي
41	2.3.2.IV- موحد اللون
41	3.3.2.IV- خلية الإمتصاص
41	4.2.IV- امتصاص الجزئية للإشعاع
41	5.2.IV- تحليل المركبات غير العضوية
42	6.2.IV- الحساسية في الطرق الطيفية الضوئية
43	7.2.IV- الدقة في الطرق الطيفية الضوئية
44	8.2.IV- الانتقائية في طريقة التحليل الطيفية الضوئية
46	3.IV- تحليل العناصر المعدنية الموجودة بمياه المصنع
46	1.3.IV- الحديد
46	2.3.IV- النيكل
48	3.3.IV- الكروم
49	4.3.IV- النحاس
49	4.IV- الامتصاص الذري
51	1.4.IV- الامتصاص الذري
51	2.4.IV- جهاز الامتصاص الذري
58	3.4.IV- التحكم في التداخلات التحليلية
58	1.3.4.IV- التداخل من مادة الترابط
59	2.3.4.IV- التداخل الكيميائي
59	3.3.4.IV- التداخل الناتج من التأين
61	4.3.4.IV- التداخل الطيفي
61	4.4.IV- تطبيقات الامتصاص الذري
61	5.4.IV- طرق التقدير
62	1.5.4.IV- طريقة المنحني العياري
62	2.5.4.IV- طريقة الإضافة القياسية
64	5.IV- خلاصة
65	الفصل الخامس: دراسة طريقة التعديل (ترسيب الايونات المعدنية)
66	V- ترسيب الايونات المعدنية

66	1.1.V- الترسيب على شكل هدر وكسيدات
66	1.1.V- النيكل
68	2.1.V- النحاس
70	3.1.V- الحديد
72	4.1.V- الكروم
74	2.V- الترسيب على شكل فوسفات
74	1.2.V- النيكل
76	2.2.V- النحاس
77	3.2.V- الحديد
78	4.2.V- الكروم
80	3.V- ترسيب المعادن الثقيلة على شكل كبريتيدات
80	1.3.V- النيكل
82	2.3.V- النحاس
83	3.3.V- الحديد
84	4.3.V- الكروم
85	4.V- العمل المخبري
85	1.4.V- المواد والأجهزة المستعملة
86	2.4.V- طريقة العمل
87	3.4.V- عرض النتائج والبيانات
87	1. 3.4.V- ترسيب الهدر وكسيدات
89	2. 3.4.V- ترسيب الفوسفات
91	3. 3.4.V- ترسيب الكبريتيدات
92	4. 3.4.V- المناقشة والنتيجة
94	خلاصة
95	المراجع

مقدمة

إن تطور طرق معالجة مياه الصرف الصناعي لم يبدأ إلا حديثاً ولكنه كان سريعاً وأسرع بكثير من تطور معالجة مياه الصرف الصحي. كما أن تركيب وتركيز مياه الصرف الصناعي تختلف من صناعة إلى أخرى و من مصنع لآخر ضمن الصناعة الواحدة، و من يوم لآخر بل من ساعة إلى أخرى ضمن المصنع الواحد. لقد كان هذا الاختلاف تحدياً لمهندسي معالجة المياه ليعتمدوا طرقاً و تكنولوجيا محددة لمعالجة مياه الصرف الصناعي مع التركيز أكثر فأكثر على مواصفات المياه النوعية فقد تركز الانتباه بقوة أكبر على الصناعة كمستهلك رئيسي للمياه و كمصدر رئيسي لتلوثها.

بما أن كمية و تركيز ماء الصرف الصناعي تختلف من مصنع لآخر و من وقت إلى آخر فإن أكثر الطرق فعالية لمعالجة هذه المياه هي تلك الطرق التي تصمم كجزء من إدارة الحد من التلوث و معالجة ما لا يمكن منعه كما أن الخطوة المنطقية الأولى في حل مشكلة التلوث هي منع التلوث في مصدره، أي هي إلغاء تشكل النفايات بدلا من معالجتها، وبالتالي فلا يمكننا القضاء على التلوث بشكل كامل فمن المفيد التقليل من حجمه و شدته إلى أقصى حد ممكن. إذن يجب أن يكون من أولى أهداف مسح تلوث الماء الإشارة إلى إمكانات الحد من التلوث داخل المعمل الذي يمكن تحقيقه بإجراء تعديلات على العمليات التصنيعية، و بتحسين المواد الخام، و باسترداد المواد، و تجميع النفايات.

و تتنوع طرق معالجة التلوث تنوعاً كبيراً حيث توجد تقنيات خاصة بكل صناعة و تعتمد هذه التقنيات على نوع التلوث المراد إزالته وعلى درجة الإزالة. كما أن هناك عوامل أخرى يجب أخذها بعين الاعتبار مثل كمية المياه الملوثة المراد معالجتها، و تراكيز الملوثات في الماء، و التغيرات التي تطرأ على كمية الماء و التراكيز، و المناخ... الخ، و المبادئ العامة للمعالجة يمكن تلخيصها بأربعة مواضيع هي:

– فصل الأطوار

– المعالجة البيولوجية

– المعالجة الكيميائية

– و تقنيات متنوعة

و تعتبر المعالجة الكيميائية التي ظهرت كمنافس للمعالجة البيولوجية منذ حوالي 1970 من أهم هذه المبادئ، و المعالجة الكيميائية الأكثر انتشاراً هي ضبط pH المياه الملوثة و ذلك لان المياه الملوثة الصناعية لا يسمح بصرفها مباشرة إلى شبكات الصرف الصحي أو المياه الطبيعية ما لم يتم تعديلها لقيم وسطية حوالي 7 لتجنب الضرر البيئي، حيث أن المياه الملوثة القلوية تعدل باستخدام حمض الكبريت مثلاً، و المياه الحمضية تعدل باستخدام ماءات أو كربونات الصوديوم أو الكلس وهو الخيار الأدنى كلفة، كما أن ترسيب معظم المعادن الثقيلة على شكل هيدروكسيدات تتطلب قيم pH عالية، و على العكس يخفض الـ pH بحمض الكبريت عند إزالة الفينول أو تحويل السيانيدات إلى مركب طيار كما أن قيم الـ pH المنخفضة ضرورية

إلرجاع الكرومات في صناعة الطلي الكهربائي. هناك عمليات متنوعة تستخدم في المعالجة الكيميائية للمياه الملوثة مثل التخثير الكيميائي و الأكسدة الكيميائية و استخدام الأوزون و الإلرجاع الكيميائي (مثل إرجاع الكروم السداسي التكافؤ إلى ثلاثي التكافؤ مما يسهل إزالته، إن اختيار مراحل المعالجة الكيميائية المناسب يعتمد على كمية و نوعية المياه الملوثة و كذلك يعتمد على كلفة المعالجة و المواصفات النهائية المطلوبة للمياه المعالجة قبل إلقائها إلى المستقبلات النهائية، كما أنه من الشائع دمج عدد من تقنيات المعالجة مع بعضها لتحسن مواصفات المياه النهائية المعالجة. كما إن الحصول على مياه نقية أكثر باستخدام تكنولوجيا متقدمة مثل عمليات الفلترة و التناضح العكسي و التبادل الشاردي سيزيد من كلفة المعالجة إلى حد كبير.

تعالج المياه الحاوية على تراكيز منخفضة من الملوّثات بواسطة المبادلات الشارديّة مما يسمح بإعادة استخدام المياه واستعادة استعمال المعادن، أما المحطة الكاملة لمعالجة مياه الصرف الناتجة عن أحواض معالجة السطوح، فتحتوي على عمليات الأكسدة و الإلرجاع و التعديل و الترسيب الكيميائي.

الفصل الأول

مكونات و خواص مياه الصرف لصناعة

الطلاء الكهروكيميائي

I – مكونات و خواص مياه الصرف لصناعة معالجة السطوح

I.1 – مقدمة

صناعة معالجة السطوح

تجرى عمليات معالجة السطوح للمواد المعدنية والبلاستيكية والهدف من ذلك حماية السطوح من التآكل والصدأ أو تغيير خواصها أو تحسين مظهرها الخارجي، و تتم العمليات في أحواض تحوي على تراكيز عالية من المواد الكيميائية حيث تغطس القطع المراد معالجتها وبعد إخراجها يتم غسلها قبل انتقالها إلى حوض آخر، لذلك فان مياه الصرف تنقسم إلى قسمين هما:

- مياه أحواض المعالجة التي يتم التخلص منها بعد الاستعمال وتحتوي على تراكيز عالية من المواد الكيميائية.
- مياه الغسيل وتحتوي على المواد الكيميائية ذاتها ولكن بتراكيز خفيفة جداً.
وتحتوي مياه الأحواض ومياه الغسيل مركبات عضوية ومعدينية مختلفة، أما المياه الناتجة عن المصنع فتحتوي على كافة المركبات الموجودة في أحواض المعالجة إضافة إلى المعادن الناتجة عن التفاعلات الكيميائية والكهربائية. ويمكن تصنيف الملوثات الناتجة وكذلك طرق المعالجة ضمن أربع مجموعات هي:

— المواد السامة: السيانير و الكروم السداسي و الفلور
— المواد المغيرة للوسط الحامضي: حموض أو أسس
— مواد معلقة : كربونات المعادن
— عناصر أخرى مختلفة: كبريت و حديد ثنائي
و بالتالي فإن طرق المعالجة تكون:
— طرق الأكسدة لمركبات السيانير والحديد الثنائي
— الإرجاع الكيميائي لمركبات الكروم السداسي
— تعديل الوسط الحمضي لإحداث الترسيب الكيميائي والترقيد فينتج عنها رواسب هيدروكسيدية لمزيج من المعادن.

I.2 – أساليب معالجة السطوح

في إطار هيكلية 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 و 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 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 (I. 1) 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

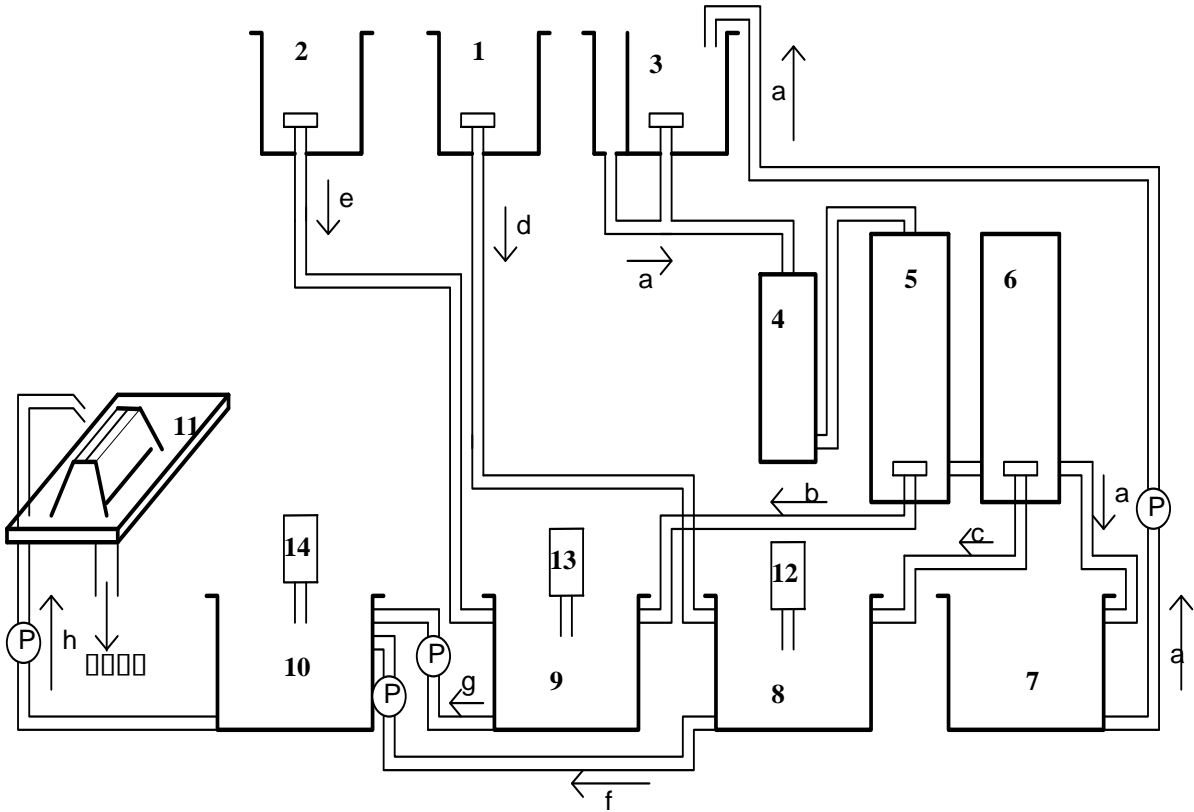
— حوض مخصص لاستقبال المحاليل القاعدية

— حوض المعالجة (لإزالة المواد السامة)

— مرشح بالضغط (Filtre presse)

المحطة رقم (2) لمعالجة مياه الورشة الثانية B و لها نفس مكونات 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 المحررات بالمصنع :



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

8: حوض الخاليل القاعدية Bassin Alcalin	1: أحواض إزالة المواد الدسمة Bains de dégraissage
9: حوض الخاليل الحامضية Bassin Acide	2: أحواض إزالة طبقة الأكسيد Bains de décapage
10: حوض المعالجة Bassin de Traitement	3: أحواض مياه الغسيل Bains de rinçage
11: مرشح بالضغط Filtre presse	4: مرشح فحم نشط Filtre (charbon active)
12: NaOCl	5: راتنج كاتيوني Résine Cationique
13: NaHSO ₃	6: راتنج أنيوني Résine Anionique
14: NaOH	7: حوض المياه المرزاة منها الأيونات Bassin d'eau déminéralisée
a: أنابيب نقل مياه الغسيل	P: مضخة
d: أنابيب نقل الخاليل المستخدمة في إزالة المواد الدسمة	b, c: أنابيب نقل الخاليل المستخدمة في تجديد المبادلات الكاتيونية و الأنثيونية على التوالي.
	e: أنابيب نقل الخاليل المستخدمة في إزالة طبقة الأكسيد

I.3 – 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 عند تصنيع القطع المعدنية

التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل:

تركيب الحوض	ثلاثي كلور الإثيلين للورشتين A و B	Trichloréthylène 100 %
شروط العمل	2 إلى 10 دقائق (ساخن)	pH
الزمن	قاعدى	

محلول هذا الحوض لا يطرح بل يتجدد بواسطة التقطير.

I.3.2 – إزالة المواد الدسمة كيميائيا Dégraissage Chimique

لتقوية العملية السابقة، التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل:

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

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

I.3.3 – إزالة طبقة الأكسيدات Décapage

الهدف من هذه العملية هو إزالة طبقة الأكسيد المعدنية الناتجة عن عملية أكسدة القطع الحديدية أو

النحاسية بأوكسجين كل من الهواء و المحلول.

التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل:

نوع المعدن	فولاذ	نحاس أحمر
تركيب الحوض و تركيز مكوناته	حامض كلور الماء HCl 33% 0.51/lit H2O Parcacid 41 25 ml/lit	حمض الكبريتيك H ₂ SO ₄ 98% 0.351/lit H ₂ O Inhibiteurs
شروط العمل	حمضى	حمضى
الزمن	15 - 90 ثانية (20 م)	10 - 60 ثانية (20 م)

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

I. 3. 4 – إزالة المواد الدسمة إلكتروليتيًا Dégraissage Electrolytique

الهدف من هذه العملية هو إزالة آخر بقايا الزيوت و الشحوم بطريقة إلكتروليتيّة

التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل

منظف	Bondix 212 50 - 100 g/lit	تركيب الحوض
الحرارة	070 – 090 م للورشة A و B	شروط العمل
الزمن	2.5 دقيقة للورشة A و B	
pH	قاعدي للورشة A و B	
كثافة التيار	Cathodique 5A/dm ² , Anodique 7A/dm ²	

يطرح محلولاً 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 جيدان للمعدن على

سطح القطعة المعدنية

التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل

تركيب الحوض	أكتان (للورشة A) حامض كلور الماء (للورشتين A و B)	Actane 85 20 - 60 g/lit HCl 0.031/lit
الحرارة	020 م للورشتين A و B	شروط العمل
الزمن	10 – 60 ثانية للورشتين A و B	
pH	للورشتين A و B	

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 إرجاع

الالكتروليت العالق (المحمول) مع القطع عند إخراجها من الحوض

I.4 – عمليات المعالجة الطلائية Operations de Traitement

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

I.4.1 – الطلاء بالنيكل Nickelage

النيكل المترسب إلكتروليتييا ناتج من المحلول و من أنود من النيكل النقي (على شكل أقراص)

التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل:

تركيب الحوض و تركيز مكوناته		شروط العمل
NiCl ₂ : 80g/lit	كلوريد النيكل	
NiSO ₄ : 75g/lit	كبريتات النيكل	
H ₃ BO ₃ : 43g/lit	حامض البوريك	
SPC (Support de Brillant) : 0.04l/lit		
NOVA 20: 0.001l/lit (Brillanteur)	ملمع	
NPM (agent mouillant) 0.006l/lit		
60 ⁰ م (30 دقيقة)	الحرارة	
4.5 – 4	pH	
1.5 - 2 A/dm ² كاتودي	كثافة التيار	

I.4.2 – الطلاء بالنحاس Cuivrage

النحاس المترسب إلكتروليتييا ناتج من المحلول و من أنود من النحاس النقي.

التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل:

تركيب الحوض و تركيز مكوناته		شروط العمل
CuCN : 75g/lit	سيانيد النحاس	
Cu: 50 g/lit	نحاس	
KCN : 112g/lit	سيانيد البوتاسيوم	
KOH : 30g/lit	هيدروكسيد البوتاسيوم	
K ₂ CO ₃ : 30g/lit	كربونات البوتاسيوم	
Alcopex 121 (Brillanteur): 5ml/lit	كاشف ملمع	
Alcopex 123 :	مرجع الكروم حسب الحاجة	
Alcopex 122 (anti-piqures): 3ml/lit	ضد الوخز	
65 ⁰ – 72 ⁰ م (30 دقيقة)	الحرارة	
12.5 – 13.5	pH	
1 - 4 A/dm ² كاتودي	كثافة التيار	

I. 4. 3. – 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	تركيب الحوض	
$K_2(AgCN)_2$: 7.5 Kg	ثنائي سيانير الفضة البوتاسيومية	و تركيز مكوناته	
Argelit 113 (additifs de base) : 2 Kg			
Argelit 112 : (Brillanteur) 0.25 Kg	كاشف تلميع		
	15 – 25 ⁰ م (4 دقائق)	الحرارة	شروط
	قاعدى	pH	العمل
	2.5 A/dm ²	كثافة التيار	كاتودي

ملاحظة: التراكيز المبينة أعلاه متغيرة و هي توافق 40 غ/لتر من الفضة لـ 100 لتر من الحوض و للحصول على طبقة من الفضة ملتصقة جيدا هناك عملية أولية للطلاء بالفضة و تجرى في حوض يحتوي على نفس المكونات السابقة و لكن بأنود من الفولاذ و بتراكيز ضعيفة.

I. 4. 4. – الطلاء بالكروم Passivation Chromique

يتم بطريقة كيميائية ، التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل:

Passivant M31: 2.25 Kg		تركيب الحوض	
NaOH : 75 ml	هيدروكسيد الصوديوم	و تركيز مكوناته	
NaCl : 7.5 g	كلوريد الصوديوم		
Solibronze : 5-10 g/lit			
	20 ⁰ م (15 – 25 ثانية)	الحرارة	شروط
	2.1 – 1.9	pH	العمل

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

I. 4. 5. – الطلاء بالفوسفات Phosphatation

التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل

Bonderite 20A (liquide): 0.14 Kg/lit		تركيب و تركيز مكوناته	
	90 – 098 م (15 دقيقة)	الحرارة	شروط
	5.5 – 5	pH	العمل

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): 0.035 l/lit	ملمع	وتركيز مكوناته	
	20 – 27 ⁰ م (20 دقيقة)	الحرارة	شروط العمل
	حامضي	pH	

I. 4. 7. – الطلاء بالقصدير Etamage

التركيب الكيميائي للحوض و شروط العمل

H ₂ SO ₄ : 125 g/lit	حامض الكبريتيك	تركيب الحوض	
SnSO ₄ : 40g/lit	كبريتات القصدير	وتركيز مكوناته	
Mirotin (Brillanteur) : 2.5lit	كاشف ملمع		
	15 – 30 ⁰ م (10 دقائق)	الحرارة	شروط العمل
	حامضي	pH	

I. 4. 8. – عملية الغسل المقتصد Rinçage Economique

جميع أحواض الطلاء متبوعة بأحواض الغسل المقتصد بهدف إرجاع المحلول العالق بالقطع المعدنية عند إخراجها 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 أحواض المعالجة متبوعة 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 إجراء عملية الغسل المستمر تمرر المياه الناتجة أولا على مرشح (فحم نشط) لإزالة المواد العضوية، ثم تمرر على أسطوانة المبادل الكاتيوني للتخلص من جميع الكاتيونات $Ni^{++}, Fe^{++}, Ag^+, Cu^{++}$ ثم تمرر المياه الناتجة بعد ذلك على أسطوانة المبادل الأنيوني للتخلص من جميع الأنيونات بالإضافة إلى المعقدات الأنيونية مثل $(...Ag(CN)_2^-, Cu(CN)_4^{2-})$ 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 الأكسيد.

— 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 الحمضية .

6.I – خلاصة

إن مصنع الطلاء الكهروكيميائي أو الكيميائي لسطح القطع المعدنية يترتب عنه وجود ملوثات في مياهه الصرفية، هذه الملوثات المتمثلة في أيونات الكروم السداسي، و السيانير، هذا و بالإضافة إلى تواجد أيونات المعادن الثقيلة المضرة بإزالة هذه الملوثات من المياه الصرفية يتطلب علينا إيجاد أو ابتكار طرق فعالة لإزالة أو الحد من هذه النفايات و أنجع الطرق الموجودة أو المستعملة في هذا المصنع هي طريقة أكسدة السيانير إلى السيانات في وسط قاعدي و إرجاع الكروم السداسي إلى كروم ثلاثي في وسط حمضي، بحيث تبقى هذه المياه تحتوي على أيونات المعادن الثقيلة بتراكيز عالية، لذلك يتم إزالتها بواسطة تفاعلات التعديل وذلك بترسيبها على شكل هدر و كسيدات شحيحة الذوبان، و هذه الرواسب يختلف تركيبها باختلاف أنواع

المعادن المستعملة في عملية الطلاء الكهروكيميائي، كما أن كميتها تختلف باختلاف حجم عمليات الطلاء
المجرات.

الفصل الثاني

طرق معالجة المياه المطروحة

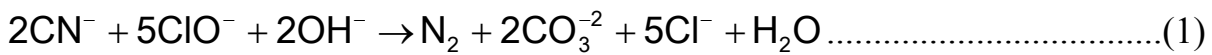
II – طرق معالجة المياه المطروحة Traitement Des Rejets

تتم معالجة مياه الصرف بأكسدة أيون السيانير (CN^-) في وسط قاعدي (حوض المحاليل القاعدية)، و اختزال الكروم السداسي التكافؤ (Cr^{6+}) في وسط حامضي (حوض المحاليل الحامضية)، ثم تجمع محاليل الحوضين في حوض واحد يسمى بحوض المعالجة و ذلك لإجراء عملية التعديل [2, 3, 4].

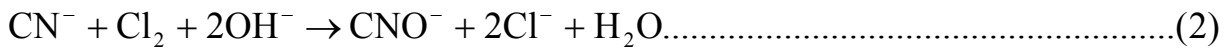
II.1 – إزالة التسمم بالسيانير Détoxication des Cyanures

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 ($\text{A} = \text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4\dots$) أما السيانير المرتبط على شكل معقدات فإنه يوافق الصيغة التالية: $(\text{A}_y[\text{M}(\text{CN})_x])$ ، حيث A معدن قلوي و M معدن ثقيل $\text{M} = (\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Cu}^{+2}, \text{Ni}^{+2})$ y, x 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 تتفكك و تحرر السيانير الحر السام جدا. الطريقة الأكثر استعمالا لإزالة السيانير هي أكسدته بواسطة ماء جافيل (NaOCl)، أو غاز الكلور (Cl_2)، أو حامض كارو (H_2SO_5) كما هو مبين بالتفاعلات الكيميائية التالية:

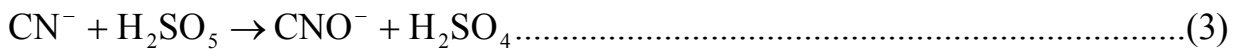
II.1.1 – بواسطة ماء جافيل NaOCl



II.1.2- بواسطة غاز الكلور (Cl_2)

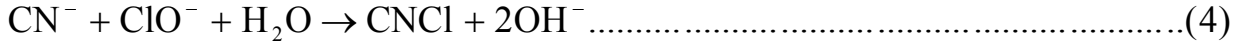


II.1.3 – بواسطة حامض كارو (H_2SO_5)

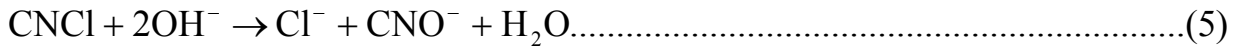




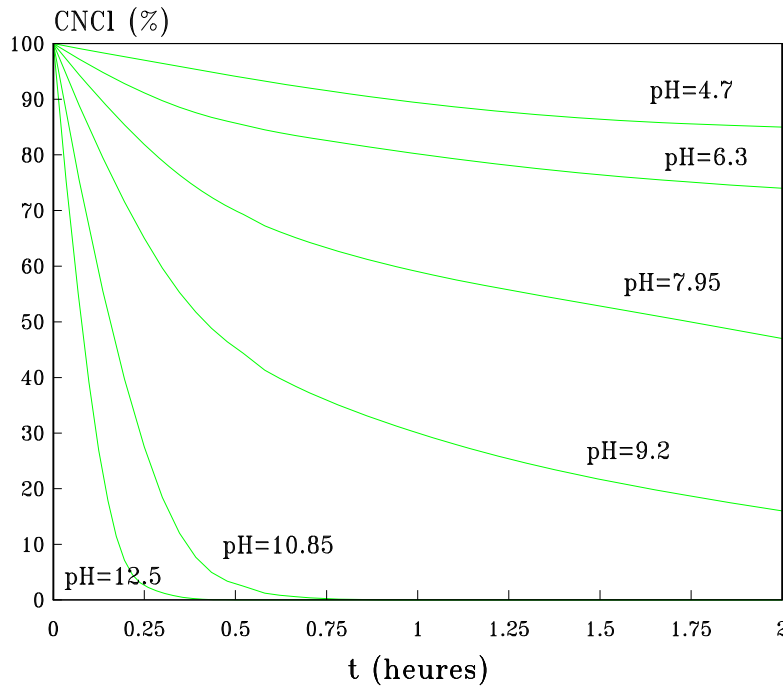
يحدث التفاعلات الأول والثاني آتيا من الناحية العملية عند pH 12 و لكن سرعة التفاعل تنقص بسرعة كبيرة عندما ينقص الـ pH (العتبة الحرجة pH=10.5).
مهما تكن قيمة الـ pH فإن أول مركب يتكون هو كلورير السيانير (CNCl) و هو مركب سام كذلك مثل (HCN) و ذلك حسب التفاعل التالي:



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

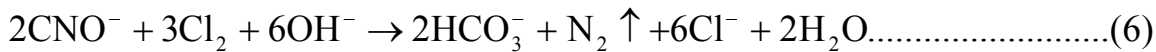


و نسبة التفكك متعلق بالـ pH و الزمن كما هو مبين في الشكل رقم (II. 1).



الشكل رقم (1.II): تحلل كلورير السيانير بدلالة الزمن و الـ pH [3]

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



و يتم هذا التفاعل عند نفس قيمة الـ 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 و يترسب النحاس على شكل أكسيد، و نفس الشيء مع معقدات الفضة، أما معقدات الزنك تتفاعل مع ماء جافيل كتفاعل أيون السيانير الحر، و معقدات النيكل $[Ni(CN)_4]^{2-}$ نظراً لثباتها الكبير يجب أن تتم الأكسدة بتراكيز عالية من ماء جافيل و لمدة طويلة، و معقدات الحديد(II) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ و الحديد(III) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ لها ثبات كبير جداً 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 جداً.

II.1.4- أكسدة السيانير عن طريق معدن الحديد

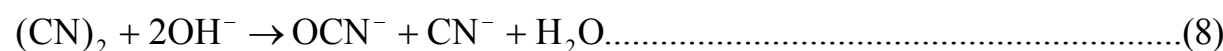
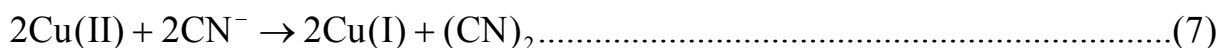
من أهم عناصر أكسدة السيانير نجد معدن الحديد، حيث يصهر السيانير بالحديد ويعطي سيانير الحديد و هذا العنصر هو عنصر مستقر في العادة و لقد أدرك أنه بالنسبة لمركب سيانير الحديد سوف ينهار إذا ما تعرض لأشعة الشمس و ينتشر بسهولة في البحيرات [5].

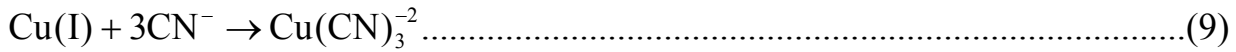
II.1.5- أكسدة السيانير عن طريق الأشعة فوق البنفسجية

تعتبر الأشعة فوق البنفسجية من بين الوسائل الحديثة في عملية الأكسدة وإزالة السموم، حيث كانت هناك جائزة البيئة من برلين عام 1999 حول المياه والنفايات التي تحتوي على السيانير بتركيز يصل إلى 80 غ/ل والتي عولجت بواسطة الأشعة فوق البنفسجية وأزيلت منها السموم بطريقة تلقائية وآمنة وسريعة [6].

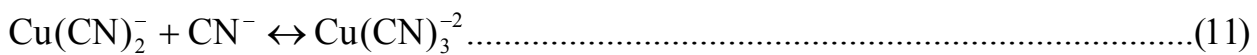
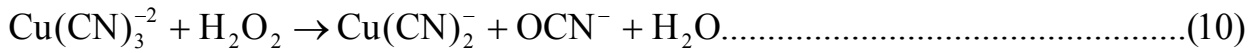
II.1.6- أكسدة السيانير عن طريق فوق أوكسيد الهيدروجين H_2O_2

يؤكسد السيانير عن طريق البروكسيد في محلول مائي قلوي في وجود محفز من معقدات النحاس الثنائي حيث يرجع هذا الأخير على شكل ثلاثي معقد سيانونحاسيك (ticyanocuprate(I) complexe) و المركب المتأكسد من السيانوجين يذوب في وسط قاعدي فيؤدي إلى تشكيل السيانير والسيانات.





الدراسة الستريوكيميائية والحركية تبين أن بروكسيد الهيدروجين أو فوق أوكسيد الهيدروجين يؤكسد السيانير المرتبط مع النحاس خلال زمن معين فيشكل رابطة مع البر وكسيد وذلك متعلق بتركيز السيانير في الوسط ويشترط وجوده بكثرة.



بما أن السيانير موجود بكثرة فانه يستهلك معقد Cu(CN)_2^- لأنه موجود بكثرة في الوسط، في هذه العوامل الستريوكيميائية المبينة من طرف (البيروكسيد و CuCN) تبين أن السيانير تأكسد إلى سيانات و Cu تأكسد إلى Cu(OH)_2 ، إن استهلاك أو تفاعل البر وكسيد مع المحفز من النحاس أو وسيط كيميائي مع أكسدة رابطة من السيانير يؤدي إلى تشكيل مركب وسطي بلون أصفر ثم يظهر البر وكسيد بعد ترسيب Cu(OH)_2 هذه الآلية هي الأسلوب الناجح لأجل أكسدة السيانير بمردود عالي، هذا المردود العالي من السيانير و النحاس يؤدي إلى إرجاع كل ما تبقى من Cu(CN)_2^- الذي بدوره يستهلك من طرف البر وكسيد بصعوبة، كما أن مدة التفاعل متعلقة بتركيز النحاس أو المحفز [7].

7.1.II - أكسدة السيانير عن طريق برمنغنات البوتاسيوم KMnO_4

- إن برمنغنات البوتاسيوم يعتبر من المؤكسدات القوية للسيانير ويتم تفاعله مع أيونات السيانير القلوية وفقا للمعادلة التالية:

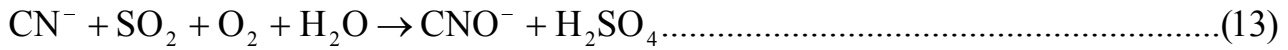


بحيث أنه كل كلغرام من السيانير يتطلب 4.05 كلغرام من KMnO_4 لتعزيز معدل الأكسدة، و بإضافة محفز من $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ نلاحظ انخفاض السيانير إلى الصفر.

إن سيانير البوتاسيوم والأملاح تذوب بسهولة في الماء لإعطاء حرية أيون السيانير والتي يمكنها بسهولة أن تتعقد [8].

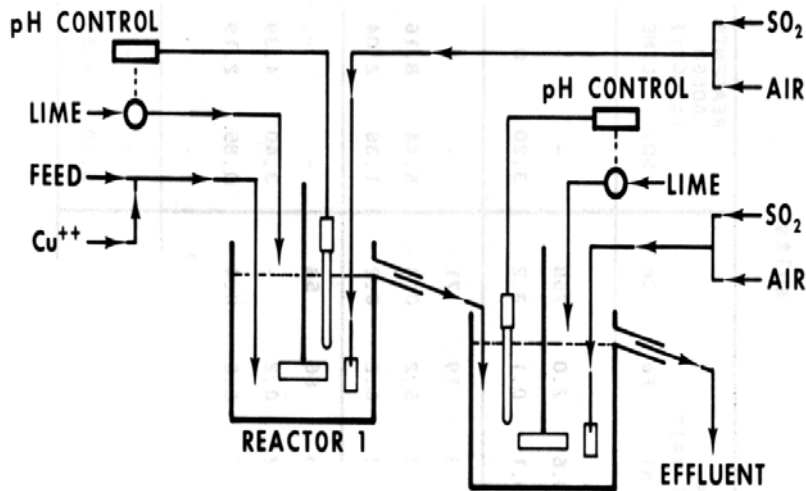
8.1.II - إزالة السيانيد بواسطة SO₂ هواء

إن هذه العملية أو الطريقة المستعملة لإزالة السيانير من النفايات الصناعية اخترعت مؤخراً من قبل BORBELY J. G. وبعض الباحثون معه، أسلوب الاستعمال أو تسيير هذه العملية كالتالي: نستعمل SO₂ (غاز أو ملح أو محلول الكبريت أو السلفيد) ثم نمزج هذه المركبات مع الهواء كمؤكسد ونستعمل الكلس لسيطرة على الـ pH، إن أسلوب معالجة السيانير عن طريق (هواء/SO₂) ذكر في عدة مقالات أكسدة السيانير الحر أو على شكل معقدات الحديد أو الكوبالت و تكون الأكسدة حسب المعادلة التالية:



يتطلب هذا التفاعل 2.47 غ من SO₂ لكل غرام من CN⁻، إن تفاعل أكسدة السيانير يتطلب وجود محلول من النحاس لتحفيز أو تنشيط التفاعل. إن تركيز أيونات النحاس لها تأثير ايجابي على تدفق السيانير الذي يكون على شكل CN_T بتركيز 250 غ/ل حيث يبين لنا التفاعل حركية سريعة وتأثير على إزالة السيانير عند تركيز النحاس (Cu⁺²) 50 ميلي غرام/ل حيث إن تركيز أيونات النحاس مهم، أما بالنسبة للـ pH فهو كذلك له تأثير على التفاعل حيث يكون مجال تعديل أو تشغيل pH يكون في المجال [9،7] والتحكم فيه يكون بإضافة الكلس، درجة الحرارة ليس لها أي تأثير على أكسدة السيانير عندما تكون محصورة بين 5 حتى 60° خلال أكسدة السيانير، سيانير الحديد يزال من المحلول عن طريق الترسيب على شكل Me₂Fe(CN)₆ (Me=Zn, Cu, Ni) المعادن الكثيرة أو الكثيفة التركيز في المحلول تزال عن طريق عملية الترسيب على شكل هدر وكسيدات، و الأسلوب المستخدم موضح في الرسم التخطيطي في الشكل رقم (II-2).

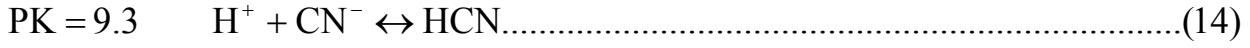
[14,13,12,11,10,9]



شكل (II-2): رسم تخطيطي يوضح إزالة السيانير بواسطة SO₂/

II.1.9. - إزالة السيانير عن طريق التبادل الأيوني

في وسط قلوي حيث الـ pH محصور بين 10 و 12 تمرر محاليل السيانير في عمود يحتوي رانتج مبادل أيوني فتثبت أيونات السيانير على المبادل الأنيوني مع العلم أن الحامض HCN غاز خطير جدا.

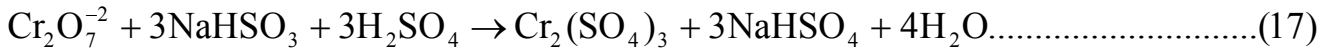


لذلك يجب تعديل الـ pH بإضافة قاعدة قوية مثل NaOH .

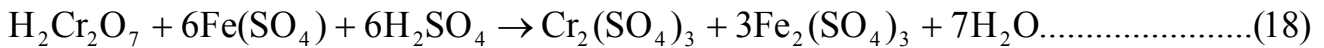
II.2. - إزالة التسمم بالكروم السداسي التكافؤ (Cr⁶⁺) Détoxication du Chrome

الهدف من هذه العملية هو اختزال الكروم السداسي التكافؤ السام جدا إلى الكروم الثلاثي التكافؤ غير السام و ترسيبه على شكل هيدروكسيد Cr(OH)₃ شحيح الذوبان.
و يتم هذا الاختزال في الوسط الحامضي بواسطة بيسلفيت الصوديوم (NaHSO₃)، كبريتات الحديد(II)، أو غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO₂) كما تبينه معادلات التفاعل الكيميائية التالية:

II.1.2. - بواسطة بيسلفيت الصوديوم (NaHSO₃)

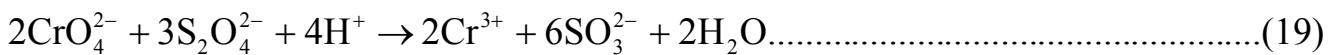


II.2.2. - بواسطة كبريتات الحديد (II)



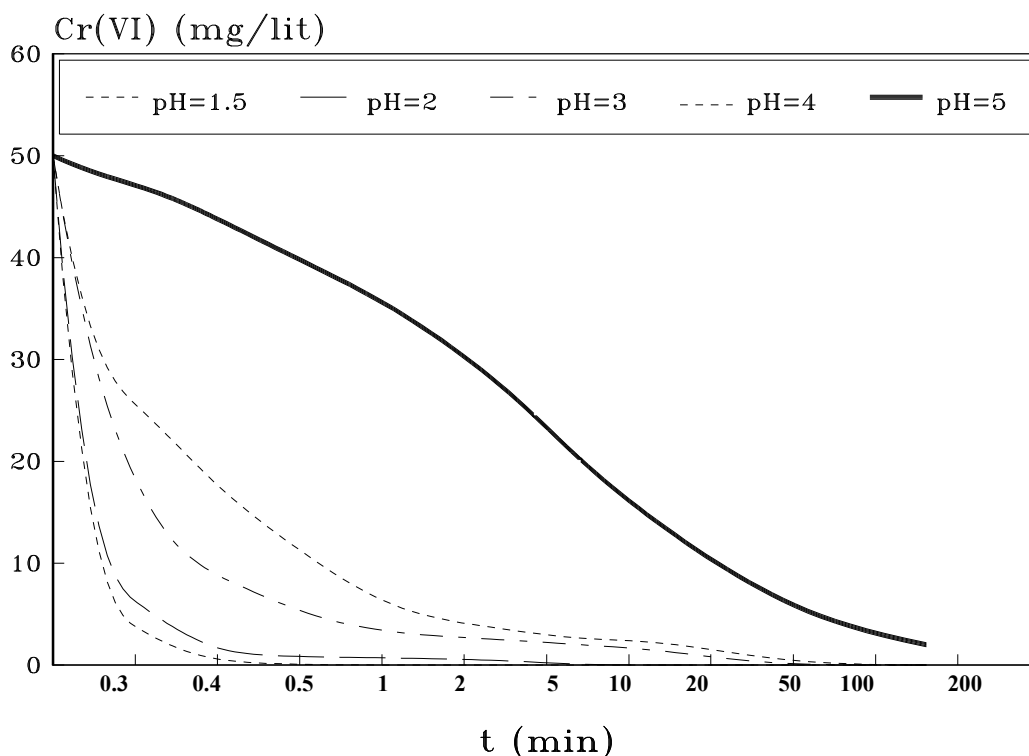
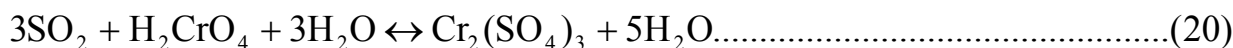
II.3.2. - بواسطة ثنائي تيونيت الصوديوم (Na₂S₂O₄)

كما يمكن إجراء الاختزال في وسط متعادل أو ضعيف القلوية بواسطة ثنائي تيونيت الصوديوم (Na₂S₂O₄):



II. 2. 4 – بواسطة غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO₂)

إن الاختزال بـ (SO₂) تتعلق سرعته بكل من الـ pH و الزمن كما هو مبين في الشكل رقم (II. 3).
وتكون معادلة التفاعل التالية :



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

هذا التفاعل يكون ساري المفعول عند $3 < \text{pH} < 2$ و يجب أن يكون وسط التفاعل حامضي، لكي نراقبه نستعمل حامض الكبريتيك H₂SO₄ و لمراقبة الـ pH نستعمل كمون أكسدة — إرجاع ما بين 200 و 300 ميلي فولط لضمان pH حامضي.

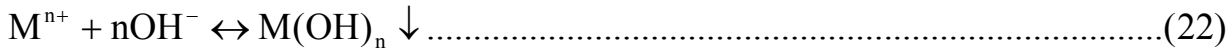
II. 2. 5 – طرق أخرى

فصل الكروم السداسي الذي تركيزه أقل من 0.5 غ/م³ والذي تركيزه أكبر من 20.000 غ/م³ باستخدام ثلاث محاليل تبادل تكنولوجي مختلفة: راتنج تبادل ايوني، فصل سائل-سائل بواسطة غشاء ليفي مستحلب [15].

كما يتم إزالة الكروم السداسي من المحاليل المائية عن طريق الإرجاع الكهروكيميائي بواسطة القضبان الفولاذية التي تكون موصولة في نمط أحادي القطب، ففي محلول من ثنائي البوتاسيوم استعمل كملوث نموذجي ثلاث محاليل الكتروليتية مختلفة $\text{NaCl}, \text{NaNO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4$ ، استعملت أثناء التحليل الكهربائي، وجود محلول NaCl كان فعال من أجل إيقاف مرور الكروم السداسي عبر الأقطاب الكهربائية. تأثير التركيز الابتدائي للكروم السداسي أو كثافة التيار على إزالة الكروم كانت محل الدراسة، حيث أن نسبة تحويل الكروم السداسي إلى كروميت كانت سريعة عند كثافات التيار العالية وفي الأوحال الأكثر تلوث بأكسيد الحديد.

II. 3 – 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 أملاح شحيحة الذوبان كالهيدروكسيدات بإضافة هيدروكسيد الصوديوم حيث تضبط قيمة الـ pH بين 8.2 – 8.5 حسب التفاعل العام التالي:



II. 4 – خلاصة

تعتبر مرحلة إزالة أيون السيانير والكروم السداسي المرحلة الأولى من مراحل معالجة مياه الطلاء الكهروكيميائي حيث أنه يتم في هذه المرحلة أكسدة أيون السيانير و إرجاع أيون الكروم السداسي إلى أيون الكروم الثلاثي ثم ترسيب هذا الأخير في وسط قاعدي على شكل هدر وكسيد الكروم الثلاثي، فأكسدة أيون السيانير تتم بواسطة أيون الهيبوكلورايت (NaOCl)، أو غاز الكلور (Cl_2) أو حامض كارو (H_2SO_5) فهذه المركبات الكيميائية تعتبر مركبات بسيطة وناجعة في عملية أكسدة السيانير، و هناك استخدامات لطرق أخرى في أكسدة هذا الأخير وذلك باستخدام معدن الحديد وتشكيل معقد من سيانير الحديد لكن التجارب أثبتت أن هذا المعقد يمكن أن يتفكك بتعرضه لأشعة الشمس، كذلك يمكن أكسدة السيانير بواسطة الأشعة فوق بنفسجية وبرمنغنات البوتاسيوم هذا الذي يعتبر من ضمن المؤكسدات القوية لسيانير وكذلك يمكن إزالة هذا الايون بتقنية التبادل الأيوني، أما أيون الكروم السداسي فيتم اختزاله في وسط حمضي إلى أيون الكروم الثلاثي ويتم هذا الاختزال بواسطة بيسلفيت الصوديوم (NaHSO_3) أو كبريتات الحديد (II) أو غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) حيث أنه عملية الاختزال بواسطة هذا الأخير تتعلق بالـ pH و زمن التفاعل، فكلما زاد pH و زمن التفاعل زادت كمية الكروم السداسي المختزلة، حيث أنه توجد هناك تجارب أخرى

كإزالة الكروم باستخدام ثلاث محاليل تبادل تكنولوجي (رانتج تبادل أيوني، فصل سائل - سائل بواسطة غشاء ليفي مستحلب) كما أنه أجريت عملية إزالة الكروم السداسي من المحاليل المائية بواسطة الإرجاع الكهروكيميائي حيث أنه لوحظ إرجاع للكروم السداسي إلى كروم ثلاثي عند كثافة التيار العالية فعند الانتهاء من هذه المرحلة أي إزالة الكروم السداسي والسيانير من مياه الطلاء الكهروكيميائي نكون قد تخلصنا من الملوثات التي تشكل أكثر خطورة على البيئة ويبقى مرحلة تعديل أو ترسيب المعادن الثقيلة على شكل مركبات هيدروكسيدية أو أملاح شحيحة الذوبان، و تعتبر هذه المرحلة الثانية و الأخيرة من أهم مراحل معالجة المياه المطروحة و ستعرض لهذه المرحلة بالتفصيل في الفصل الخامس.

الفصل الثالث
دراسة تأثير المياه المطروحة على
البيئة

III – دراسة تأثير المياه المطروحة على البيئة

المعادن الثقيلة

تعرف 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 الحيوان 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 خطر 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 موجود بكثرة في الماء والهواء والغذاء، إن كثير 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 واطئة 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 استخدامها 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.1- النيكل

III.1.1- وجود النيكل في الطبيعة

يوجد النيكل في الهواء على شكل جسيمات صغيرة، في عام 1982 بلغ متوسط تركيز النيكل في الولايات المتحدة من 1 ملغ/م³ أي ما يعادل جزء في البليون من واحد غرام في المتر مكعب حيث أن تركيز النيكل في المياه والأنهار منخفض جدا يقدر بجزء في البليون ولا يمكننا قياسها إذا لم نستعمل أدوات حساسة للغاية، متوسط تركيز النيكل في مياه الشرب أقل من 2 جزء في البليون، ولاكن يمكنك التعرض مستويات أعلى من متوسط النيكل في مياه الشرب إذا كنت تعيش بالقرب من الصناعات.

التربة بصفة عامة تحتوي على ما بين 4 و80 جزء من المليون من النيكل /جزء من المليون يساوي 1000 مرة من واحد جزء من البليون، ويصل تركيز النيكل في التربة إلى 9000 جزء في البليون بالقرب من الصناعات

التي تستخرج من النيكل الخام، و الأغذية التي تحتوي على النيكل ويعد المصدر الرئيسي، و بطبيعة الحال الأغذية العالية الغنية بالنيكل هي الشوكولاتة، و الفاصوليا.

III.1.2- تأثيره على الإنسان

يستهدف معدن النيكل (البشرة والحنجرة صندوق الصوت)، الرئتين ممرات الأنف وعلامات هذه الأعراض هو لون الشفاه الأزرق، لاسيما في الرئتين والأنف والحنجرة، الأكزيما، الإسهال، و الحمى و الصداع، و الدوخة و التهاب اللثة و الأرق، الغثيان و سرعة ضربات القلب، الطفح الجلدي (احمرار، حكة، عناقيد)، ضيق في التنفس، التهاب الفم، القيء و يسبب معدن النيكل الحساسية وبعض الأمراض الجلدية والسرطانية وضعف الحيوية، والخطر الكبير لمعدن النيكل هو الرئة، الأنف وسرطان الحنجرة، و يكون الخطر الكبير خاصة من أولئك الذين يقطنون بالقرب من مصانع صهر المعادن ومحارق النفايات الصلبة، و يسبب معدن النيكل التهاب الجلد واضطراب مستويات الجهاز المناعي، والنيكل النقي هو الصعب لأنه معدن أبيض فضي هذه الخصائص تجعله سهل الاختلاط مع المعادن الأخرى على شكل سبائك ومن هذه المعادن الحديد و النحاس و الكروم و الزنك هذه الاستخدامات هامة في صنع المحوهرات والقطع النقدية والمعدنية والصناعة مثل الصمامات و المبادلات الحرارية، معظم النيكل هو الذي يستخدم في صنع الفولاذ المقاوم لصدأ.

يمكن لنيكل الأبيض دخوله للجسم عن طريق الهواء أو الأكل أو الشرب، إن كمية من الهواء يمكنها الدخول إلى الرئتين وبتالي الدم ويتوقف ذلك على حجم الجزيئات إما إذا كانت الجزيئات كبيرة فإنها تبقى في الأنف إما الصغيرة فإنها تعبر إلى الرئتين وتبقى فيها لمدة طويلة، و إذا كنت تشرب من مياه تحتوي على النيكل فإنها تنتقل إلى الجسم عبر المعدة و الأمعاء كما أنه توجد كميات توضع على البشرة تنتقل إلى الدم الذي يمكن أن يذهب إلى جميع الأجهزة، خاصة منها الكلى، حيث تطرح كميات منه عبر المسالك البولية و يغادر بسرعة في البراز، ومن آثار النيكل الصحية على الإنسان هو الحساسية حيث يصبح الإنسان حساس لنيكل عند ارتداء المحوهرات أو غيرها من الأشياء الحاوية على النيكل التي هي على اتصال مباشر بالجلد، و كذلك يكون رد فعل عن النيكل في موقع الاتصال يتمثل في الطفح الجلدي مثل الأكزيما وبعض الناس يؤدي بهم إلى الحساسية المفرطة من النيكل إلى الربو وعادة النساء هم أكثرهم حساسية لنيكل من الرجال وذلك لارتدائهم المحوهرات . ومن أكثر أخطار النيكل سرطان الرئة الأنف خاصة عمال تكرير النيكل ومصانع التجهيز و هذه التأثيرات وقعت على العمال الذين كانوا يتعرضون لأكثر من 1 مغ من النيكل للمتر مكعب من الهواء كما أن النيكل ينحل بسهولة في الهواء مثل سلفات و كلوريد النيكل 10 mg/m^3 [19,18,17,16].

III.1.3- تأثير النيكل على الكائنات المكر وعضوية

يؤثر النيكل على البكتيريا بتركيز 0.1 ملغ/ل والطحالب الصغيرة 6 ملغ/ل والقشريات يؤثر عليها عند تركيز 0.9 ملغ/ل, كما أجريت بعض الدراسات اثبتت أن النيكل يؤثر على الجرذان والفارار تبين أنه منها من يموت بعد تعرضه لكميات كبيرة من النيكل كما يؤثر النيكل على الفارار والكلاب عن طريق التغذية على مستوى المعدة والدم والكبد والكلى والجهاز المناعي ويؤثر ذلك على الإنجاب [23,22,21,20].

III.1.4- تأثير النيكل على اللافقاريات

يكون معدن النيكل مؤثر على اللافقاريات ابتداء من 0.5 حتى 20 ملغ/ل [23,22,21,20].

III.1.5- التأثير على النبات

أثبتت التجارب أنه عند تركيز 2.5 ملغ/ل من NiO على شكل سلفات النيكل يمنع نمو النبات ويحرض كذلك تغيير المركبات النباتية ابتداء من التركيز 0.002 ملغ/ل [23,22,21,20, 19,18,17,16].

III.1.6- تأثيره على الأسماك

إن معدن النيكل يقوم بإرجاع الكالسيوم المكون للهيكل العظمي للأسماك وارتفاع الكسر الحجمي للكريات الحمراء و الهيموغلوبين ونقص القدرة على التنفس ابتداء من تركيز 1 ملغ/ل [23,22,21,20].

III.2- النحاس

III.2.1- تأثيره على الإنسان

بصفة عامة يؤثر النحاس على الأمعاء فيسبب التهابات معدية والتهابات كلوية وكبدية، كما أن التعرض لهذا المعدن يؤدي إلى الحمى المعدنية حيث تشبه أعراضها الأنفلونزا. و تنتهي أعراض هذه الحالة خلال يومين وتنتج هذه الحمى نتيجة الحساسية الزائدة من النحاس والتعرض على المدى الطويل لمعدن النحاس يسبب تهيج للقم و الأنف و العين، كما يسبب الصداع، آلام المعدة، القيء الدوار والإسهال إن تناول كميات كبيرة من النحاس عن عمد قد يؤدي إلى ضمور الكلى والكبد ومن تم حالات الوفاة البشرية أما كونه أحد مسببات السرطان فلم يتم التوصل بعد إلى ذلك وهناك مقالات علمية تشير إلى الصلة بين التعرض الطويل لتركيزات العالية من النحاس وبين انخفاض القدرة الدوائية لبعض المراهقين الصغار وهذا يدعو إلى أن تكون هناك مزيدا من البحث والتقصي إن التعرض الصناعي لأدخنة النحاس تؤدي إلى إصابة الإنسان بحمى الدخان المعدنية مع تغير في الأغشية المخاطية للأنف أما التسمم المزمن منه يصيب الإنسان بمرض ويلسون وتتمثل أعراضه في التليف الكبدي، تلف خلايا المخ، أمراض الكلى، ترسبات النحاس في القرنية [27,26,25,24].

III.2.2- التأثير على الكائنات المكر وعضوية

تتأثر الكائنات المكر وعضوية أو المكر وحية بال نحاس ابتداء من تركيز 0.1 و 0.5 مل/ل، كما أن النحاس يمنع عملية الطلب البيولوجي للأوكسجين ابتداء من تركيز 0.01 حتى 0.5 ملغ/ل من النحاس، و يؤثر النحاس على النمو الطبيعي للنباتات [27,26,25,24, 23,22,21,20].

III.2.3- تأثيره على النباتات

معدن النحاس سام جدا بالنسبة للنباتات ويعيق نمو النباتات عند تركيز أكبر من 0.1 ملغ/ل ويعيق عملية الادمصاص على سطح الكربون ابتداء من 0.003 حتى 0.3 ملغ/ل [27,26,25,24, 23,22,21,20]

III.2.4- تأثيره على الأسماك

إعاقة مركب الاستيل كولين ستراز، التغير السللوزي على مستوى الكبد و التركيز المميت بالنسبة للأسماك هو 0.02 ملغ/ل [23,22,21,20].

III.2.5- تأثيره على اللافقاريات

ارتفاع حمض الاكتيك على مستوى الغلاف الجلدي ونقصان ثلاثي الغليسريد على مستواه أيضا والتركيز المميت يكون ابتداء من 0.5 ملغ/ل [23,22,21,20].

III.3- الحديد

III.3.1- تأثير الحديد على الإنسان

إن ابتلاع 40 ملغ/كغ من أملاح الحديد ينبغي أن يحال إلى المؤسسة الطبية لتقييم صحي ولها أعراض مثل القيء والإسهال وقد يحدث هذا في كثير من الأحيان [28] والحديد الزائد أمر شائع في جنوب إفريقيا واستخدام القياسات غير المباشرة للحديد الزائد عن طريق التشريح لم تتضح بعد وبينت الدراسات أن الحديد الزائد مضر بالكبد وهناك أربعة عشر موضوع قدّم إلى المستشفى فيما يخص مرض الكبد وخزاع الحديد على الكبد وسبب خزعه هو ارتفاع الحديد في المصل [29].

III.3.2- تأثير الحديد على الكائنات المجهرية

إن كبريتات الحديد هو مركب سام و لذلك فان كميات منه بتركيزات مقدرة بـ 0.2% و 5 منه قاتلة و أثبتت التجارب أن كميات الحديد تؤدي إلى تنظيف الخلايا [23,22,21,20].

III.3-3- تأثير الحديد على النباتات

إن معدن الحديد له تأثير متوسط على عدة نباتات.

III.3-4- تأثير الحديد على الأسماك

إن معدن الحديد يؤدي بالاختناق بالنسبة لمعظم الأسماك والجرعة المميتة من 0.3 حتى 10 ملغ/ل [23,22,21,20].

III.4- الكروم

III.4.1- تأثير الكروم على الإنسان

معظم الدراسات التي أجريت أثبتت أن الكروم السداسي يساهم في مرض سرطان الجهاز التنفسي من خلال الدراسات المنجزة حول الكروم الثلاثي والسداسي أكتشف أن هذين النوعين من الكروم يؤديان إلى سرطان الرئة وتم تقدير عدد الوفيات خلال سنة 1949 إلى سنة 1974 تبين أنه هناك ارتفاع في نسبة الوفيات بدلالة تجمع الكروم الكلي بما فيه الكروم السداسي والثلاثي حيث قدرت نسبة الوفيات من (0 إلى 741.5 من 100000 من أجل تركيز كان تقديره 0.5 حتى 6 ملغ/م³) أما نسبة الوفيات بدلالة وجود أو تجمع الكروم السداسي كانت بنسبة (80.2 إلى 9987 من 100000 وذلك بتركيز من 0.25 إلى 200 ملغ/م³) أما نسبة الوفيات بدلالة تجمع الكروم الثلاثي كانت بنسبة (0 إلى 649.6 من 100000 أقل من 0.25 حتى 4ملغ/م³) (manuso.1975) حيث انه هناك دراسات أجريت على تجميع بخار الكروم والنيكل في الفولاذ غير المتأكسد مما سمح لنا بتسجيل تأثيرات على سرطان الرئة والجهاز التنفسي.

(biker étal .1991simonat étal 1991) عند إعادة النظر في نتائج الدراسات حول 301 تجربة حول عدة مواضيع إنسانية. سجلنا التراكمات التي لها حساسية أو تأثيرات عالية بالنسبة للكروم السداسي 0.001 في المائة 10ملغ/كغ (ملغ/ل) فبالنسبة للمركبات الكروم الثلاثية تكون أقل حساسية من مركبات الكروم السداسية 0.05 في المائة 500ملغ/ل , إن مركبات الكروم السداسية تنفذ عبر الأغشية البيولوجية أكثر منها من مركبات الكروم الثلاثية، بعد دراسات علمية قدرت نسبة الكروم الثلاثي الممتصة من طرف العصاراة المعوية بحوالي 3 في المائة أما الكروم السداسي بحوالي 10 في المائة، كذلك فإن الكروم يمتص عن طريق الاستنشاق بنسب 12 و30 في المائة بالنسبة لكل من الكروم الثلاثي والسداسي على الترتيب ومنه فالكروم يمتص وينشر في الجسم عن طريق الدورة الدموية و الأغشية السللوزية ويصفي ويزال من الجسم عن طريق البولة بكميات كبيرة، إن الكروم الثلاثي يلعب دورا كبيرا خاصة المركبات العضوية البيولوجية مثل الغلوكوز [23,22,21,20].

III.4.2- تأثيرات الكروم على الحيوانات المخبرية

إن سمية الكروم متعلقة أساسا بخصائصه الفيزيائية والكيميائية، حسب القياسات الممكنة هناك معطيات حول تأثيرات الكروم الثلاثي والسداسي، إن سمية عنصر الكروم متعلقة بدلالة ذوبانيته في الماء (DL₅₀) DETALES MOYENES من أجل مركبات الكروم الثلاثية نعين جرعات متوسطة العيار (DL₅₀) وتم قياسها عينيا حوالي 140 إلى 540 ملغ/كغ كتلة جسيميه أما بالنسبة لمركبات الكروم السداسي (DL₅₀) فإنها تتغير ما بين 103 إلى 195 ملغ/كغ للكروم الثلاثي إن أصغر كمية من الكروم يمكنها التأثير تقدر بـ 100 ملغ/كغ من الكروم السداسي حيث انه هناك إتلاف خصائص بيوكيميائية وذلك خلال تجارب على فاران بماء الشرب يحتوي على الكروم السداسي بتركيز تقديره 25 إلى 100 ملغ/ل , نقول أن الكروم السداسي أكثر العناصر إعاقة على السرطان لكن تأثيره ضعيف في وجود الحيوانات المخبرية عند استنشاقه إن الارتفاع في نسبة الورم ناتج عن الحيوانات المخبرية المستهلكة للكروم السداسي عن طريق مياه الشرب مركبات الكروم السداسي تعطي نتائج ايجابية حول السمية الوراثية عند الثدييات وتحفز على تحريب حمض ديزوكسي — ريبوزنيكليك (ADN) أو يحفز الطفرة الوراثية، وتغيرات في الكروماتيدتين الشقيقتين والانتقالات الخلوية المميتة فالكروم الثلاثي يحفز على عدة تأثيرات وراثية في الأنظمة الخلوية و غير الخلوية، مركبات الكروم الثلاثية تظهر في غالبية الأحيان السمية الوراثية ويستطيع أن يكون ذو تأثير على سمية الوراثة عند إرجاعه إلى كروم ثلاثي داخل الخلية أو العكس، إن إرجاع الكروم السداسي إلى كروم ثلاثي المشكل لـ ADN يمر بسهولة عبر الأغشية الخلوية وهو مركب وسطي بين الخلايا، الشيء الذي يبرهن لنا أن الكروم يمتص من قبل الخلايا. [29]

III.4.3- تأثير الكروم على مستوى الأسماك

ضرر على مستوى النسيج الجلدي يؤثر على الغلاصم و التركيز القاتل يكون ما بين 0.005 و 0.009 ملغ/ل [23,22,21,20].

III.4.4- تأثير الكروم على اللافقاريات

يعيق نمو بكتيريا التربة ابتداء من 10 حتى 12 ملغ/ل هو مفسد بالنسبة للمواد السللوزية والتفاعلات الفزيولوجية [23,22,21,20].

5.III- السيانير

1.5.III- وجوده في الطبيعة

هو عبارة عن أملاح حمض الهيدروسيانيك ويعد من أكثر المواد السامة المعروفة، سيانير الصوديوم البوتاسيوم هي المواد الصلبة فأخطر المركبات السيانير سيانير الهدروجين أو cynogen الذي يخزن على شكل سوائل تحت ضغط ما أو غازات، ويستخدم السيانير في تلميع وتنظيف المعادن مثل الفضة وفي صناعة المطاط الاصطناعي والصناعات الكيميائية المختلفة ويوجد في البيت كمبيد للقوارض وفي بدور التفاح والخوخ والمشمش الرطبة حيث تحتوي كل بكرة على 9.8 ملغ سيانيد وبدور المشمش البري تحتوي كل منها على 2.7 ملغ منه ومن الأشكال الأخرى للسيانير وجوده على شكل الاميجدالين amygdalin الذي هو عبارة عن سكر سيانيدي.

2.5.III- تأثير السيانير على الإنسان

إن مركبات السيانير القادرة على إطلاق حمض الهيدروسيانيك تشل تنفس جميع الخلايا في الجسم ويتوقف مركز التنفس في الدماغ عن العمل لعدم قدرة خلاياه على التنفس ومن أهم هذه الأعراض الدوار والصداع والخفقان وصعوبة التنفس واتساع في حدقة العين وأخيرا فقدان الوعي وقد تظهر أعراض أخرى مثل الغثيان والقيء وفقدان القوة العضلية وانخفاض في درجة الحرارة ثم الموت وفي حالة حدوث الوفاة تصدر من الفم رائحة اللوز ويمكن استخدام السيانيد في القتل بالمس عن طريق ادابته في موصل جيد عبر الجلد (DMSO) الذي يمكن خلط كثير من السموم معه مثل الراسين أو الازيد أو السيانيد أو بودة جلد الضفدع وخلافه وعند لمس الخليط عبر الجلد عن أي طريقة من طرق اللمس تم تنتقل إلى الدورة الدموية أو المكان المخصص لعمل السم، الذي غالبا ما يكون الجهاز المركزي العصبي. يوجد (DMSO) في عيادات الطب البيطري وأماكن سباقات الخيول حيث يدهن به جسم الخيل قبل السباق. [32,31,30].

3.5.III- التأثير على الحيوانات المخبرية

إن السيانير يؤثر على الأصناف البكتيرية النيتريتية حيث تمنع عند تركيز 1 ملغ/ل، والأساليب الميكروبية المركبة من اشر شيا كولي تتأثر عند تركيز. [32,31,30]

6.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 والنيكل والنحاس والكروم... الخ هذه المعادن هي السبب الرئيسي في هذه المخاطر وبإجراء دراسة حول خطورة وتأثير هذه العناصر على البيئة نستطيع اقتراح بعض الحلول الممكنة للقضاء على هذه المخاطر، وأرجح 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 أو تقنيات معالجة التلوث حسب تنوع الصناعة كما انه 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 وبهذا نكون قد اقترحنا بعض الحلول للأخطار التي يمكن تجاوزها.

الفصل الرابع
طرق التحليل
التحديد الكمي للمكونات المعدنية
للمياه المطروحة

IV – طرق التحليل Métodes De L'analyse

IV . 1 – مقدمة

لدينا عينة تتكون على الأقل من أربع عناصر معدنية و المطلوب هو البحث عن طريقة تحليل ملائمة و بسيطة و غير مكلفة و تتوافر فيها الدقة و الحساسية المطلوبتان لتعيين كمية هذه المعادن في مياه الصرف المطروحة.

تنقسم طرق التحليل إلى طرق كيميائية و طرق آلية، الطرق الكيميائية تعتمد على استعمال زجاجيات بسيطة و أبسط الأجهزة، و عموما فإن قياس الكتلة أو الحجم هو الجزء الرئيسي في الطريقة، أما الطريقة الآلية فتشمل استعمال آليات أكثر تعقيدا مبنية على أسس إلكترونية أو ضوئية أو حرارية و في هذه الحالات تقاس الطاقة و ترتبط بتركيب العينة.

اختيار طريقة التحليل المناسبة: Choix De La Méthode

بمقارنة كلا من مزايا و تحديات الطريقتين الكيميائية و الآلية خاصة من الجوانب التالية: الحساسية، صحة القياس، الانتقائية، تعقيد العينة، و الوقت، فلا بد من استعمال الطرق التحليلية الآلية و هذا لا يعني الاستغناء عن الطرق الكيميائية.

توجد عدة طرق تحليلية آلية تستعمل لتحديد العناصر المعدنية منها كهربائية (البولاروغراف) و (الأشعة ضوئية فوق البنفسجية و المرئية، و الامتصاص الذري..) و سندرس طريقتا التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية و المرئية، و الامتصاص الذري من بين الطرق التحليلية الآلية الأخرى، نظرا لأنها تجمع بالإضافة إلى مزايا الطرق التحليلية الآلية مثل سرعة الاستجابة، التعامل مع عينات صغيرة التكوين، الحساسية العالية، و الانتقائية، هناك بعض مزايا الطرق التحليلية الكيميائية، فأجهزة القياس أصبحت رخيصة الثمن و متوفرة في معظم المختبرات و استخدامها لا تحتاج إلى تدريب خاص.

IV . 2 – التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية و المرئية

L'analyse par Spectrophotomètre UV.-Visible

يعد امتصاص وانبعاث الطاقة الأساس الذي بنيت عليه الكثير من الطرق التحليلية وعند تحصيل نتائج التحليل يمكن الوصول إلى معلومات حول كمية و نوعية المواد المراد الكشف عنها فتموضع خطوط أو أشطرة الامتصاص خلال الطيف دليل نوعية المادة المكشوف عنها و شدة هذه الأشطرة أو الخطوط دليل على كمية المادة وبتالي تعيين نوعية و تركيز هذه المادة بالاستعانة بهذه المعلومات و تترجم البيانات التي حصل عليها جراء الامتصاص للأشعة الكهرومغناطيسية على شكل رسم بياني الذي يكون على شكل طيف [33، 34].

الجدول رقم (IV. 1) مناطق الطيف الكهرومغناطيسي مع أنواع الأطياف المصاحبة لها [33]	
المنطقة	حدود الطول الموجي
الأشعة السينية	0.01 — 100 أنغستروم
فوق البنفسجية البعيدة	100 — 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

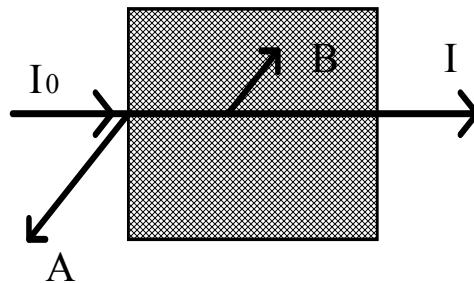
IV . 2 . 1 — مبدأ الطريقة Principe De La Méthode

تعتمد طريقة التحليل الطيفي على علاقة بسيطة بين كمية الشعاع الممتصة وتركيز المادة الذائبة في المحلول المسببة للون، فالامتصاص في المنطقة فوق بنفسجية مهم في التحليل الكمي والنوعي لكثير من المركبات العضوية، أما الامتصاص في المنطقة البنفسجية المرئية فهو مهم للكشف عن التراكيز الضئيلة خاصة بالنسبة للعناصر المعدنية [35] فالضوء المرئي يمثل جزء صغير جدا من الطيف الكهرومغناطيسي وعادة ما يعتبر بأنه يمتد من 380-780 نانومتر والمحلول أو مادة ما تظهر لونا معيناً إذا كانت تنفذ أو تمتص جزءاً من الإشعاع في الطيف المرئي .

الجدول رقم (IV. 2) ألوان الإشعاعات المرئية [35]		
الإشعاعات الممتصة max (nm)λ .	اللون المتمم	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

IV . 2 . 2 – قانون القياس الضوئي (قانون بير) Lois De L'absorption De La Lumière

إن الأساس الذي تعتمد عليه طرق القياس الطيفية الكمية هو التزام النظام الذي ستجرى عليه عملية القياس بقانون بير فعندما يصطدم الإشعاع بعينة موضوعة في خلية فإن كل من الإشعاع يمكن أن يتأثر مثلما هو موضح في الشكل رقم (IV. 1) و إذا كانت قيم كل من الانعكاس و التبعثر و الانكسار صغيرة جدا فإن تغير النسبة $\frac{I}{I_0}$ سيتبع قانون بير شريطة أن لا تبرز أي مشاكل كيميائية [36].



A: شعاع منعكس، B: متبعثر I: نافذ

الشكل رقم (IV. 1) تأثير الإشعاع عندما يصطدم بالعينة [36]

IV . 2 . 2 . 1 – قانون بيير Loi De Berr

فإذا تصورنا وعاء ذا أوجه مستوية ومتوازية يمر من خلالها شعاع أحادي اللون وملئ هذا الوعاء بمادة مذابة في مذيب منفذ للأشعة فلو فرضنا هذا الشعاع لا ينعكس ولا يتم امتصاصه من طرف زجاج الوعاء فان قوة الإشعاع تقل كلما زاد تركيز المذاب وتقل كذلك كلما اخترق الشعاع بعمق في المحلول كما يمكن تعريف قوة الإشعاع على أنها طاقة بوحدة الزمن والمساحة، إن تضائل أو نقصان الشعاع يتناسب مع عدد الجزئيات الممتصة المتواجدة في مسار الشعاع والتعبير الكمي لهذه العلاقة يسمى بقانون بيير الذي هو علاقة تعبير عن كمية الشعاع الممتص من قبل مادة معينة ويمكن صياغة هذا القانون على التالي :

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = A = a.b.c \quad (1)$$

A : الامتصاصية

I : قوة الإشعاع بعد مروره بالمحلول الممتص للإشعاع

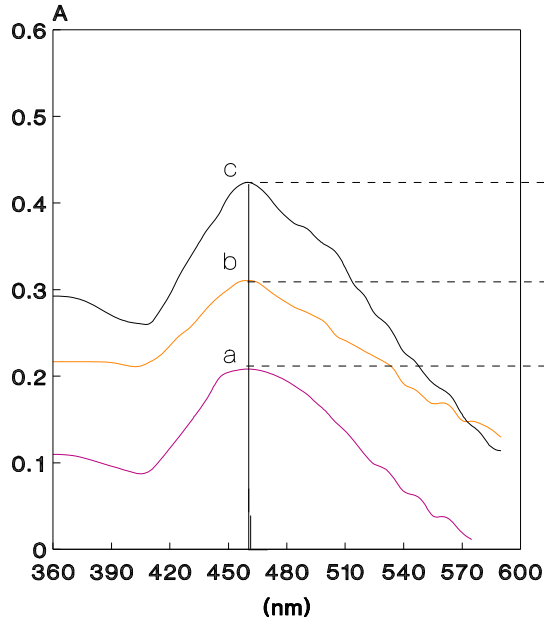
I_0 : قوة الإشعاع بعد اجتيازه جدار الخلية

وهناك وحدة أخرى T يمكن تعريفها كما يلي :

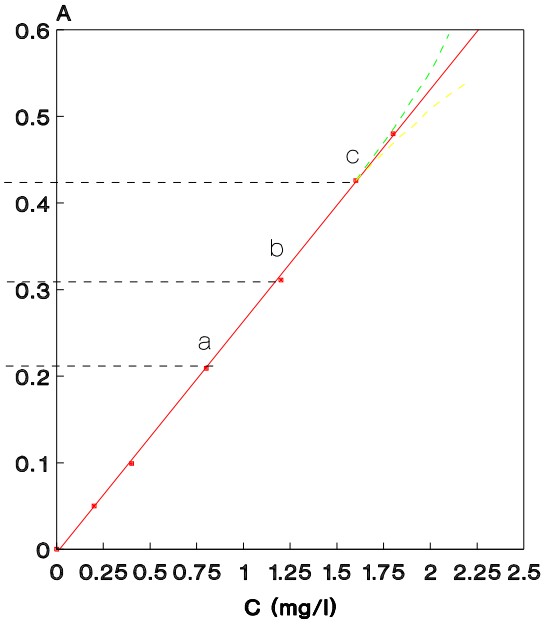
$$T = \left(\frac{I}{I_0}\right)$$

تمثل منحنيات الامتصاص (a , b , c) و التي تظهر في الشكل رقم (IV . 3) التغير في الامتصاصية بدلالة التغير في التراكيز لمادة معينة و تزداد الامتصاصية (A) بزيادة التراكيز في حين تقل النسبة المئوية للنفاذية. يطلق على الثابت a في المعادلة رقم (2) معامل الامتصاص وهو صفة مميزة لمحلول معين من مذاب و مذيب في طول موجي معين و أن وحداته تعتمد على الوحدات المستخدمة لـ b و C فإذا قدرت b بالستيمتر و قدر التركيز بالمول/التر فإن a يكتب ε و يدعى معامل الامتصاص المولاري [40,39,38,37,36,34,33]

$$A = \varepsilon.b.c \quad (3)$$



(ب)



(أ)

الشكل رقم (2. IV) تغير الامتصاصية: أ — بتغير تركيز المعقد الملون، ب — بتغير الطول الموجي [36]

IV . 2. 2. 2 — الانحرافات عن قانون بير

إن الانحرافات عن قانون بير غير الانحرافات الناتجة عن قوة الإشعاع أو التركيز العالي للمحلول إما تكون إلى الأعلى ويسمى هذا الانحراف بالانحراف الايجابي أو تكون إلى الأسفل ويسمى هذا الانحراف بالانحراف السلبي وقد يكون الانحراف عن التناسب الطردي بين التركيز والامتصاصية لعوامل آلية أو كيميائية.

IV . 1. 2. 2. 2 — 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، وبتقليل الأخطاء الناتجة عن هذه العوامل يتحسن عمل الجهاز، ولذلك فإن استخدام الجهاز ذي شعاعين أحدهما يمر بخلية تحتوي على النموذج و الشعاع الآخر يمر على خلية تحتوي على المادة المعايرة، حيث أن هذه العملية تقلل من الانحراف عن قانون بير، وهناك مصادر أخرى للأخطاء نذكر منها:

— شعاع متعدد الألوان: إن من أهم العوامل في تحقيق قانون بير 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 واحدا 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 مكونا من طولين موجيين λ و λ' . فإن الامتصاص المقابل للطول الموجي λ هو:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon.b.C \quad (4)$$

و الامتصاص المقابل للطول الموجي λ' هو:

$$\log \frac{I_0'}{I'} = A' = \varepsilon'.b.C \quad (5)$$

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:

$$A_T = A + A' = \log \frac{(I_0 + I_0')}{(I + I')} \quad (6)$$

$$A_T = \varepsilon.b.C + \varepsilon'.b.C = (\varepsilon + \varepsilon').b.C \quad (7)$$

فقانون بير يمكن تطبيقه فقط في حالة $\varepsilon = \varepsilon'$ و هذه الحالة نادرة الحدوث، ولكن الحالة الاعتيادية عندما يكون $\varepsilon \neq \varepsilon'$ فإن العلاقة بين التركيز و الامتصاص الكلي تكون غير خطية (حيود عن قانون بير)، فإذا كان $\varepsilon < \varepsilon'$ فإن AT المسجل يكون أقل من الامتصاص الحقيقي للشعاع أحادي اللون في طول موجي معين و بذلك فإنه سيعطي انحرافا سلبيا في منحنى الامتصاص، أم إذا كان $\varepsilon > \varepsilon'$ فإن قيمة AT تكون أعلى من القيمة الحقيقية و النتيجة أن منحنى الامتصاص المسجل يكون منحرفا إيجابيا أنظر إلى الشكل رقم (IV. 2).

IV . 2.2.2.2 . - العوامل الكيميائية

إن معظم أسباب الحيود عن قانون بير راجع لتأثيرات كيميائية كالبلمرة، التفكك تشكيل المعقدات فالاتحاد و البلمرة هما خاصيتان أساسيتان في الحيود عن قانون بير فناخذ كمثال على ذلك عملية تخفيف أيونات الكرومات الثنائية $Cr_2O_7^{2-}$ والبرتقالية اللون إلى أيونات الكرومات الأحادية $Cr_2O_4^-$ والتي تعطي لون اصفر، وهناك عوامل كيميائية أخرى فنجد كمثال على ذلك ذوبان مادة في مذيب معين تؤدي إلى حدوث انحراف في طيف الامتصاص إلى طول موجي أعلى مقارنة بغازات هذه المواد المذابة و يطلق على هذا الانحراف بالانحراف الأحمر أو يطلق عليه تأثير انزياح احمر، ويزداد هذا التأثير في المذيبات ذات ثابت عزل كهربائي عال وذلك لان الطاقة المستهلكة لإحداث الانتقال الالكتروني إلى الحالة المثيجة تكون قليلة، وبتالي

يكون الطول الموجي أكبر، أما انحراف الامتصاص إلى الأطوال الموجة الصغرى فيسمى بالانزياح الأزرق ويعتقد انه بسبب الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ ، أما العامل الكيميائي الآخر هو درجة الحرارة فللحرارة تأثير على التوازن الأيوني وكذلك فان للحرارة انزياح احمر بالنسبة لامتصاص الايونات في المحلول، فمثلا نلاحظ أن لون كلوريد الحديد ($FeCl_3$) في حامض كلور الماء يتغير خلال التسخين من اللون الأصفر إلى اللون الأحمر البني وعلى أي حال فان تأثير درجة الحرارة لا ياخذ بعين الاعتبار اذا كان تغيرها في حدود ± 5 درجة مئوية [33]

IV . 3 . 2 . — مكونات جهاز المطياف الضوئي

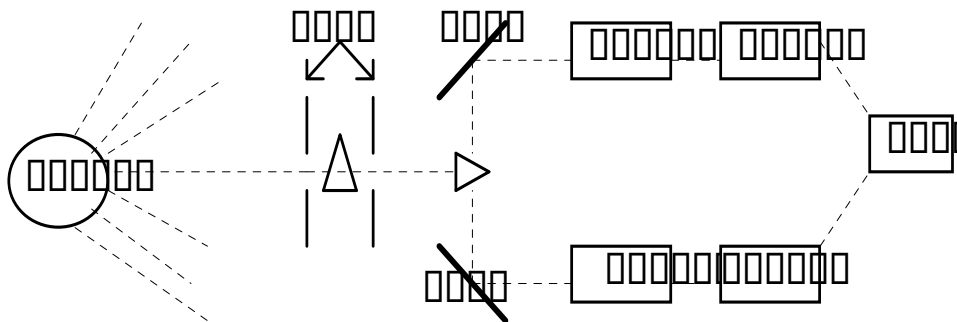
Les Constituants Essentiels D'un Appareil De Spectrophotomètre

كما هو مبين بمخطط توضيحي لجهاز المطياف الضوئي ذو الشعاعين في الشكل رقم (4 . V) فإن المكونات الأساسية لجهاز المطياف الضوئي هي: المصدر الضوئي، موحد اللون، و خلية الامتصاص. [21,20,18,17]

IV . 3 . 2 . 1 — المصدر الضوئي Lampe

المصدر الأكثر شيوعا و استخداما في المنطقة المرئية و المنطقة القريبة من تحت الحمراء هو مصباح تنكستين و الشعاع المتكون من هذه المصابيح يكون نتيجة ارتفاع درجة حرارة السلك. و هذا النوع من المصابيح يعطي شعاعا مستمرا في المنطقة 320 — 3000 نانومتر و على العموم هناك صفات هامة يجب توفرها في المصدر الضوئي وهي:

- يجب أن يكون I_0 في كل الحالات شعاعا مستمرا.
- يجب أن يكون مستقرا (ثابتا).
- يجب أن يكون الشعاع قابل للقياس في المنطقة التي يدور فيها البحث.



الشكل رقم (IV . 3) : مخطط توضيحي لجهاز المطياف الضوئي ذي الشعاعين [33]

IV . 2. 3. 2 – موحد اللون Monochromateur

و يستخدم لعزل شعاع أحادي اللون من شعاع متعدد الألوان و هناك عدة فوائدها يحصل عليها نتيجة استخدام شعاع أحادي اللون منها:
— يمكن تطبيق قانون بيير.
— ترتفع حساسية الجهاز.

IV . 2. 3. 3 – خلية الامتصاص Cellule D'absorption

يجب توفر شرطين في وعاء النموذج الأول هو صنعها من مادة منفذة لأشعة ذات أطوال موجية في المنطقة التي يجرى فيها البحث، و الثاني هو مصممة بشكل يسهل فيها قياس طول المسار، و الخلية المستخدمة في المنطقة المرئية و فوق البنفسجية تكون مصنوعة عادة من مادة الكوارتز، أما إذا استخدمت مادة الزجاج فإنها ستكون نافعة في المنطقة المرئية فقط.

IV . 2. 4 . – امتصاص الجزيئة للإشعاع

يعتمد امتصاص الجزيئة للإشعاع في المنطقة المرئية و فوق البنفسجية على التركيب الإلكتروني للجزيئة، و الطاقة الممتصة تؤدي إلى انتقال الإلكترون من مدار ذي طاقة منخفضة (حالة خمود) إلى مدار ذي طاقة عالية (حالة متهيجة) و يجب أن يكون فرق الطاقة بين الحالتين مساويا إلى الطاقة الممتصة.

IV . 2. 5 . – تحليل المركبات غير العضوية Analyse Des Constituantes Inorganiques

تم الطريقة الشائعة لتحويل الأصناف التي لا تمتص الإشعاعات إلى أصناف تمتص عن طريق تفاعلات تعقد (عامل كلابه) وبتالي نستخدم متصلات لتعيين المركبات المعدنية النزررة و زيادة قيمة امتصاصيتها.
توجد عوامل تعقد عديدة تستخدم في طرق التحليل الكمي و تحدد هذه وفقا لشروط التالية :
1 – يجب أن يكون تفاعل التعقد مكتملا، و يتفق مع حسابات كميته.
2 – يجب أن يكون المعقد مستقرا.
3 – يجب أن لا يتداخل طيف امتصاص المعقد مع طيف امتصاص المتصلة أو الأيون المعدني.
و علاوة على ما ذكر أعلاه فيمكن إحراز ميزتين أخرتين عند تحول الأيون المعدني إلى معقد فنلاحظ أن عامل الكلابة يتفاعل مع أعداد قليلة من الأيونات المعدنية هذا ما يعطيه نوعا من الانتقائية ويمكن أن يتفاعل عامل الكلابة مع عدة أيونات معدنية لكنه يعطي مع كل معدن قيمة امتصاص معينة تختلف عن الأخرى لدرجة تمكننا من تعيين الأيون المعدني في وجود الأيونات الأخرى، هذا و تتأثر قيمة امتصاص محاليل المعقدات بمتغيرات متعددة و من المحتمل أن يكون أهم هذه المتغيرات هو تأثير الاتزان. [36]

IV . 2 . 6 . — حساسية الطرق الطيفية الضوئية Sensibilité

إن العلاقة العددية للحساسية في الطرق الطيفية اللونية هي نفسها علاقة الامتصاصية الجزئية (ε) عند الطول الموجي λ . max للامتصاص الأعظمي للصبغ الملون:

$$\varepsilon = \frac{A}{C \cdot b} \quad (8)$$

A: الامتصاصية.

C: تركيز المادة الملونة (مول/لتر).

b: طول خلية التحليل (سم).

إذا قدرت (b) بالسنتيمتر فإن ε يقدر بوحدة (لتر.مول⁻¹.سم⁻¹)، و ε في العلاقة أعلاه يمثل ميل منحنى الامتصاص، و لأجل الدقة تكتب ε على سبيل المثال على الشكل التالي 24000 بدلا من الكتابة 2.4 410 أو 2.40 410 و تكون الطرق الطيفية اللونية ذات حساسية عالية إذا كانت قيمة ε أكبر من 1 410. أما إذا كانت ε أقل من 1 310. فتعتبر الطريقة ذات حساسية ضعيفة. إنه من الملائم التعبير و المقارنة بين حساسيات الطرق الطيفية اللونية بحد الامتصاصية النوعية و هي تنتج من قسمة الامتصاص المولاري على الوزن الذري للعنصر المعيار و 1000.

$$a = \frac{\varepsilon}{MA \cdot 1000} \quad (9)$$

و تقدر a بوحدة (مل.غ⁻¹.سم⁻¹) و هي توافق إلى امتصاصية محلول تركيزه بالمادة الملونة 1 مغ/لتر في خلية قياس طولها 1 سم. كما أن حساسية الطرق الطيفية اللونية غالبا ما يعبر عنها بدليل الحساسية المعطى من طرف ساندل (Sandell) و الذي يمثل عدد الميليغرامات في واحد ميليلتر من المادة الملونة و التي تكون امتصاصيتها 0.001 في خلية تحليل طولها 1 سم فدليل الحساسية S يقدر بوحدة ميكروغرام/سم² و هي ($S=0.001/a$). تتعلق حساسيات الطرق الطيفية اللونية كثيرا بأحادية اللون للإشعاع فقيمة ε تنقص كلما أزداد عرض الموجة و كذلك بعدد الموجات الذي تكلمنا عليه آنفا، و في بعض الطرق الطيفية اللونية تتعلق الحساسية بنوعية الكاشف المستخدم .

تناقش الحساسية في مراجع كثيرة على أساس ما هي الحدود الصغيرة من التراكيز التي يمكن قياس امتصاصيتها، و حدود التراكيز (الكشف) التي يمكن قياس امتصاصيتها يمكن حسابها من العلاقة التالية:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C \quad (10)$$

فإذا كانت الامتصاصية الصغيرة التي يمكن قياسها هي 0.02 و الطول الأقصى لخلية التحليل هو 2سم و معامل الامتصاص المولاري لطريقة ذات حساسية جيدة هو 10^4 . $\epsilon = 1$. بالتعويض في العلاقة أعلاه نحصل على ($c = 10^{-6}M$) و في حالة عنصر وزنه الذري 100 غ فإن:

$$a = \frac{1 \cdot 10^4}{100 \cdot 1000} = 0.1 \text{mg/lit} \quad (11)$$

كما يمكن زيادة حساسية الطريقة بزيادة طول المسار الضوئي **b** مثلاً إلى 5سم ، أو باستعمال التركيز الأولي، و بالاستخلاص يمكن الوصول إلى حدود الكشف 0.02مغ/لتر و كذلك إلى 0.002 مغ/لتر كما هو الحال في تعين البور [35].

IV . 2 . 7 . — دقة الطرق الطيفية الضوئية: Précision

في الكيمياء التحليلية يستعمل حد الدقة للدلالة على إعادة نتائج القياس بقيم متطابقة (Reproductibility) و تتعلق الدقة في الطرق الطيفية اللونية بتركيز المادة الملونة و كذلك بتقنيات القياس المستعملة ، فالطرق البصرية تعطي نتائج بدقة 5 — 10% و الدقة في الطرق الكهروضوئية تكون في حدود 0.5 — 2%. و الدقة التي يمكن الحصول عليها هي دالة للامتصاصية المقاسة فكلما كانت التراكيز المعينة صغيرة كلما كانت الدقة ضعيفة (خطأ القياس كبير). و الامتصاصية التي تقاس بدقة قصوى يمكن حسابها من العلاقات التالية:

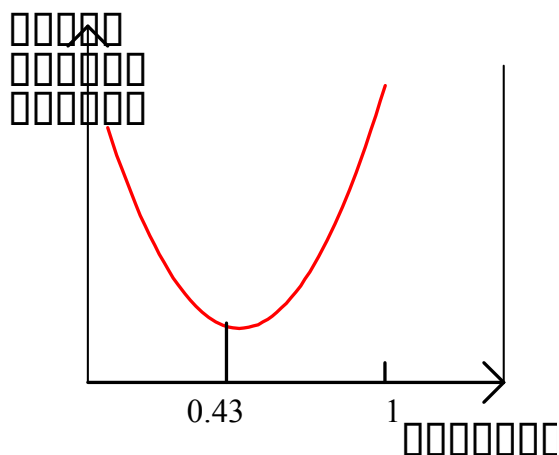
$$c = a \cdot \log \frac{I_0}{I} = a \cdot \log x \quad x = \frac{I_0}{I} \quad \dots(12)$$

$$dc = \frac{(a \log e) dx}{x}$$

$$\frac{dc}{c} = \frac{(a \log e) dx}{a \cdot x \cdot \log x} = \frac{0.434 dx}{x \cdot \log x} \quad \dots(13)$$

بتفاضل هذه العلاقة و وضع المشتقة الثانية تساوي صفر يظهر بأن الخطأ الأدنى يكون عند $A = \log x = 0.434$ النتائج التجريبية لتعلق أخطاء القياس النسبية على قيم الامتصاص المقاسة منحرفة بشكل ملحوظ عن المنحنى

النظري المبين في الشكل رقم (IV . 6) و الخطأ النسبي المحصل عليه عمليا يقع أعلى القيمة 0.43 و مجال الامتصاص الملائم للقياسات الدقيقة يمتد إلى أكثر من A=1 في بعض أجهزة القياس. و الأخطاء الناتجة عن قياس



الشكل رقم (IV . 4): تعلق الخطأ النسبي المقاس بالامتصاصية [35]

الامتصاصية عادة تعتبر صغيرة مقارنة بالأخطاء الناجمة عن العمليات الكيميائية في التحليل. في بعض الطرق الطيفية يكون لون المعقد غير ثابت مع الوقت و في طرق أخرى يتغير لون المعقد بتغير درجة الحرارة إلى أكثر من 3 – 5 درجات مئوية، بالإضافة إلى أن بعض المعقدات الملونة حساسة جدا لتغير الـ pH فالتغير بمقدار 0.1 يسبب خطأ مقداره 5% في بعض الحالات، و هناك أخطاء أخرى محتملة الحدوث نتيجة التفاعلات المتنافسة و كذلك التغير الكبير في القوة الأيونية لمحلول العينة [35] و هذه أحد مشاكل هذه الدراسة (العينة المدروسة تحتوي على الأقل أربعة عناصر).

IV . 2 . 8 – الانتقائية في طريقة التحليل الطيفية الضوئية Sélectivité

حسب التعريف الموصى به من طرف هيئة الأمم المتحدة للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC)، الكاشف الذي يتفاعل مع عدد محدود من العناصر يعتبر كاشف انتقائي والكاشف الذي يتفاعل مع عنصر واحد يعتبر كاشف اختصاصي، إن انتقائية التفاعلات الملونة في طرق التحليل بالمطيافية الضوئية تتعلق بطبيعة الكاشف ودرجة تأكسد العنصر والـ pH الوسط وطبيعة الكاشف المعقد المستعمل للعناصر المتداخلة، إلى أنه وبالرغم من استعمال كل هذه العوامل فإن بعض العناصر تبقى متداخلة وبتالي يجب عزل هذه العناصر أثناء المعايرة وتتم عملية الفصل بعدة طرق منها الترسيب، الترسيب المصاحب الاستخلاص. محل عضوي والتبادل الأيوني، يوجد عدد قليل جدا من الكواشف والتفاعلات الاختصاصية لعنصر واحد ومن الأمثلة النادرة نجد الكاشف كيبروان (Cuproine) للنحاس (I)، و باتوفينانترولين للحديد (II).

إن تغير درجة التأكسد لبعض العناصر يؤدي إلى عدم تفاعلها مع بعض الكواشف و على سبيل المثال في تعيين النيوبيوم (Nb) بواسطة التيوسيانات فإن الحديد لا يتداخل دليل إلى اختزاله بالحديد (II).

كما تعتمد الانتقائية لكثير من الطرق على اختيار الـ pH الوسط المناسب للتفاعل، فقيم الـ pH تؤثر على عملية الاتزان في التفاعل الحادث مما يؤدي إلى انزياحه يمينا أو شمالا و بالتالي تغير في لون المحلول ومجال قيم الـ pH المطلوبة لحدوث التفاعل متعلقة بطبيعة العنصر المعدني و الكاشف.

إن إحداث الانتقائية في الطرق المطيافية اللونية يحصل 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 المناسبة. و الجدول رقم (3 .IV) يبين بعض كواشف الحجب المهمة و المستعملة في طرق التحليل بالمطيافية اللونية لبعض العناصر المعدنية [35].

الجدول رقم (3 . IV) بعض كواشف الحجب المهمة و المستعملة في طرق

التحليل بالمطيافية اللونية لبعض العناصر المعدنية [35]

العنصر	كواشف الحجب المستعملة
Ag	Thiourea, NH ₃ , Cl ⁻ , I ⁻ , Br ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CN ⁻
Ca	EDTA, Citr, Tartr, P ₂ O ₇ ⁴⁻
Cr(III)	EDTA, Citr, Tartr, Oxal, Acet
Cu	NH ₃ , I ⁻ , CN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Thiourea, EDTA, Citr, Tartr
Fe(III)	F ⁻ , PO ₄ ³⁻ , P ₂ O ₇ ⁴⁻ , EDTA, Citr, Tartr, Oxal, Sulphosal
Fe(II)	CN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Phen
Ni	CN ⁻ , EDTA, NH ₃

مصطلحات: خلات: Acet ، أكسالات: Oxal ، سترات: Citr ، تترات: Tartr ، ثلاثي إيثانول أمين سيلفو سليسالات: Sulphosal .

3 . IV — تحليل العناصر المعدنية الموجودة بمياه الصرف للمصنع:

1.3 . IV — 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: 1، 10 — فينانترولين (1,10-Phenanthroline).

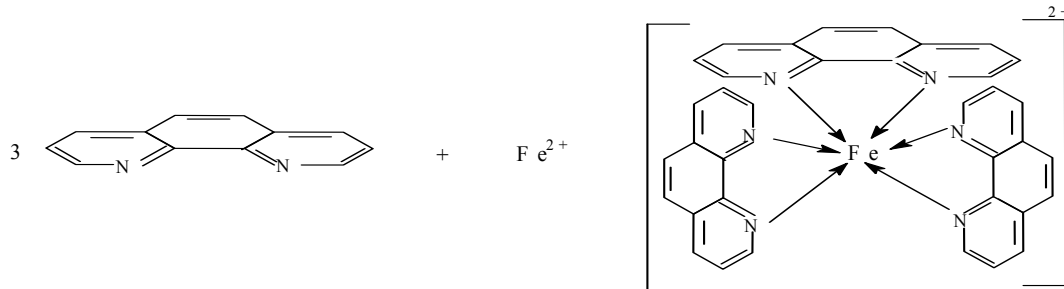
2: 2، 2 — ثنائي بيريديل (2,2'-Bipyridyl).

3: باتوفينانترولين (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 — فينانترولين فهو الكاشف الأكثر استعمالاً في تحديد الحديد(II) الذي يعطي معه معقد ثابت ذو لون بني محمر، و التفاعل الحادث هو:



هذه الطريقة ذات حساسية عالية حيث نجد أنه عند $\lambda_{max} = 512nm$ 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 استخداماً هو كالوريد هيدروكسيلامي (NH₂OH HCl) في وسط حامضي و يستعمل محلول منظم لتثبيت قيمة الـ pH و المحلول المنظم اللائق هو محلول حامض الخليك و خللات الأمونيوم (CH₃COOH/CH₃COONH₄).

الكاشف 1، 10 — فينانترولين و الكاشف ثنائي بيريديل إلى جانب أيون الحديد(II) فهما يشكلان معقدات ملونة مع عناصر أخرى مثل (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 الكادميوم و التي تكون أكثر ثباتاً من معقد الحديد(II)، حيث تستعمل (EDTA) لحجبها أما أيونات النحاس الثنائية فتحجب بواسطة حامض التيوغليكوليك (Thioglycolic). الفوسفات، الأوكسالات و الفلوريد لا تتداخل إذا كان pH الوسط أقل من 4.

يستخدم الكاشف 1، 10 — فينانترولين لتعيين كميات نزرة من الحديد في السبائك و الحامات و المعادن و جميع أنواع المنتجات الصناعية [36، 34، 33].

الأيونات (Au, CrO_4^{2-}) تعيق المعايرة و الأيونات ($Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}$) تشكل مع (D. M. G) معقدات ملونة ذائبة تتداخل في تعيين النيكل، و هذه المعقدات تتفكك بـ إيثيل ثنائي أمين رباعي الخلات (EDTA) و بالاستخلاص يعزل النيكل عنها، و وجود الهيدروكسيلامين كلوروهيدرات (NH_2OH) (HCl) يقوي عملية الاستخلاص و يمنع تداخل النحاس و المنغنيز.

عند رج المستخلص العضوي بحامض كلور الماء المخفف (HCl 0.5N) يتفكك المعقد $[Ni(HDm)_2]$ و النيكل يمر كليا إلى الطور المائي، عند معالجة هذا الطور المائي بـ (D. M. G) و العامل المؤكسد و الأمونيا يتحول النيكل إلى المعقد $[Ni(HDm)_3]^{2-}$ ذو اللون الأحمر البني. تستعمل هذه الطريقة لتعيين النيكل في عينات مختلفة: (Al, Zn, Pb, Sn, Cd, Zr) و مركباتها، تنغستين، Be، التربة، النحاس و سبائكها، المشتقات البترولية، الزيوت، مياه البحار و في الهواء [33، 34، 36].

IV . 3.3 . – الكروم :

يعين الكروم عادة بواسطة الكاشف ثنائي فينيل كربا زيد $CO(NHNHC_6H_5)_2$ (diphenylcarbazide) 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 كربا زيد:

يتفاعل هذا الكاشف مع الأيونات $Cr(VI)$ في وسط حامضي معطيا لون بنفسجي حيث نجد عند $\lambda_{max} = 546nm$ فإن $\epsilon = 4.1710^4$ و $a = 0.80$ 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: ($Na_2O_2, H_2O_2, (NH_4)_2S_2O_8, KMnO_4$)... إلخ.

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 حجبها 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 كربا زيد، 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 (naphtalène 2-sulphonate).

تستعمل هذه الطريقة لتعيين الكروم في الحديد، الفولاذ، السبائك الحديدية، النيكل، القصدير و عناصر أخرى، و في المياه الصناعية، المواد البيولوجية، الماء، الهواء و الخشب [33، 34، 36].

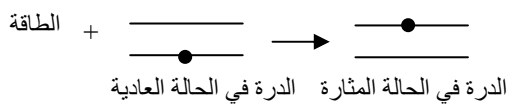
IV . 3. 4 – النحاس:

توجد الكثير من الكواشف العضوية التي تعطي مع أيون النحاس معقدات ثابتة و ملونة، و من بين هذه الكواشف ذات الانتقائية الجيدة بالنسبة للنحاس (II) نجد: ثنائي تيزون (dithizone)، ثنائي تيوكربامات (dithiocarbamate) و الكيبرزون (cuprizone)، و بالنسبة للنحاس (I) نجد: الكاشف كيروان (Cuproine)، بالإضافة لكواشف أخرى مثل اوكساليل ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد (oxalyldihydrazide-acitaldehyde) ذو الحساسية العالية و حدود الكشف 6 مغ/لتر. طريقة أوكسا ليل ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد: النحاس (II) يعطي مع هذا الكاشف في وسط pH=9.3 معقد ملون باللون البنفسجي [41].

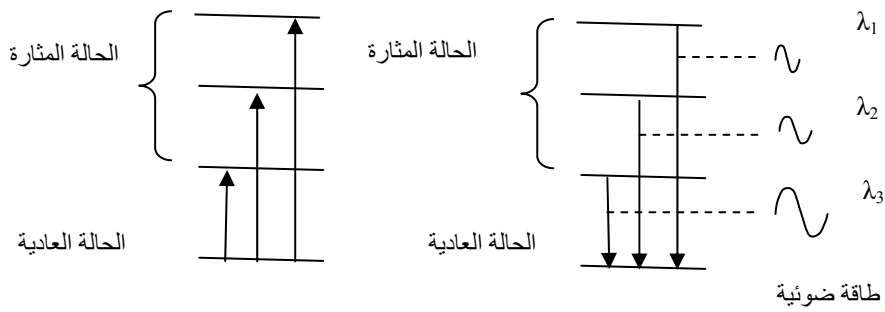
IV . 4. الامتصاص الذري [42]

يشمل التحليل الطيفي لدارات ثلاث طرق هي الامتصاص الذري الانبعاث الذري و الانبعاث الفلوروسنسي و يعتبر الامتصاص الذري أكثر الطرق استخداما في التحليل الكيميائية. ترتبط طرق الانتقالات الالكترونية بين مستويات الطاقة في أغلفة التكافؤ ومستويات الطاقة الأعلى نتيجة لامتصاص الطاقة. تتكون الذرة من نواة يحيط بها الالكترونات، و يحتوي كل عنصر على عدد محدود من الالكترونات، تشغل مستويات الطاقة ثابتة حول النواة و تتوزع الالكترونات في المدارات المختلفة بنظام معين، بحيث تشغل الالكترونات المدارات ذات الطاقة المنخفضة القريبة من النواة بينما تبقى المدارات ذات الطاقة المرتفعة البعيدة عن النواة خالية من الالكترونات، و يطلق على الدرات في توزيعها الالكتروني الحالة العادية للذرة.

إذا أعطينا لدارت كمية مناسبة من الطاقة وهي في حالتها العادية، يحدث امتصاص لهذه الطاقة و ينتقل إلكترون من الالكترونات التي تشغل المدارات الخارجية إلى مدار أعلى في الطاقة، و يطلق على الذرات في هذه الحالة الذرات المثارة و يطلق على هذه العملية الإثارة الذرية أو الامتصاص الذري. وهذه الذرات المثارة غير ثابتة نتيجة للتوزيع الالكتروني الجديد، و سرعان ما تعود إلى حالتها العادية، و ذلك برجوع الالكترونات المثارة إلى موضعها الأصلي، و تفقد الذرات الطاقة الممتصة في صورة طاقة إشعاعية مساوية لكمية الطاقة الممتصة و يطلق على هذه العملية الانحلال و يوضح الشكل رقم (5.V) كل من عملية الإثارة و الانحلال:



و الطاقة التي تحدث في عملية الإثارة في الذرات قد تكون طاقة إشعاعية أو طاقة كهربائية، أو طاقة حرارية ويلاحظ أن الطول الموجي للأشعة الممتصة الممتصة أو المنبعثة من الذرات تكون مرتبطة بعملية الانتقال الإلكتروني المؤدية لهذا الامتصاص أو الانبعاث. ونظرا لأن كل عنصر له تركيبه الإلكتروني، و في العناصر الثقيلة حيث يكون عدد مستويات الطاقة كبيرا، يكون هناك أكثر من احتمال لعملية الانتقال الإلكتروني، ويعطي كل انتقال أشعة ضوئية ذات طول موجي خاص.

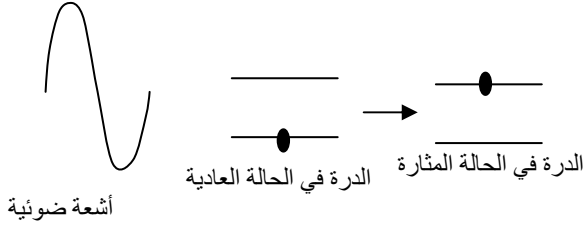


شكل رقم (IV . 6): الإثارة الذرية و الانبعاث الذري تتم على أطوال موجية محددة لكل عنصر

و عملية الإثارة والانحلال تحدث في الطرق الخاصة بالتحليل الطيفي لذرات والسابق الإشارة إليها.

1.4.V-الامتصاص الذري

في الامتصاص الذري يكون مصدر الإثارة الذرية طاقة إشعاعية ذات طول موجي مناسب لعملية الانتقال الإلكتروني في العنصر المراد دراسته.



شكل - رقم (IV . 7):

عملية الامتصاص الذري

Atomic Absorption Process

أي أنه لكي تتم عملية الامتصاص الذري أو الانتقال الإلكتروني يجب أن تكون طاقة الأشعة $E=h.\mu$ مساوية للفرق في الطاقة ΔE بين مستويي الطاقة الذي يوجد فيه الإلكترون واحد و مستويات الطاقة الأخرى وغير مشغولة بالإلكترونات.

ويلاحظ أنه في عملية الامتصاص الذري أن الكمية التي تقاس هي كمية الأشعة الممتصة على طول الموجي الذي يحدث عنده الانتقال الإلكتروني. وذلك عند مرور الأشعة على الذرات وزيادة عدد الذرات الموجودة في المسار الضوئي تؤدي إلى زيادة كمية الضوء الممتص. وبذلك فإنه بقياس كمية الضوء الممتص يمكن تقدير العناصر كيميا، و باختيار الطول الموجي المناسب الذي يحدث عنده الامتصاص لعنصر ما دون العناصر الأخرى، فإنه يمكن تقدير هذا العنصر في وجود العناصر الأخرى. وإجراء عملية التقدير الكمي للعناصر الأخرى يجب أولاً تحويل هذه العناصر من صورتها المرتبطة في الجزيئات إلى الصورة الذرية الحرة، ويتم ذلك بتعريض المركبات إلى طاقة حرارية مناسبة تكفي لتكسير الروابط الكيميائية في الجزيئات وانفراد العنصر في صورة ذرية، و يتم ذلك عن طريق رش محلول المركب في لهب ذي درجة حرارة مناسبة وتحت هذه الظروف فإن الذرات في الحالة العادية تكون قادرة على امتصاص الأشعة الضوئية، مما يجعل الامتصاص الذري أكثر الطرق استعمالاً في تقدير العناصر.

IV . 2.4- جهاز الامتصاص الذري

الامتصاص الذري هو العملية التي تتم عندما تمتص الذرات الموجودة في الحالة المنفردة العادية الأشعة الضوئية عند طول موجي معين، وتنتقل إلى الحالة المثارة، و تزداد كمية الأشعة الممتصة عند هذا الطول الموجي بزيادة الأشعة الممتصة عند هذا الطول الموجي بزيادة عدد ذرات العنصر الموجودة في مسار الأشعة. والعلاقة بين كمية الأشعة الممتصة وتركيز العنصر المراد تقديره يمكن الحصول عليها باستعمال مادة قياسية معروفة التركيز تحتوي على العنصر المراد تقديره، على أن تكون الصورة الطبيعية و الكيميائية لهذا العنصر مماثلة لصورته في

المادة المجهولة التركيز، و من تركيز العنصر في المادة القياسية وكثافة الامتصاص الضوئي يمكن رسم المنحني القياسي لهذا العنصر، و الذي يوضح العلاقة بين الامتصاص الضوئي والتركيز. ومن تم يمكن تقدير العنصر في العينة المجهولة، وذلك بقياس الامتصاص الضوئي للعينة، ومن هذا الامتصاص الضوئي يمكن تقدير تركيزه بالاستعانة بالمنحني القياسي.

الجهاز: يتكون جهاز الامتصاص الدري من الأجزاء التالية:

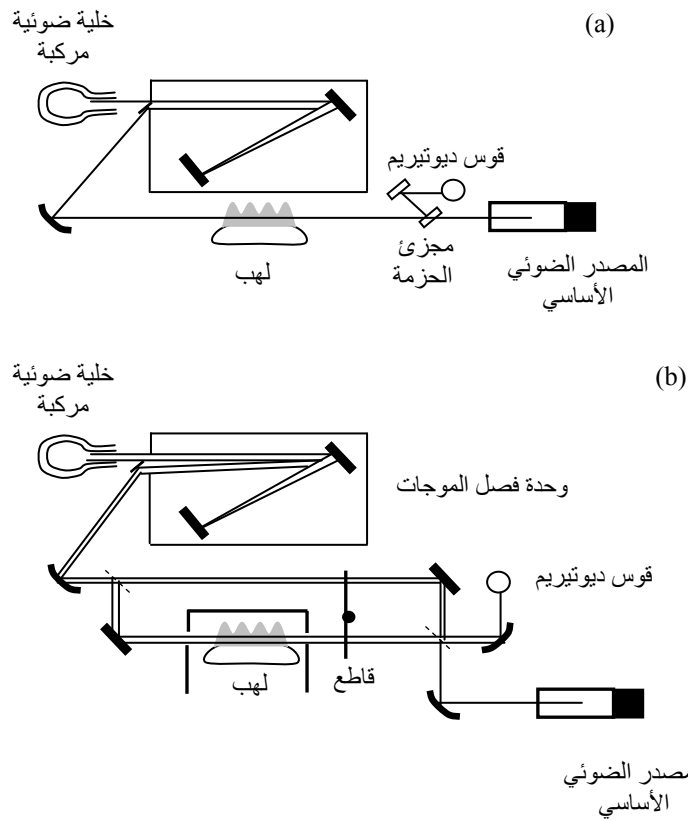
1— مصدر الأشعة

2— وحدة تحويل العناصر المرتبطة إلى الصورة الدرية

3— وحدة فصل الأطوال الموجبة

4— وحدة قياس طاقة الأشعة

ويوضح الشكل (8.IV) تركيب الجهاز ذي الحزمة الواحدة والجهاز ذي الحزمتين

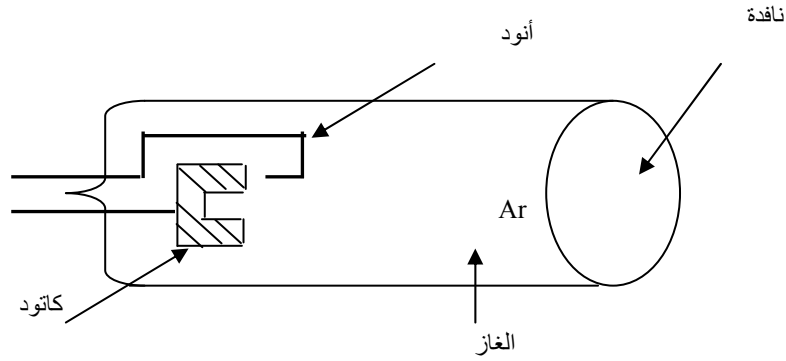


شكل (8 . IV) جهاز الامتصاص (a) الجهاز ذو الحزمة الضوئية (b) الجهاز ذو الحزمتين

1 (مصدر الأشعة

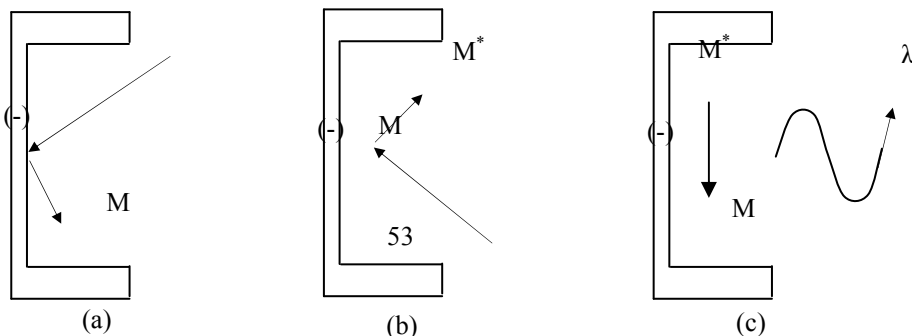
إثارة الذرات تحتاج إلى طيف خطي يكون مدى الأطوال الموجية فيه صغير جدا.

ونظرا لان كل عنصر يحتاج إلى أشعة ذات طول موجي محدد لإثارته، فإن أكثر المصادر المستخدمة في الإثارة الذرية هي لمبة الكاتود المفرغة. ويستخدم لكل عنصر لمبة يكون الكاتود فيها مكونا من العنصر المراد تقديره. — تتكون لمبة الكاتود شكل (9.IV) من أنبوبة اسطوانية يتكون جدارها من طبقة رقيقة من الزجاج، وتحتوي في احد جانبيها على نافذة شفافة، توجد بداخل أنبوبة الكاتود والذي يكون في شكل اسطواني ومصنوع من العنصر المراد إنتاج أشعة الإثارة الخاصة به ، أما الانود فيكون في شكل سلك مواجه للكاتود ويوجد بداخل الأنبوبة غاز النيون Ne ، أو الارجون Ar تحت ضغط منخفض.



شكل رقم (9. . IV) : -لمبة الكاتود المفرغي

و باستخدام فرق الجهد بين الكاتود والانود يؤدي ذلك إلى تأين بعض جزيئات غاز الأروغون Ar إلى ايونات موجبة Ar^+ ، وتتحرك هذه الايونات بعجلة نتيجة لفرق الجهد حيث تصطدم بجدار الكاتود ، وينتج عن هذا الاصطدام انفصال بعض دارة العنصر M من جدار الكاتود ، وتصطدم هذه الايونات بدورها بايونات الغاز حيث تحدث لها إثارة M^* ، وتفقد هذه الذرات المثارة طاقتها في صورة إشعاع وتتحول إلى ذرات في حالتها العادية M . ويوضح الشكل (10 . IV) هذه الخطوات.



و الأشعة الناتجة من عملية الانبعاث في لمبة الكاتود تكون مميزة للعنصر المكون للكاتود، ولذلك تستخدم هذه الأشعة في إثارة نفس العنصر المراد تقديره، لان طاقة الفوتونات لهذه الأشعة تكون مساوية للطاقة اللازمة للانتقالات الالكترونية لنفس العنصر، و على ذلك تستخدم لمبة الكاتود في هذه الحالة كمصدر ضوئي لتقدير عنصر واحد هو نفس العنصر المكون لمادة الكاتود، ويطلق على الللمبة في هذه الحالة لمبة العنصر الواحد . إلا أن مادة الكاتود يمكن أن تتكون من خليط عناصر وتحتوي الأشعة الناتجة من هذه الللمبة في هذه الحالة على جميع الأطياف الخاصة بالعناصر المكونة للكاتود، وفي هذه الحالة فانه يمكن استخدام هذا النوع من لمبة الكاتود (لمبة العناصر العديدة) في تقدير جميع العناصر المكونة للكاتود، ولكن يراعي في هذه الحالة اختيار الطول الموجي الخاص بالعنصر المراد تقديره واستبعاد بقية الأطوال الموجية باستخدام وحدة فصل الأطوال الموجية.

تعتبر لمبة الكاتود مناسبة لتقدير جميع العناصر الغير طيارة ولكنها لا تكون مناسبة كمصدر ضوئي للعناصر الطيارة، حيث تكون فترة حياة الللمبة في هذه الحالة قصيرة جدا. كما أن كثافة الأشعة الصادرة منها تكون صغيرة جدا، وتستخدم لمبة التفريغ الكهربي بدون أقطاب كمصدر ضوئي للعناصر الطيارة. و يجب الإشارة إلى أن لمبة الكاتود ذات العنصر الواحد ينتج عنها أيضا مجموعة من الخطوات الطيفية، التي تنتج من جميع الانتقالات الانتقالية المسموح بها في عنصر الكاتود وعادة يجرى التقدير باستخدام هذه الخطوط، وهو عادة الإشعاع ذي الكثافة المرتفعة. ومن ناحية أخرى يلاحظ انه في وحدة اللهب التي يتم فيها تحويل العنصر من الصورة المرتبطة إلى الصورة الذرية، وينتج طيف مستمر نتيجة لإثارة جزيئات الغاز المستخدم كوقود. كما أن تحويل العنصر من الصورة المرتبطة إلى الصورة الذرية قد يشمل تحويل بعض الذرات للعنصر إلى الصورة المثارة وبالتالي ينتج عنها نتيجة رجوعها إلى الحالة العادية.

ولتفادي تداخل هذا الطيف المستمر في عملية الضوء فانه يجرى تضمين (تعديل) للمصدر الضوئي، حيث يسمح لكثافة الحزمة الضوئية بان تتغير (تتأرجح) في مدى صغير على تردد ثابت، وذلك باستخدام قاطع ميكانيكي متناوب يوضع بين المصدر الضوئي واللهب، أو بتشغيل لمبة الكاتود باستخدام تيار مستمر نابض مع استخدام دائرة تيار متردد في وحدة قياس معدلة للترديدات المتغيرة، و على ذلك فإن وحدة الكشف سوف

تستقبل نوعين من الإشعاع، أحدهما مستمر من اللهب، والآخر غير مستمر (متناوب) من المصدر الضوئي، ويجوّل كل منهما إلى إشارات كهربية. ويمكن باستخدام نظام الكتروني بسيط الاستجابة للتيارات الكهربائية المتناوبة الناتجة من المصدر الضوئي، من إهمال التيار الكهربائي الناتج من اللهب. تضمين (تعديل الأشعة): هي العملية التي يتم فيها تغيير متناوب لأحد الخصائص للحركة الموجية باستخدام وسائل ميكانيكية أو قد يكون بتضمين الكتروني. التضمين الميكانيكي: في هذا التضمين يستخدم قاطع متناوب يقطع مسار الأشعة عددا من المرات في الثانية وبذلك تحول الأشعة المستمرة إلى أشعة متناوبة (تناوب في الكثافة). التضمين الإلكتروني: فانه يتم تضمين الموجات عن طريق تراكبها مع موجة أخرى، ويطلق على الموجة الأصلية في هذه الحالة الموجة الحاملة، وعلى الموجة المترابطة معها موجة التردد السّمي. وهناك ثلاثة أنواع من التضمين الإلكتروني:

1— تضمين السّعة الموجية

2 — تضمين لطور الموجة

3 — تضمين لتردد الموجة

ففي حالة تضمين التردد تظل السعة الموجية للموجة الحاملة ثابتة، بينما يحدث تضمين لترددتها نتيجة لتراكبها مع موجة التردد السّمي، ويكون التضمين في صورة تغيير غير منتظم للتردد حول القيمة الأصلية، أي يكون في تأرجح للتردد أكبر و أقل من القيمة الأصلية، وعدد مرات التغيير في الثانية يعادل تردد موجة التردد السّمي، وفي حالة تضمين السّعة الموجية يبقى تردد الموجة الحاملة ثابتا بينما يحدث تضمين للسّعة الموجية.

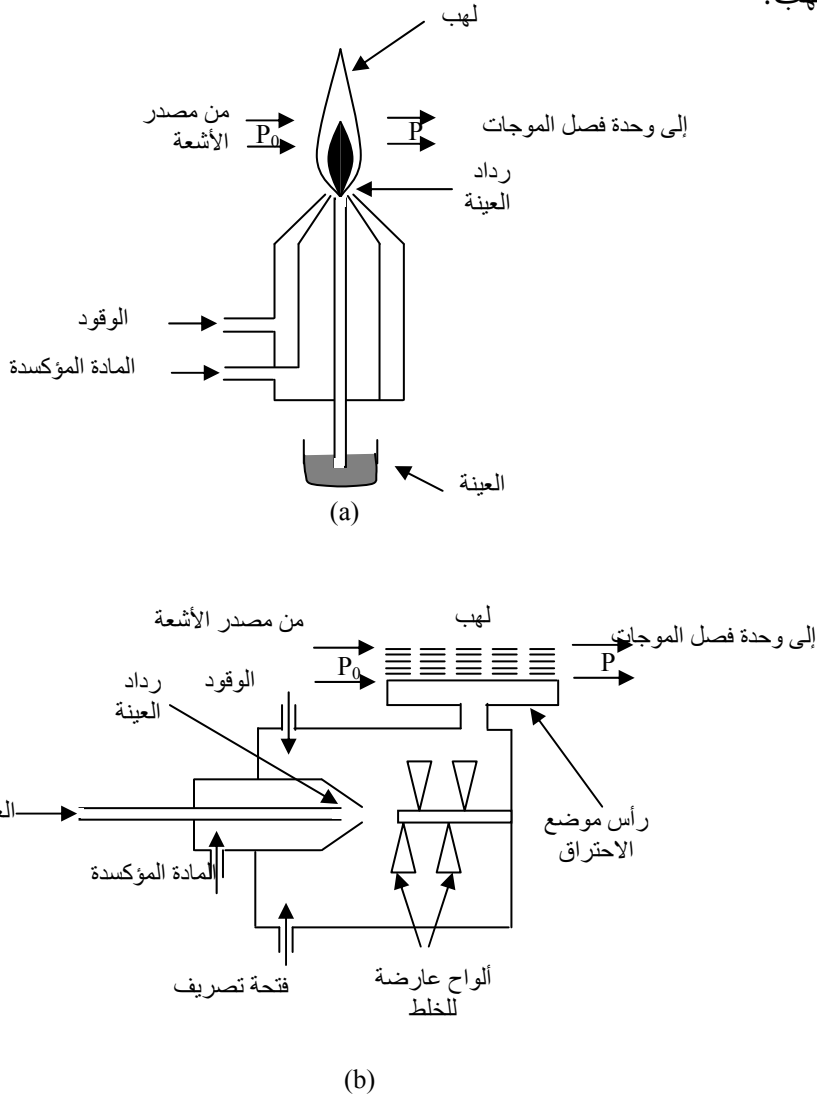
2 (وحدة تحويل العناصر للصورة الذرية (المرداذ)

في تقدير العناصر بالامتصاص الذري يجب تحويل العناصر المرتبطة في مركباتها إلى الصورة الذرية العادية. وأكثر الطرق استخداما هو حرق محلول المادة في لهب، فيسحب محلول المادة ويرش في صورة رداد دقيق في اللهب، حيث تعمل درجة الحرارة على تفكيك الروابط في الجزيئات وتتحول الذرات إلى الصورة الحرة في منطقة اللهب.

وبذلك يتم امتصاص أشعة المصدر بواسطة الذرات المنتشرة في هذه المنطقة. لكن يلاحظ انه ينتشر في منطقة اللهب أيضا جميع الذرات الداخلة في تكوين المركبات، إلا أن الامتصاص يتم بواسطة الذرات التي تكون طاقة الانتقال الإلكتروني فيها مساوية لطاقة الفوتون للأشعة المارة على اللهب. ولذلك تظهر أهمية اختيار الطول الموجي المناسب للعنصر المراد تقديره فوجود العناصر الأخرى.

تستخدم عادة الغازات الطبيعية كوقود في عملية احتراق الغازات المختلفة والمستخدم كوقود في أجهزة الامتصاص الذري.

يوجد نوعان من وحدات الاحتراق شكل 11 – وهما وحدة الاحتراق العادي وهما (الاحتراق الاستهلاكي) حيث يتم خلط العينة وغاز الوقود والمادة المؤكسدة عند فتحة اللهب حيث يتم سحبها بواسطة الهواء ليتم احتراقها ووحدة الخلط قبل الاحتراق ويتم فيه رش العينة في وعاء كبير بواسطة تيار من المادة المؤكسدة ومرشوش العينة يتم خلطها بعد ذلك مع غاز الاحتراق بواسطة ألواح عارضة، ثم يدفع الخليط بعد ذلك إلى فتحة اللهب.



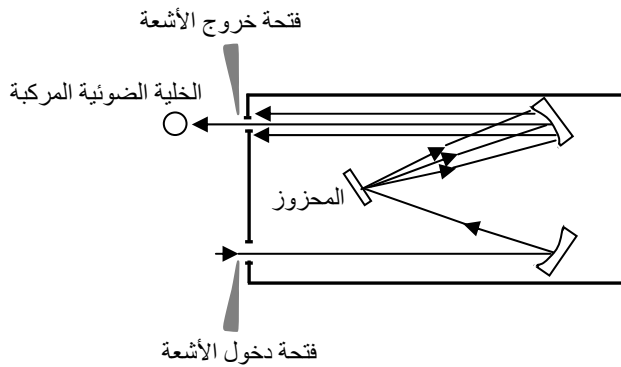
3 (وحدة فصل الأطوال الموجية) شكل رقم (IV . 11): أنواع وحدات الاحتراق في الامتصاص الذري

إن وظيفة وحدة فصل الأطوال الموجية هو فصل الأشعة ذات الطول الموجي المستخدم في التقدير عن باقي أشعة المصدر، وتستخدم معظم أجهزة الامتصاص الذري المنشور أو المغزوز، وكما هو موضح في الشكل (IV . 12) فإن أشعة المصدر التي تحتوي على عدة أطوال موجية من خلال فتحة صغيرة في وحدة الفصل، حيث يتم انعكاسها بواسطة مرآة إلى سطح المغزوز ونتيجة لانعكاس الأشعة على سطح المغزوز يحدث فصل للأطوال الموجية، وبانعكاس الأشعة مرة أخرى بواسطة مرآة فإنها توجه إلى فتحة خروج ومنها إلى

وحدة القياس (الخلية الضوئية المركبة). كما هو موضح بالشكل فان فتحة الخروج تسمح بمرور عدد محدود من الأطوال الموجية، بينما تمنع خروج بقية الأطوال الموجية ، والذي يحدد الأطوال الموجية التي تخرج من فتحة الخروج هو الوضع الهندسي للمحزوز، أما الذي يحدد عدد الأطوال الموجية هو عرض فتحة الخروج. ويوجد نوعان من الأجهزة يتوقفان على النظام الضوئي: احدهما يعمل باستخدام حزمة إشعاعية واحدة، والآخر يعمل باستخدام حزمتين:

الأجهزة ذات الحزمة الواحدة: فان الأشعة الضوئية من المصدر الضوئي بعد مرورها على العينة (اللهب) توجه إلى وحدة فصل الأطوال الموجية، ومنها يوجه الشعاع المستخدم في التحليل إلى وحدة الكشف حيث يجرى تقدير طاقة الأشعة.

الأجهزة ذات الحزمة المزدوجة: فان الشعاع الخارج من المصدر يفصل إلى حزمتين بواسطة فاصل للحزمة، حيث توجه إحدهما إلى العينة (حيث يحدث امتصاص) أما الحزمة الأخرى والتي تشمل الحزمة المرجع فتمر موازية للحزمة الأولى ولكن بعيدا عن منطقة اللهب (فلا يحدث امتصاص) ثم يعاد جمع الحزمتين معا ويوجهان إلى وحدة فصل الأطوال الموجية ومنها إلى وحدة القياس.



شكل رقم (IV. 12): وحدة فصل الأطوال الموجية

4) وحدة قياس طاقة الأشعة

تستخدم خلية ضوئية مركبة لتحويل الطاقة الإشعاعية إلى إشارات كهربية يمكن تسجيلها على لوحة القياس في صورة امتصاص أو في صورة إمرار ضوئي ففي أجهزة الامتصاص ذات الحزمة الواحدة، فان الإشارة الخارجة من وحدة القياس يمكن تكبيرها باستخدام وحدة تكبير، تضبط الإشارة الخارجة من وحدة القياس والتكبير بحيث يكون المؤشر في لوحة القياس على أقصى انحراف (أقصى كثافة) في غياب العينة، و من الضروري أن يكون خط إمداد التيار لكل من لمبة الكاتود ووحدة القياس على درجة عالية من الثبات، وان تكون استجابة التكبير، غير معتمدة على التغير في خط إمداد التيار، و في الأجهزة ذوات الحزمتين، فان الإشارة الخارجة من

وحدة القياس يتم تكبيرها حيث تفصل إلى قناة (دائرة النقل الكهربائي) خاصة بأشعة العينة، وأخرى خاصة بأشعة المرجع، والجهد الناتج من الحزمة المرجع يتم تحفيظه بواسطة سلك انزلاق حتى يعادل الجهد الناتج من العينة بطريقة يمكن منها تقدير الفرق في الجهد بين الحزمتين، والذي يعبر عن الامتصاص.

IV. 3.4- التحكم في التداخلات التحليلية

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 اقل ما يمكن. معظم هذه التداخلات يرجع إلى التفاعلات التي تحدث في منطقة اللهب. والعمليات التي تتم في اللهب تشمل:

- 1— تحويل محلول العينة إلى رداد
- 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 درّات متعادلة غازية
- 6— إثارة الدرات

والتداخلات التي تحدث تكون نتيجة العوامل التالية:

IV. 1.3.4- التداخل من مادة الترابط

وينتج هذا التداخل من اختلاف الخواص الطبيعية لمحلول المادة المراد تقديرها (المادة المجهولة) عن محلول المادة المستخدمة كمادة قياسية. فإذا كان التوتر السطحي أو لزوجة محلول المادة المجهولة يختلف عن محلول المادة القياسية، فإن معدل تحويل المحلول إلى رداد قد يختلف بين المحلولين. ومعنى ذلك اختلاف في عدد الدرات الموجودة في المسار الضوئي، وينتج عن ذلك انحراف في الارتباط بين الامتصاص الضوئي الناتج من العينة المجهولة والعينة القياسية.

يوضح الشكل (IV. 13) تأثير اللزوجة على مقدار الامتصاص لكل من النحاس والمغنيزيوم، فبإضافة محلول حمض الفوسفوريك إلى محلول أي من العنصرين ترتفع اللزوجة، وتزداد اللزوجة بزيادة تركيز حمض الفوسفوريك، ويكون نتيجة لذلك انخفاض معدل تحويل المحلول إلى رداد، وبالتالي انخفاض الامتصاص.

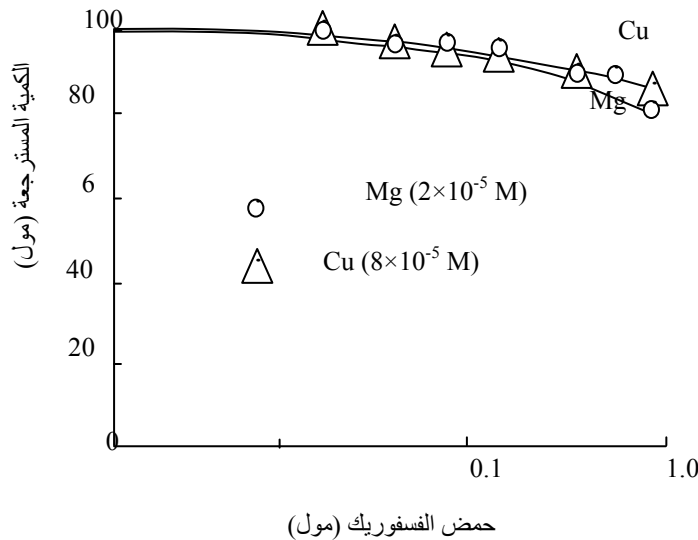
IV. 2.3.4- التداخل الكيميائي:

يحدث هذا التداخل في الخطوة الخاصة بتحويل المركبات إلى صورة ذرية غازية، وفي هذه الحالة يجب أن تكون درجة الحرارة اللهب مناسبة لإتمام هذا التحويل، فإذا كانت العينة تحتوي على بعض المركبات الثابتة حرارياً، فإن هذا التحويل لا يتم بصورة كاملة، ويجب في هذه الحالة استخدام درجة حرارة مرتفعة وذلك باستخدام مخلوط أو أكسيد النيتروز واستلين.

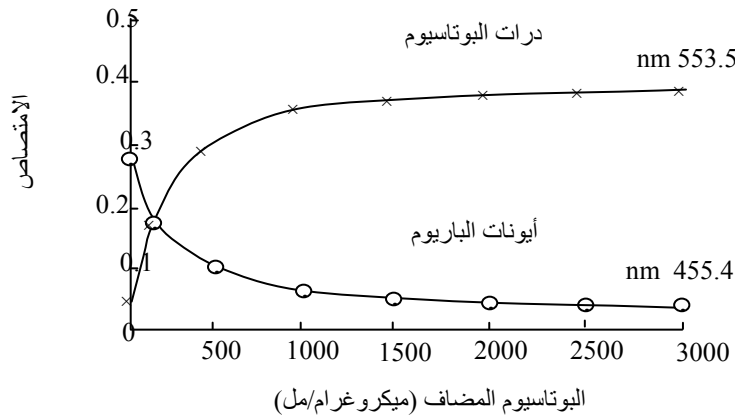
IV. 3.3.4- التداخل الناتج من التأين:

ينشأ هذا التداخل من ارتفاع درجة حرارة اللهب، وينتج عن ذلك أن العمليات التي تحدث في اللهب لا تقف عند حد تكوين الذرات الحرة والمتعادلة بل قد تتعداها إلى إثارة الذرات وتكوين الذرات المثارة. وعند إضافة كمية أخرى من الطاقة الحرارية فإن بعض الإلكترونات قد تزال كلية وتتكون الذرات الأيونية، وينتج عن ذلك انخفاض عدد الذرات التي توجد في الحالة العادية وينخفض الامتصاص تبعاً لذلك، ويمكن التغلب على هذا التداخل إما بحفظ درجة حرارة اللهب أو بإضافة عنصر سهل التأين إلى محلول العينة مثل الصوديوم أو البوتاسيوم.

في هذه الحالة تتأين ذرات الصوديوم أو البوتاسيوم وينتج عن ذلك عدد كبير من الإلكترونات الحرة في مجال اللهب، وذلك يعمل بدوره على تثبيط تأين العنصر المراد تقديره.



يوضح الشكل رقم (IV. 13) — تأثير إضافة عنصر البوتاسيوم على كثافة الامتصاص لعنصر الباريوم. وكما هو واضح من الشكل تزداد كثافة الامتصاص لذرات الباريوم المتعادلة عند الطول الموجي الخاص به 533.5 نانومتر بارتفاع تركيز البوتاسيوم مع انخفاض كثافة الامتصاص الناتج عن أيونات الباريوم عند 400.4 نانومتر.



شكل (14.V) تأثير إضافة البوتاسيوم على امتصاص دورات الباريوم (عند 533.5 نانومتر) و أيونات الباريوم (عند 455.4 نانومتر)

IV. 4.3.4- التداخل الطيفي:

يحدث هذا النوع من التداخل إذا كان الطول الموجي الذي يحدث عنده الامتصاص للعنصر المراد تقديره مساوي للطول الموجي للانبعاث الذري لأحد العناصر الأخرى الموجودة في العينة. لكن هذا النوع من التداخل نادرا ما يحدث ، ويرجع ذلك إلى أن الطيف الذري خطي يكون مدى الأطوال الموجية فيه 200 نانومتر مما يجعل عملية تطابق للأطياف العناصر المختلفة نادرة الحدوث.

لكن التداخل الطيفي الملاحظ يرجع إلى الامتصاص الجانبي (الخلفي) فالمشاهد في كثير من الحالات أن المركبات لا تتحول بصورة كاملة إلى ذرات ، والجزيئات عموما تمتص في مدى واسع من الأطوال الموجية، كما أن المركبات الصلبة قد تقوم بتبعثر الأشعة ، وعند تداخل الامتصاص الذري مع الامتصاص الجانبي .

ولتغلب على هذه المشكلة فإنه يجب تقدير الامتصاص الجانبي وطرحه من الامتصاص الكلي حتى يمكن تقدير الامتصاص الذري بمفرده، ويمكن تحقيق ذلك بإضافة مصدر أشعة مستمرة للجهاز (غالباً ما يكون ديتريوم) لا يحتوي على الطول الموجي للامتصاص الذري، وباستخدام مصدر أشعة مستمرة فإنه يمكن عمل تصحيح للامتصاص الجانبي ذاتياً وذلك باستخدام نظام تصحيح للامتصاص الجانبي.

IV 4.4- تطبيقات الامتصاص الذري:

يستخدم الامتصاص الذري في تقدير أكثر من 60 عنصراً، ويوضح الجدول رقم 3.IV الطول الموجي المستخدم في التقدير مدى التقدير لبعض هذه العناصر.

IV 5.4- طرق التقدير

عند إجراء عملية التحليل لعنصر ما تحدّد أولاً الظروف المثلى لتقديره، فيحدّد الطول الموجي المستخدم ويتبع ذلك وضع لمبة الكاثود المناسبة، تحدّد أيضاً درجة الحرارة المناسبة والتي تتوقف على الصورة الكيميائية للعنصر ويتبع ذلك اختيار المادة المستخدمة كوقود والمادة المؤكسدة.

يحضر المحلول القياسي المناسب، فإذا كانت الصورة الكيميائية للعنصر المراد تقديره معروفة، فيفضل في هذه الحالة تحضير المحلول القياسي من هذه المادة، أو قد يحضر المحلول القياسي للعنصر من مركب بسيط مع مراعات أن تكون لزوجته قريبة من لزوجة محلول العينة حتى يمكن تفادي التداخل الناتج عن اختلاف اللزوجة.

IV 1.5.4- طريقة المنحني العياري:

تحضر محاليل معلومة التركيز من المحلول القياسي للعنصر المراد تقديره، بحيث يكون مدى امتصاصها من 0 إلى 80 %، يضبط الجهاز على 0 امتصاص باستخدام الماء، ثم يقدر بعد ذلك الامتصاص أو الإمرار الضوئي لتراكيز مختلفة من المحلول القياسي، ثم يجرى بعد ذلك تقدير امتصاص العينات المجهولة تحت نفس الظروف برسم المنحني من نتائج محلول المادة القياسية، وذلك برسم العلاقة بين التركيز و الامتصاص والذي يعطي علاقة خطية، يقدر تركيز العينات المجهولة من الامتصاصات الخاصة بها بالاستعانة بالمنحني القياسي.

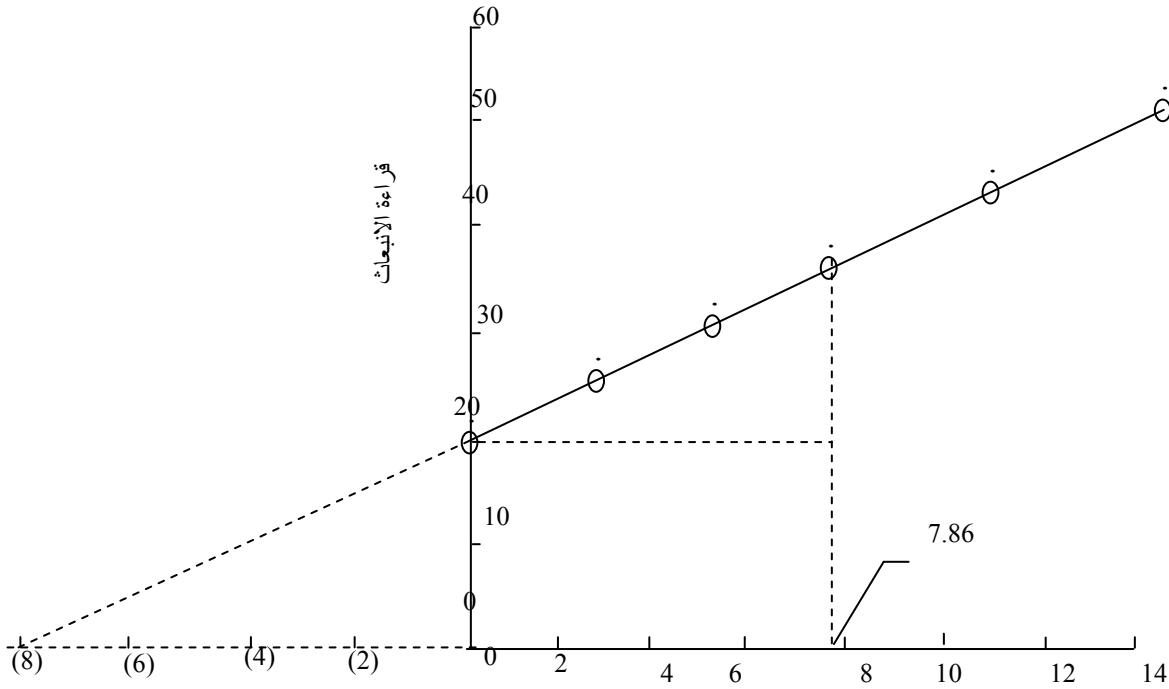
IV 2.5.4- طريقة الإضافة القياسية:

تستخدم هذه الطريقة إذ لم يكن من الممكن إزالة التداخلات في عملية التقدير خاصة التداخل الناتج من اللزوجة. وفي هذه الطريقة يجرى تقدير الامتصاص وحدها، تم يجرى تقدير الامتصاص لمخلوط هذه العينة مع تركيزات مختلفة من المادة القياسية ترسم العلاقة بين الامتصاص والتركيز والتي تعطي خط مستقيم ويمكن الحصول على تركيز العنصر المجهول كما هو موضح بالشكل (IV. 15)

فمن الشكل يتضح انه بإضافة عنصر الاسترنيوم لعينة مجهولة من نفس العنصر تزداد قراءة الانبعاث . والخط الواصل بين هذه القراءات عبارة عن خط مستقيم، وبا امتداد هذا الخط فانه يقابل محور التركيز من الناحية الأخرى عند 7.86 والذي يعبر عن تركيز العينة المجهولة، و يوضح الجدول رقم (3.IV) الطول الموجي المستخدم في تقدير بعض هذه العناصر.

الجدول رقم (3.IV) الطول الموجي المستخدم في تقدير بعض هذه العناصر.		
العنصر	الطول الموجي (النجستروم)	الحدود الصغرى للكشف (ميكروغرام/ % مل)
الالومنيوم	2093	1
الانتيومون	2176	0.5
الزرنينخ	1937	5
الباريوم	5536	8
اليزموت	2231	1
الكادميوم	2288	0.03
الكالسيوم	4227	0.08
الكروم	3579	0.05
النحاس	3248	0.1
الحديد	2483	0.1
الرصاص	2170	0.3
المغنزيوم	2852	0.01
الزئبق	2536	10
النيكل	2320	0.13
البوتاسيوم	7665	0.03
السلكون	2516	3

0.1	3281	الفضة
0.03	5890	الصوديوم
5	2863	القصدير
0.03	2139	الخارصين(الزنك)



تركيز عنصر الأسترنبيوم المضاف للعينة المجهولة (ميكرو غرام/مل)

شكل (IV. 15) طريقة تقدير التركيز باستخدام الإضافة لقياسية

IV. 5- خلاصة

إن الطريقة 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 الممكنة الحدوث في معايرة أي عنصر من العناصر المعدنية الموجودة ففي حالة مزيج العناصر المعدنية التالية (Fe, Cr, Cu, Ni) ، يتضح جليا بأنه يمكن البدء بمعايرة الحديد باستعمال الكاشف 1 ، 10 — فينانترولين نظرا لأنه في هذه المعايرة لا توجد أي إعاقاة 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 الثيوغليكوليك (Thioglycolique)، و باستعمال الكاشف ثنائي مثيل جليوكسيم (D. M. G.) يستخلص النيكل بالكوروفورم 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 كلياً و يعاير بالكاشف أو كسا ليل ثنائي هيدرازيد أسيت ألدهيد.

وتوجد هناك طريقة طيفية أخرى تتمثل في الامتصاص الذري هذه الطريقة المستعملة في تقدير أكثر من 60 عنصر عند إجراء عملية التحليل لعنصر ما تحدّد أولاً الظروف المثلى لتقدير، فيحدّد الطول الموجي المستخدم ويتبع ذلك وضع لمبة الكاتود المناسبة، تحدّد أيضاً درجة الحرارة المناسبة والتي تتوقف على الصورة الكيميائية للعنصر ويتبع ذلك اختيار المادة المستخدمة كوقود والمادة المؤكسدة.

يحضر المحلول القياسي المناسب، فإذا كانت الصورة الكيميائية للعنصر المراد تقديره معروفة، فيفضل في هذه الحالة تحضير المحلول القياسي من هذه المادة، أو قد يحضر المحلول القياسي للعنصر من مركب بسيط مع مراعات أن تكون لزوجته قريبة من لزوجة محلول العينة حتى يمكن تفادي التداخل الناتج عن اختلاف اللزوجة حيث يوجد هناك طريقتين لتقدير العناصر بالطريقة الأولى تتمثل في طريقة المنحني العياري حيث يتم في هذه الطريقة تحضير محاليل معلومة التركيز من المحلول القياسي للعنصر المراد تقديره، بحيث يكون مدى امتصاصها من 0 إلى 80% والطريقة الثانية تتمثل في الإضافة القياسية حيث تستخدم هذه الطريقة إذ لم يكن من الممكن إزالة التداخلات في عملية التقدير خاصة التداخل الناتج من اللزوجة، وفي أخيراً نستنتج انه لا بد من استعمال الطرق الكيميائية التحليلية وذلك لمعرفة كمية ونوعية المادة القادرة الموجودة في المياه وذلك لضمان نتيجة جيدة واختصار المسافات لربح الزمن وبأقل تكلفة

الفصل الخامس
دراسة طريقة التعديل
(ترسيب الأيونات المعدنية)

V – ترسيب الأيونات المعدنية

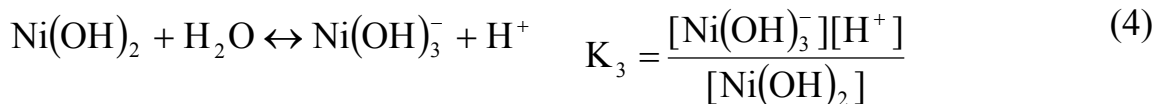
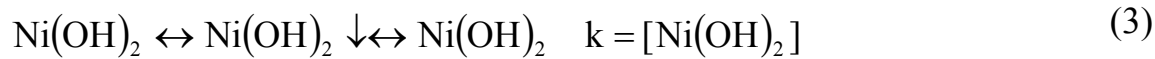
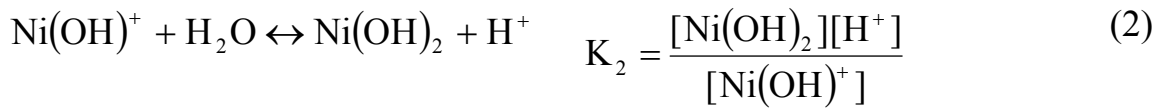
يعتبر الترسيب هو المرحلة الأخيرة في معالجة مياه الصرف المطروحة، ففي الحالة المثالية تمر الأيونات المعدنية من المحلول لتشكّل رواسب شحيحة الذوبان بينما تبقى الشوائب و البقايا الأخرى في المحلول، و تعالج بواسطة الترسيب عدة أنواع من المحاليل: محاليل تذيب الخامات طبيعية و محاليل تذيب المخلفات و البقايا الصناعية... الخ، و اختيار كاشف الترسيب متعلق أساسا بنوع المواد المراد ترسيبها (هيدروكسيدات، فوسفات، كبريتيدات، ...) مع مراعاة طبيعة و خواص كل راسب، بالإضافة إلى ذلك تدخل المعايير الاقتصادية (التكلفة قيمة المواد الأولية و توفرها ...) و المعايير التكنولوجية (الآلات و الأجهزة الملائمة ...) فكل هذه العوامل تؤخذ بعين الإعتبار.

و من وجهة النظر الترموديناميكية فإن امكانية ترسيب مادة معدنية ما تتعلق بتوفر الشروط الترموديناميكية الملائمة لثبات شكل من الأشكال المادة المرسبة و تتحدد هذه الشروط بواسطة منحنيات الذوبانية بدلالة التغير في الـ pH و بدلالة تركيز كاشف الترسيب.

1.V – الترسيب على شكل هيدروكسيدات

حيث يتم تثبيت O^{2-} أو OH^- لإعطاء هيدروكسيد المعدن شحيح الذوبان ثم اعطاء معقد ذائب في الوسط القاعدي، و ذلك كما تبينه معادلات الإذابة و الترسيب التالية:

1.1.V – النيكل



بتطبيق قانون فعل الكتلة نجد:

$$[\text{Ni}^{+2}]_T = [\text{Ni}^{+2}]_i + [\text{Ni}(\text{OH})^+] + [\text{Ni}(\text{OH})_2] + [\text{Ni}(\text{OH})_3^-] \quad (5)$$

$$[\text{Ni}^{+2}]_T = [\text{Ni}^{+2}]_i \left[1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3} \right] \quad (6)$$

بضرب المعادلات 3.2.1 في بعضهم البعض نجد

$$K_1 K_2 k = \frac{[\text{Ni}(\text{OH})_2]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Ni}^{+2}]_i} \quad (7)$$

$$K_1 K_2 k = \frac{k^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Ni}^{+2}]_i} \Rightarrow K_1 K_2 = \frac{k [\text{H}^+]^2}{[\text{Ni}^{+2}]_i} \quad (8)$$

$$[\text{Ni}^{+2}]_i = \frac{k}{K_1 K_2} [\text{H}^+]^2 \quad (9)$$

و منه نجد المعادلة العامة كالتالي:

$$[\text{Ni}]_T = \frac{k}{K_1 K_2} [\text{H}^+]^2 \left[1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3} \right] \quad (10)$$

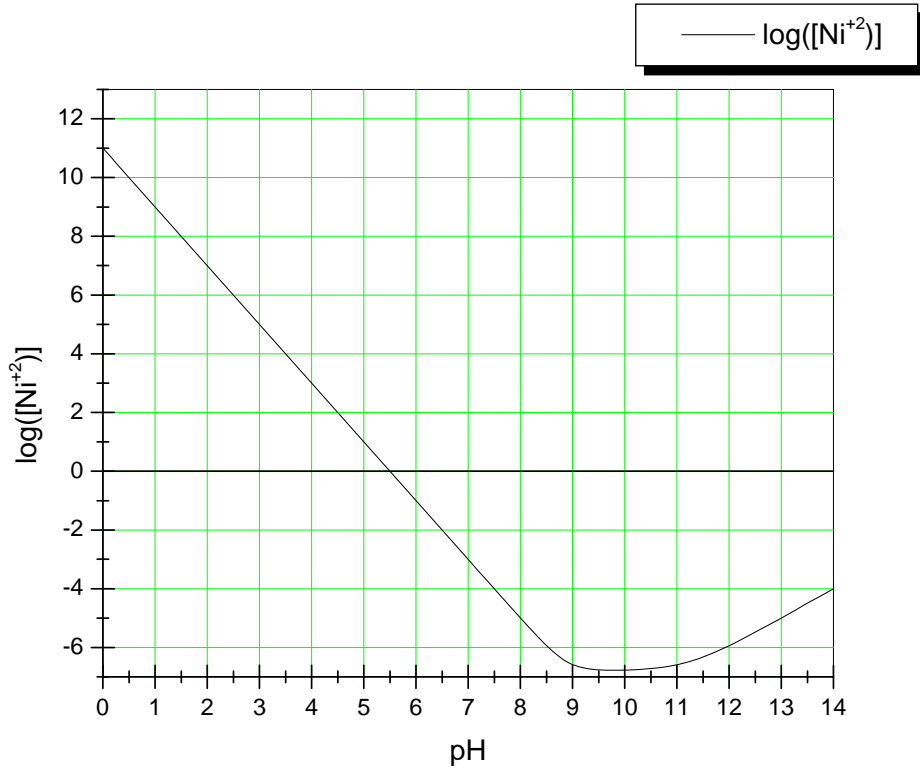
$$\alpha = 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3} \quad (11)$$

$$[\text{Ni}^{+2}]_T = 10^{\text{pk}_1 + \text{pk}_2 - \text{pk} - 2\text{pH}} [1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_1} + 10^{2\text{pH} - \text{pK}_1 - \text{pK}_2} + 10^{3\text{pH} - \text{pK}_1 - \text{pK}_2 - \text{pK}_3}] \quad (12)$$

$\text{Ni}(\text{OH})_2$

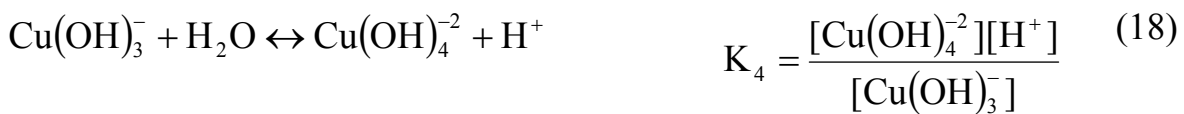
$n = 2, L = 3, \text{Pk} = 6.8, \text{pK}_1 = 10.6, \text{pK}_2 = 7.2, \text{pk}_3 = 11.2, \text{pks}_1 = 17, \text{pks}_2 = 18.2$

$$[\text{Ni}^{+2}]_T = 10^{(11-2\text{pH})} [1 + 10^{\text{pH} - 10.6} + 10^{2\text{pH} - 17.8} + 10^{3\text{pH} - 29}] \quad (13)$$



شكل رقم (1.V) تغير ذوبانية هيدروكسيد النيكل بدلالة pH

2.1.V - النحاس



بتطبيق قانون فعل الكتلة نجد:

$$[\text{Cu}^{+2}]_T = [\text{Cu}^{+2}]_i + [\text{Cu}(\text{OH})^+] + [\text{Cu}(\text{OH})_2] + [\text{Cu}(\text{OH})_3^-] + [\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}] \quad (19)$$

$$[\text{Cu}^{+2}]_T = [\text{Cu}^{+2}]_i \left[1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3} + \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[\text{H}^+]^4} \right] \quad (20)$$

$$[\text{Cu}^{+2}]_T = [\text{Cu}^{+2}]_i \left[1 + 10^{\text{pH}-\text{pK}_1} + 10^{2\text{pH}-\text{pK}_1-\text{pK}_2} + 10^{3\text{pH}-\text{pK}_1-\text{pK}_2-\text{pK}_3} + 10^{4\text{pH}-\text{pK}_1-\text{pK}_2-\text{pK}_3-\text{pK}_4} \right] \quad (21)$$

بضرب المعادلات 16.15.14 نجد:

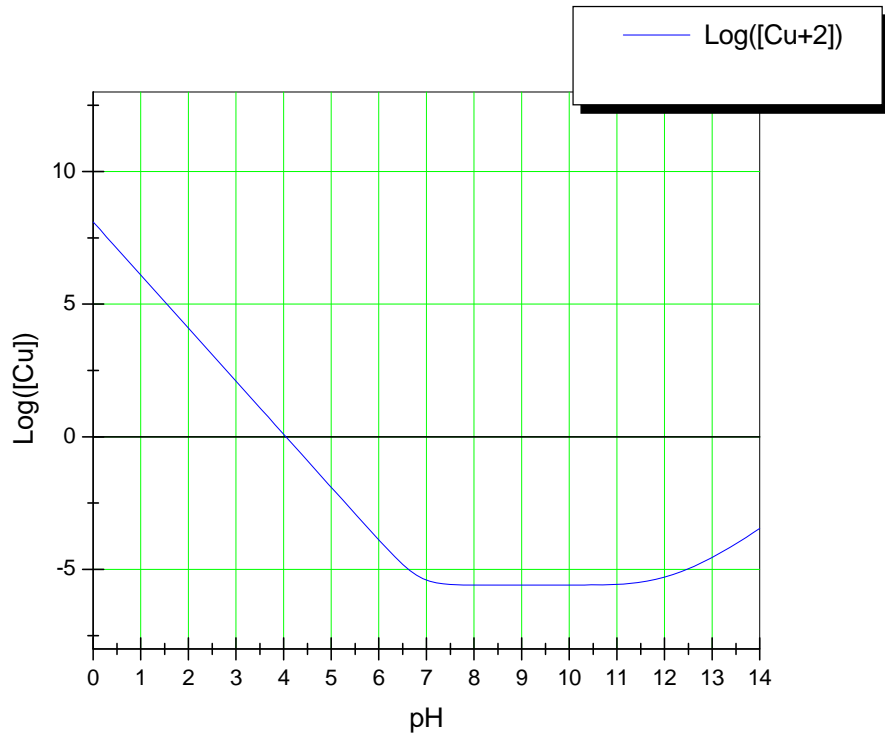
$$K_1 K_2 k = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_2]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{+2}]_i} \Rightarrow K_1 K_2 = \frac{k [\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{+2}]_i} \quad (22)$$

$$\Rightarrow [\text{Cu}^{+2}]_i = \frac{k [\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} \quad (23)$$

$$[\text{Cu}^{+2}]_T = 10^{\text{pK}_1+\text{pK}_2-\text{pk}-2\text{pH}} \left[1 + 10^{\text{pH}-\text{pK}_1} + 10^{2\text{pH}-\text{pK}_1-\text{pK}_2} + 10^{3\text{pH}-\text{pK}_1-\text{pK}_2-\text{pK}_3} + 10^{4\text{pH}-\text{pK}_1-\text{pK}_2-\text{pK}_3-\text{pK}_4} \right] \quad (24)$$

$\text{CuO}(\text{Cu}(\text{OH})_2)$; $n = 2$, $L = 4$, $\text{Pk} = 5.6$, $\text{PK}_1 = 8$, $\text{PK}_2 = 5.7$, $\text{PK}_3 = 12$, $\text{PK}_4 = 14.4$, $\text{PK}_{s1} = 19.9$,
 $\text{pKs}_2 = 17.6$, $\text{pKs}_3 = 32$

$$[\text{Cu}^{+2}]_T = 10^{8.1-2\text{pH}} \left[1 + 10^{\text{pH}-8} + 10^{2\text{pH}-13.7} + 10^{3\text{pH}-25.7} + 10^{4\text{pH}-40.1} \right] \quad (25)$$



شكل رقم (2.V) تغير ذوبانية هيدروكسيد النحاس بدلالة pH

3.1.V - الحديد:

$\text{Fe}(\text{OH})_3$: $n=3$, $L=3$, $k=6.6$, $\text{PK}_1=2.3$, $\text{PK}_2=3.36$, $\text{PK}_3=4.94$, $\text{PK}_S=38$



بتطبيق قانون فعل الكتلة نجد:

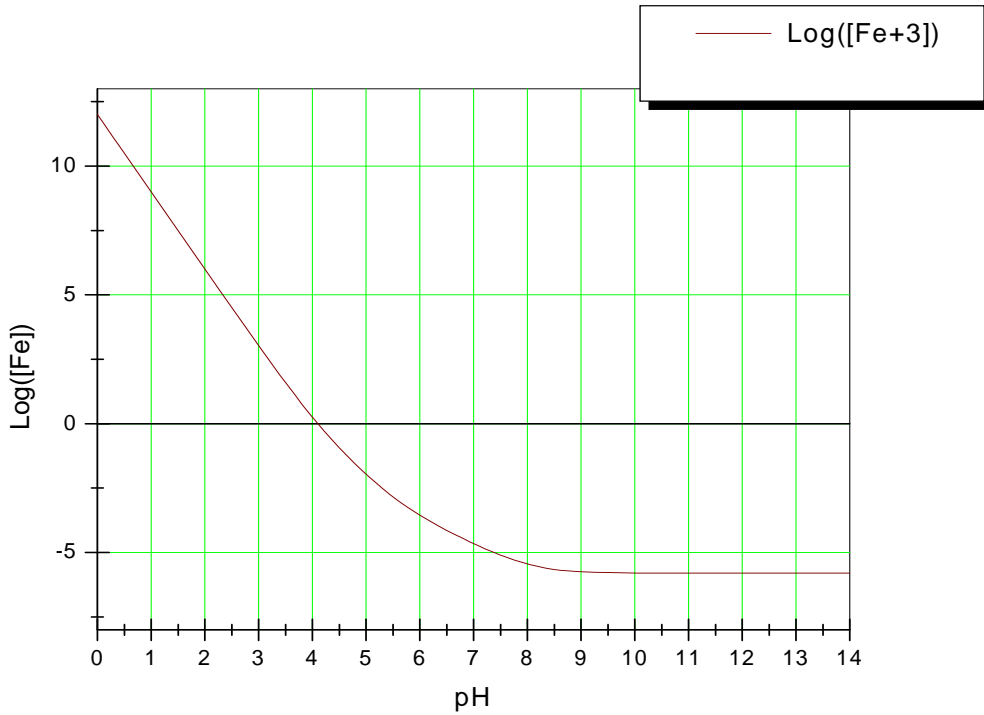
$$[\text{Fe}^{+3}]_T = [\text{Fe}^{+3}]_1 + [\text{Fe}(\text{OH})^{+2}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_3] \quad (30)$$

$$[\text{Fe}^{+3}]_T = [\text{Fe}^{+3}]_1 \left[1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3} \right] \quad (31)$$

$$K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{k[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{+3}]} \Rightarrow [\text{Fe}^{+3}]_1 = \frac{k[\text{H}^+]^3}{K_1 K_2 K_3} \quad (32)$$

$$[\text{Fe}^{+3}]_T = 10^{pK_1 + pK_2 + pK_3 - pk - 3pH} \left[1 + 10^{pH - pK_1} + 10^{2pH - pK_1 - pK_2} + 10^{3pH - pK_1 - pK_2 - pK_3} \right] \quad (33)$$

$$[\text{Fe}^{+3}]_T = 10^{4-3pH} \left[1 + 10^{pH-2.3} + 10^{2pH-5.66} + 10^{3pH-10.6} \right] \quad (34)$$



شكل رقم (3.V) تغير ذوبانية هيدروكسيد الحديد بدلالة pH

4.1.V - الكروم :

$\text{Cr}^{+3} : \text{Cr}(\text{OH})_3$: $n = 3, L = 4, \text{PK} = 5.8, \text{PK}_1 = 4.1, \text{PK}_2 = 5.6,$
 $\text{PK}_3 = 8.1, \text{PK}_4 = 8.6, \text{PK}_{s1} = 30, \text{PK}_{s2} = 14.4$



بتطبيق قانون فعل الكتلة نجد:

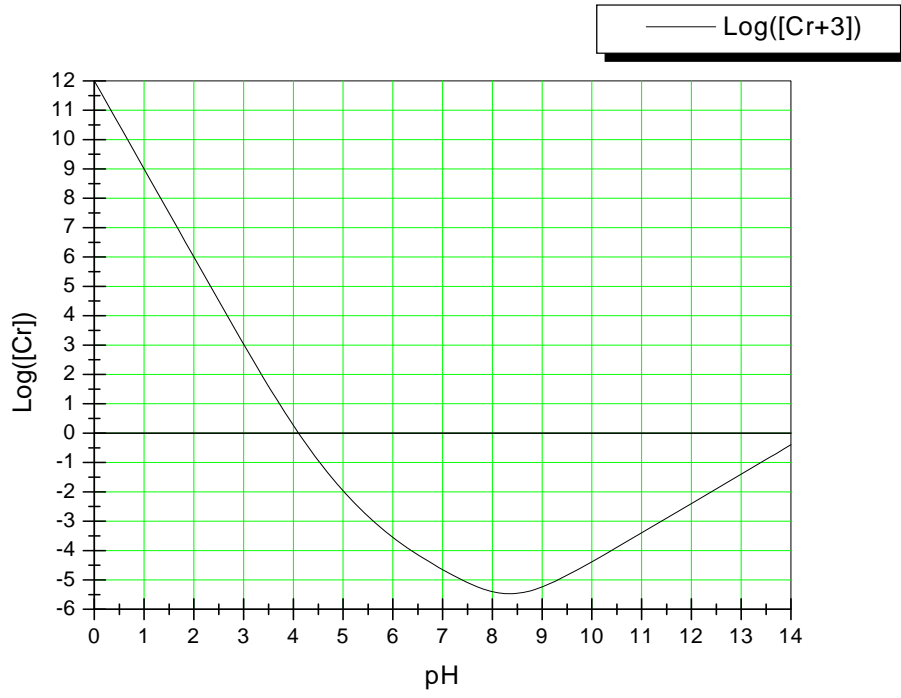
$$[\text{Cr}^{+3}]_T = [\text{Cr}^{+3}]_1 + [\text{Cr}(\text{OH})^{+2}] + [\text{Cr}(\text{OH})_2^+] + [\text{Cr}(\text{OH})_3] + [\text{Cr}(\text{OH})_4^-] \quad (39)$$

$$[\text{Cr}^{+3}]_T = [\text{Cr}^{+3}]_1 \left[1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3} + \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[\text{H}^+]^4} \right] \quad (40)$$

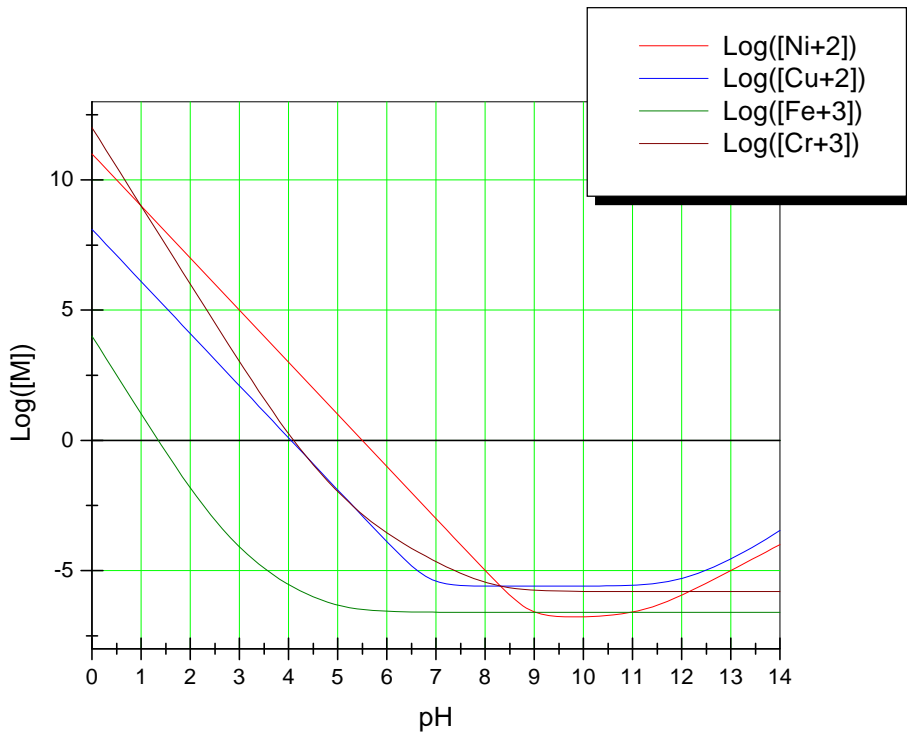
$$[\text{Cr}^{+3}]_T = [\text{Cr}^{+3}]_1 \left[1 + 10^{\text{pH}-\text{pK}_1} + 10^{2\text{pH}-\text{pK}_1-\text{pK}_2} + 10^{3\text{pH}-\text{pK}_1-\text{pK}_2-\text{pK}_3} + 10^{4\text{pH}-\text{pK}_1-\text{pK}_2-\text{pK}_3-\text{pK}_4} \right] \quad (41)$$

$$K_1 K_2 K_3 = \frac{k[\text{H}^+]^3}{[\text{Cr}^{+3}]_1} \Rightarrow [\text{Cr}^{+3}]_1 = \frac{k[\text{H}^+]^3}{K_1 K_2 K_3} \Rightarrow [\text{Cr}^{+3}]_1 = 10^{\text{pK}_1+\text{pK}_2+\text{pK}_3-\text{pk}-3\text{pH}} \quad (42)$$

$$[\text{Cr}^{+3}]_T = 10^{12-3\text{pH}} \left[1 + 10^{\text{pH}-4.1} + 10^{2\text{pH}-9.7} + 10^{3\text{pH}-17.8} + 10^{4\text{pH}-26.4} \right] \quad (43)$$



شكل رقم (4.V) تغير ذوبانية هيدروكسيد الكروم بدلالة pH



شكل رقم (5.V) تغير ذوبانية الهيدروكسيدات بدلالة pH

حسب هذه المنحنيات فإنه نحصل على ترسيب كلي عند قيم الـ pH بين 6-12 بواسطة إضافة أيونات الهيدروكسيل (OH⁻) كما هو مبين في الشكل رقم (5.V)، و تظهر نفس المنحنيات إمكانية إعادة تذيوب الكروم عن باقي المعادن الأخرى و ذلك برفع قيمة إلى pH=14 أنظر إلى الشكل رقم (5.V).
الجدول رقم (1.V) يظهر قيم الـ pK_s و العلاقة بين الذوبانية و الـ pH لكل هيدروكسيد.

الجدول رقم (1.V)

pK _s	العلاقة بين الذوبانية و الـ pH	الهيدروكسيد
19.9	$[Cu^{+2}]_T = 10^{8.1-2PH} [1 + 10^{PH-8} + 10^{2PH-13.7} + 10^{3PH-25.7} + 10^{4PH-40.1}]$	Cu(OH) ₂
17	$[Ni^{+2}]_T = 10^{(11-2PH)} [1 + 10^{PH-10.6} + 10^{2PH-17.8} + 10^{3PH-29}]$	Ni(OH) ₂
30	$[Cr^{+3}]_T = 10^{12-3PH} [1 + 10^{PH-4.1} + 10^{2PH-9.7} + 10^{3PH-17.8} + 10^{4PH-26.4}]$	Cr(OH) ₃
38	$[Fe^{+3}]_T = 10^{4-3PH} [1 + 10^{PH-2.3} + 10^{2PH-5.66} + 10^{3PH-10.6}]$	Fe(OH) ₃

الجدول رقم (2.V) يظهر قيم الـ pH النظرية لبداية الترسيب، و نهاية الترسيب، و بداية إعادة الذوبان، و نهاية إعادة الذوبان لكل هيدروكسيد.

الجدول رقم (2.V)

Fe(OH) ₃	Cr(OH) ₃	Ni(OH) ₂	Cu(OH) ₂	الهيدروكسيد
4.54	4.54	6.05	4.55	pH _{Dp} : بداية الترسيب
7.39	7.39	8.02	6.67	pH _{Df} : نهاية الترسيب
/	9.33	13.03	12.48	pH _{Dr} : بداية إعادة الذوبان
/	13.39	17.04	15.52	pH _{ft} : نهاية إعادة الذوبان

2.V - ترسيب على شكل فوسفات

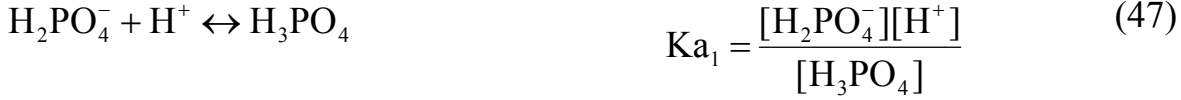
1.2.V - النيكل

ليكن الأيون المعدني Ni²⁺ في وجود أيونات الفوسفات يحدث توازن الترسيب التالي:



$$pK_s = 17$$

أيون الفوسفات له ثلاثة اتزانات حامض — أساس:



$$\text{pK}_{a1} = 2.1 \quad \text{pK}_{a2} = 7.2, \quad \text{pK}_{a3} = 12.3$$

بتطبيق قانون فعل الكتلة نجد:

$$[\text{PO}_4^{3-}]_T = [\text{PO}_4^{3-}]_L + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4] \quad (48)$$

$$[\text{PO}_4^{3-}]_T = [\text{PO}_4^{3-}]_L \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{\text{K}_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{\text{K}_2\text{K}_1} + \frac{[\text{H}^+]^3}{\text{K}_3\text{K}_2\text{K}_1} \right] \quad (49)$$

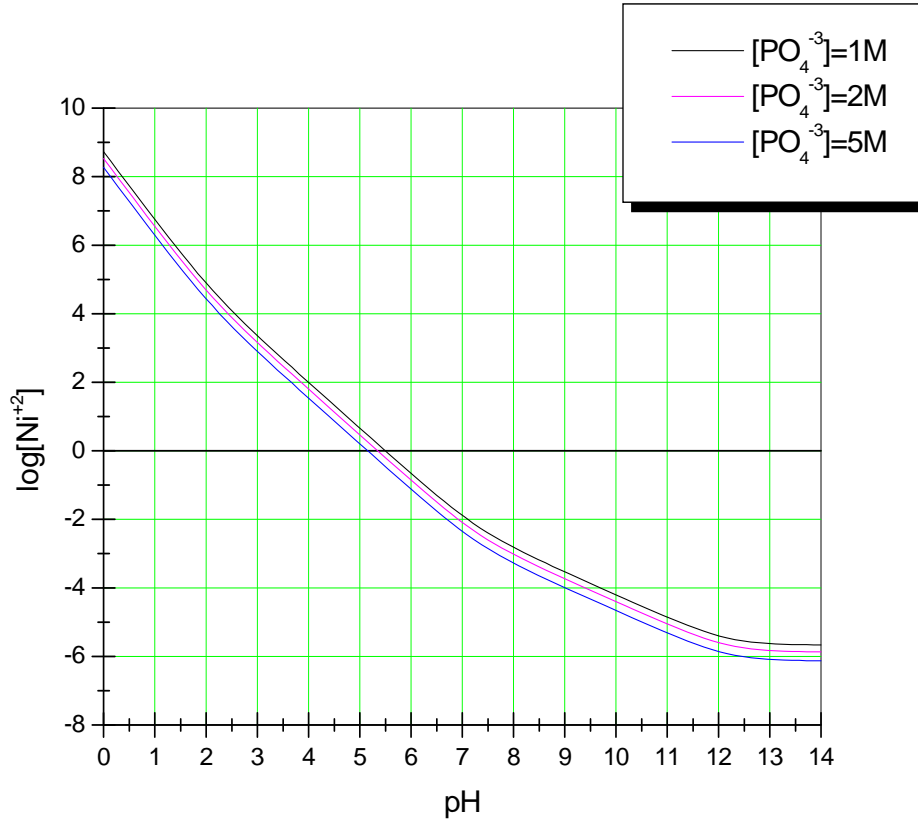
$$[\text{PO}_4^{3-}]_T = [\text{PO}_4^{3-}]_L \left[1 + 10^{\text{pK}_2 - \text{pH}} + 10^{\text{pK}_2 + \text{pK}_1 - 2\text{pH}} + 10^{\text{pK}_3 + \text{pK}_2 + \text{pK}_1 - 3\text{pH}} \right] \quad (50)$$

$$[\text{PO}_4^{3-}]_T = [\text{PO}_4^{3-}]_L \cdot \alpha \Rightarrow [\text{PO}_4^{3-}]_L = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]_T}{\alpha} \quad (51)$$

$$\alpha = 1 + 10^{12.3 - \text{pH}} + 10^{19.5 - 2\text{pH}} + 10^{21.6 - 2\text{pH}} \quad (52)$$

$$[\text{Ni}^{+2}]_T = [\text{Ni}^{+2}]_L = \frac{\text{K}_s}{[\text{PO}_4^{3-}]_L} \quad (53)$$

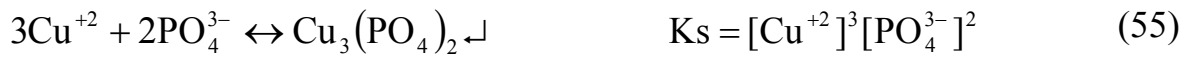
$$[\text{Ni}^{+2}]_T = \frac{10^{-17}}{[\text{Po}_4^{-3}]_T} \cdot \left[1 + 10^{12.3 - \text{pH}} + 10^{19.5 - 2\text{pH}} + 10^{21.6 - 3\text{pH}} \right] \quad (54)$$



شكل (6.V) تغيير ذوبانية فوسفات النيكل $Ni_3(PO_4)_2$ بدلالة pH عند مختلف تراكيز $[PO_4]$

V . 2 . 2 - النحاس:

ليكن الأيون المعدني Cu^{2+} في وجود أيونات الفوسفات يحدث توازن الترسيب التالي:

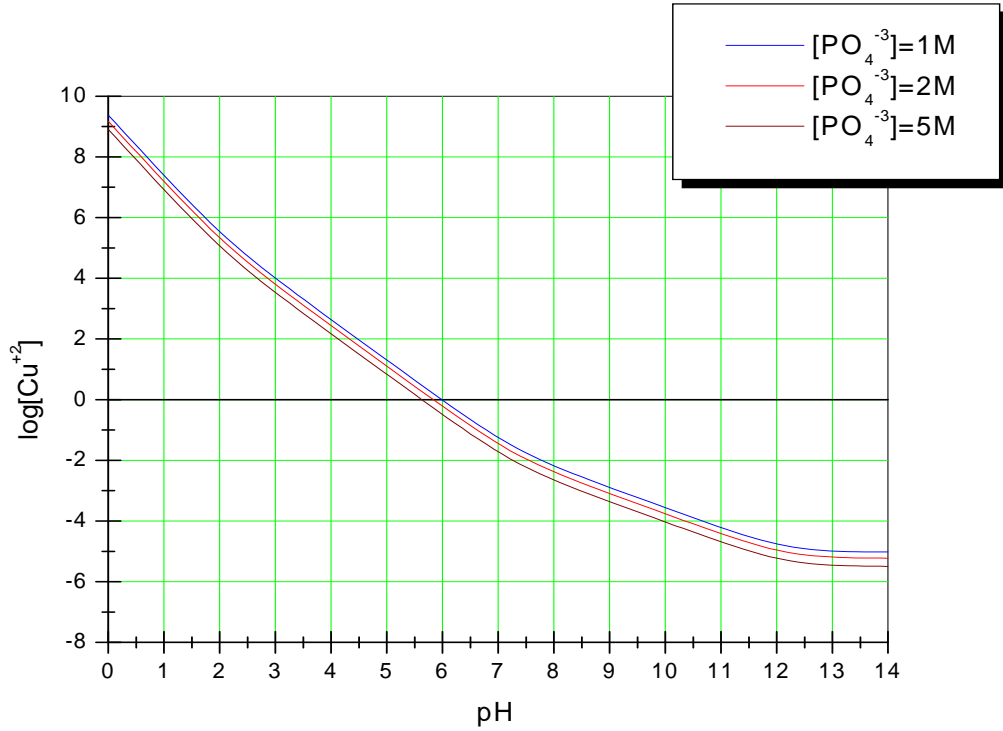


$$pK_s = 15.1$$

بنفس الطريقة السابقة نجد:

$$[Cu^{+2}]_T = [Cu^{+2}]_L = \frac{K_s}{[PO_4^{3-}]_L} \quad (56)$$

$$[Cu^{+2}]_T = \frac{10^{-15.1}}{[Po_4^{-3}]_T} \cdot [1 + 10^{12.3-pH} + 10^{19.5-2pH} + 10^{21.6-3pH}] \quad (57)$$



شكل (7.V) تغير ذوبانية فوسفات النحاس $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ بدلالة pH عند مختلف تراكيز $[\text{PO}_4]_{\text{T}}$

3.2.V - الحديد

ليكن الأيون المعدني Fe^{3+} في وجود أيونات الفوسفات يحدث توازن الترسيب التالي:

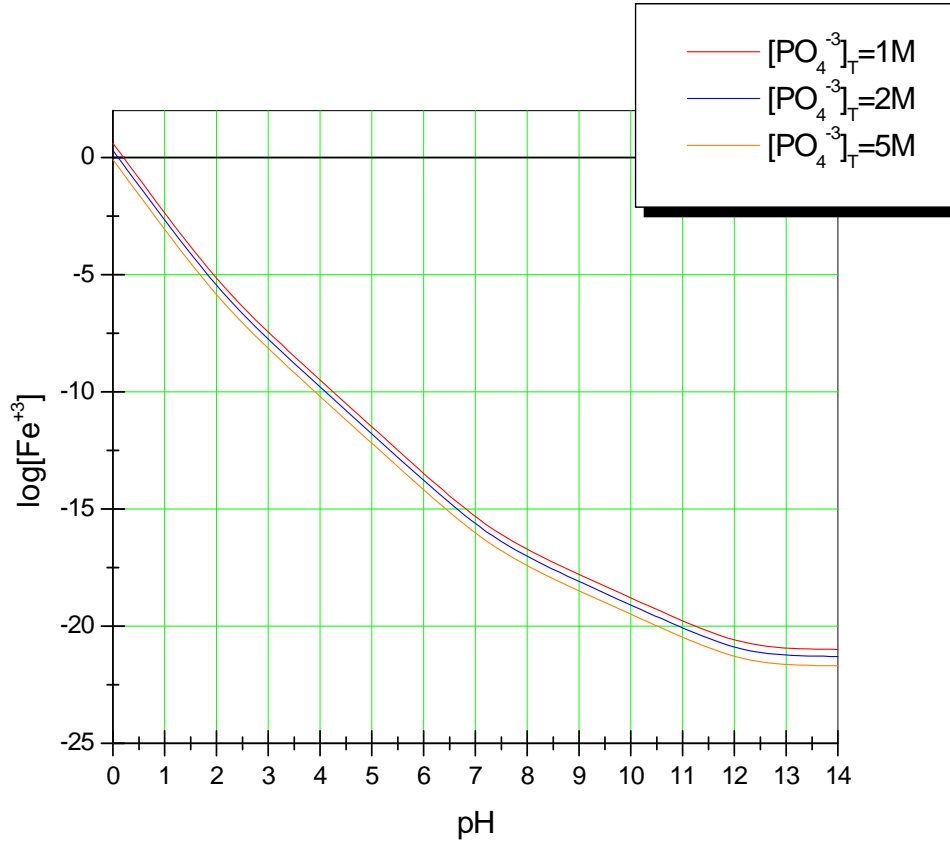


$$pK_s = 21$$

بنفس الطريقة السابقة نجد:

$$[\text{Fe}^{+3}]_{\text{T}} = [\text{Fe}^{+3}]_{\text{L}} = \frac{K_s}{[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{L}}} \quad (59)$$

$$[\text{Fe}^{+3}]_{\text{L}} = \frac{10^{-21}}{[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{T}}} \cdot [1 + 10^{12.3-\text{pH}} + 10^{19.5-2\text{pH}} + 10^{21.6-3\text{pH}}] \quad (60)$$



شكل (8.V) تغير ذوبانية فوسفات الحديد FePO_4 بدلالة pH عند مختلف تراكيز $[\text{PO}_4]_{\text{T}}$

4.2.V - الكروم

ليكن الأيون المعدني Cr^{3+} في وجود أيونات الفوسفات يحدث توازن الترسيب التالي:

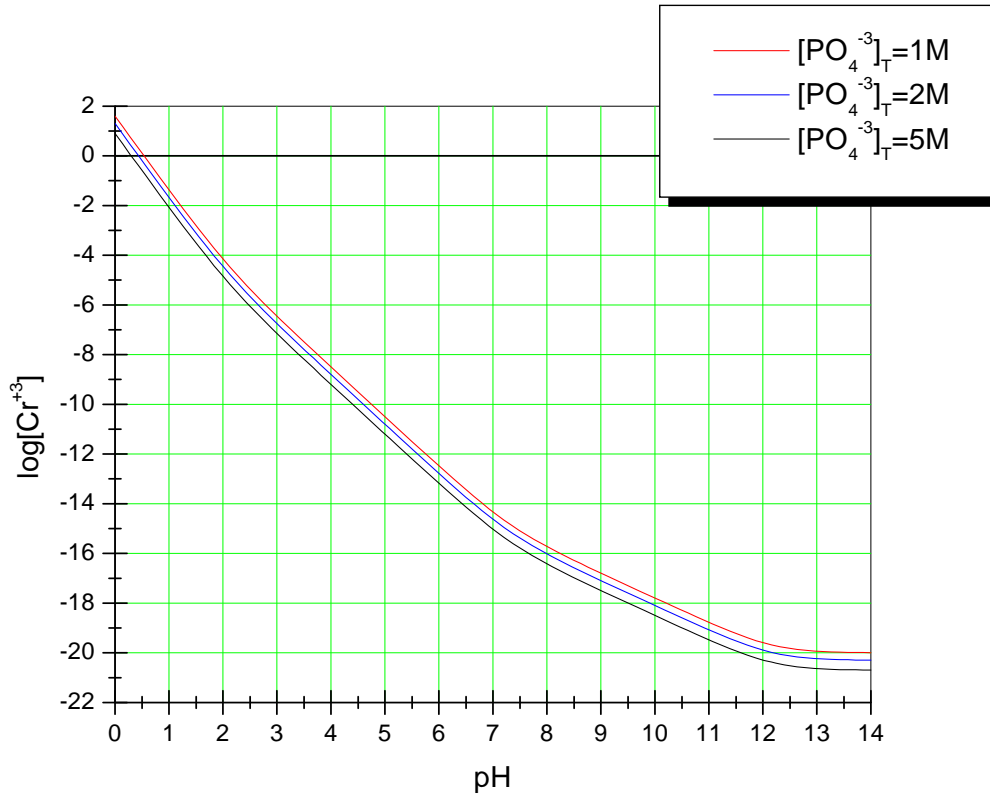


$$pK_s = 20$$

بنفس الطريقة السابقة نجد:

$$[\text{Cr}^{+3}]_{\text{T}} = [\text{Cr}^{+3}]_{\text{L}} = \frac{K_s}{[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{L}}} \quad (62)$$

$$[\text{Cr}^{+3}]_{\text{L}} = \frac{10^{-20}}{[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{T}}} \cdot [1 + 10^{12.3-\text{pH}} + 10^{19.5-2\text{pH}} + 10^{21.6-3\text{pH}}] \quad (63)$$



شكل (9.V) تغير ذوبانية فوسفات الكروم CrPO_4 بدلالة pH عند مختلف تراكيز $[\text{PO}_4]_T$

الجدول رقم (3.V) يظهر قيم الـ pK_s والعلاقة بين الذوبانية و الـ pH لكل فوسفات المعدن.

الجدول رقم (3.V)

pK_s	العلاقة بين الذوبانية و الـ pH	فوسفات المعدن
15.1	$[\text{Cu}^{+2}]_T = \frac{10^{-15.1}}{[\text{Po}_4^{-3}]_T} \cdot [1 + 10^{12.3-\text{PH}} + 10^{19.5-2\text{PH}} + 10^{21.6-3\text{PH}}]$	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$
17	$[\text{Ni}^{+2}]_T = \frac{10^{-17}}{[\text{Po}_4^{-3}]_T} \cdot [1 + 10^{12.3-\text{PH}} + 10^{19.5-2\text{PH}} + 10^{21.6-3\text{PH}}]$	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
20	$[\text{Cr}^{+3}]_I = \frac{10^{-20}}{[\text{Po}_4^{-3}]_T} \cdot [1 + 10^{12.3-\text{PH}} + 10^{19.5-2\text{PH}} + 10^{21.6-3\text{PH}}]$	CrPO_4
21	$[\text{Fe}^{3+}]_I = \frac{10^{-21}}{[\text{Po}_4^{-3}]_T} \cdot [1 + 10^{12.3-\text{PH}} + 10^{19.5-2\text{PH}} + 10^{21.6-3\text{PH}}]$	FePO_4

الجدول رقم (4 .V) يظهر قيم الـ pH النظرية لبداية الترسيب، و نهاية الترسيب، و بداية إعادة الذوبان، و نهاية إعادة الذوبان لكل فوسفات المعدن.

الجدول رقم (4 .V)

FePO ₄	CrPO ₄	Ni ₃ (PO ₄) ₂	Cu ₃ (PO ₄) ₂	فوسفات المعدن
0.31	0.59	6.51	5.91	pH _{Dp} : بداية الترسيب
1.98	2.32	13.24	11.33	pH _{Df} : نهاية الترسيب
/	/	/	/	pH _{Dr} : بداية إعادة الذوبان
/	/	/	/	pH _{ft} : نهاية إعادة الذوبان

3.V - ترسيب المعادن الثقيلة على شكل كبريتيدات

1.3.V - النيكل

ليكن الأيون المعدني Ni²⁺ في وجود أيونات S²⁻ تحدث توازن الترسيب التالي:



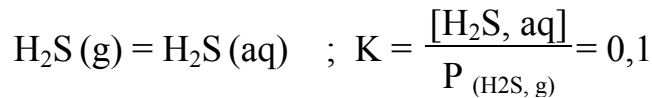
$$pK_s = 20.7$$

أيون الكبريتيد له اتزانين حامض - أساس:



$$pK_{a_1} = 7, \quad pK_{a_2} = 13,$$

تطبق هذه الإتزانات لفصل كبريتيدات المعادن بمراقبة الـ pH في وسط مشبع بالغاز الـ H₂S:



بتطبيق فعل الكتلة نجد:

$$[S^{-2}]_T = [S^{-2}]_i + [HS^{-}] + [H_2S] \quad (67)$$

$$[S^{-2}]_T = [S^{-2}]_i \left[1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_2 K_1} \right] \quad (68)$$

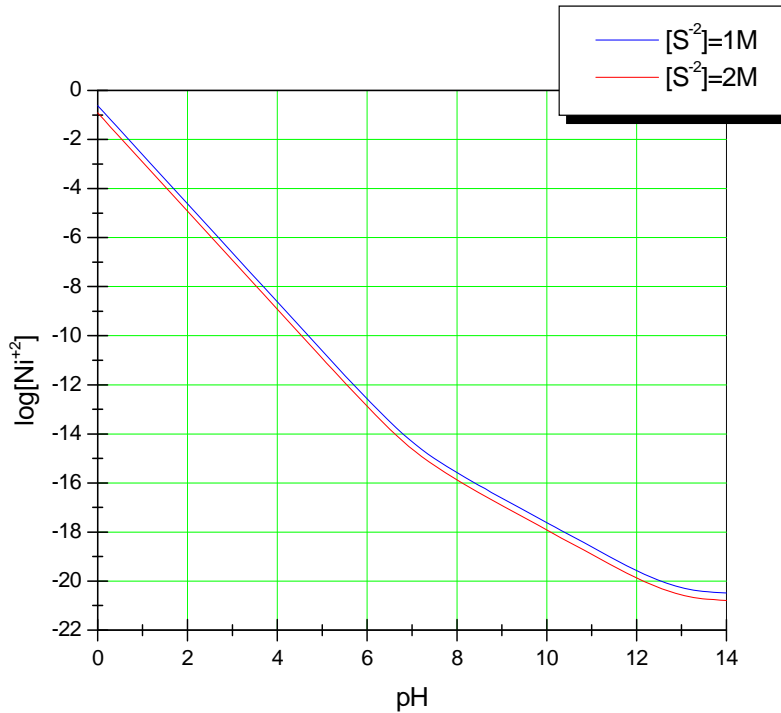
$$[S^{-2}]_T = [S^{-2}]_i [1 + 10^{PK_2 - PH} + 10^{PK_2 + PK_1 - 2PH}] \quad (69)$$

$$[S^{-2}]_T = [S^{-2}]_L \cdot \alpha \Rightarrow [S^{-2}]_L = \frac{[S^{-2}]_T}{\alpha} \quad (70)$$

$$\alpha = 1 + 10^{13 - PH} + 10^{21 - 2PH} \quad (71)$$

$$[Ni^{+2}]_T = [Ni^{+2}]_i = \frac{K_s}{[S^{-2}]_L} \quad (72)$$

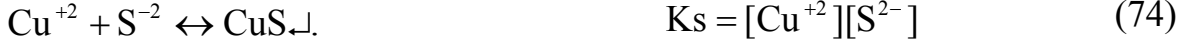
$$[Ni^{+2}]_i = \frac{10^{-20.7}}{[S^{-2}]_T} \cdot [1 + 10^{13 - PH} + 10^{21 - 2PH}] \quad (73)$$



شكل (10.V) تغير ذوبانية كبريتيد النيكل NiS بدلالة pH عند مختلف تراكيز $[S^{-2}]_T$

2.3 V - النحاس:

ليكن الأيون المعدني Cu^{2+} في وجود أيونات S^{2-} تحدث توازن الترسيب التالي:

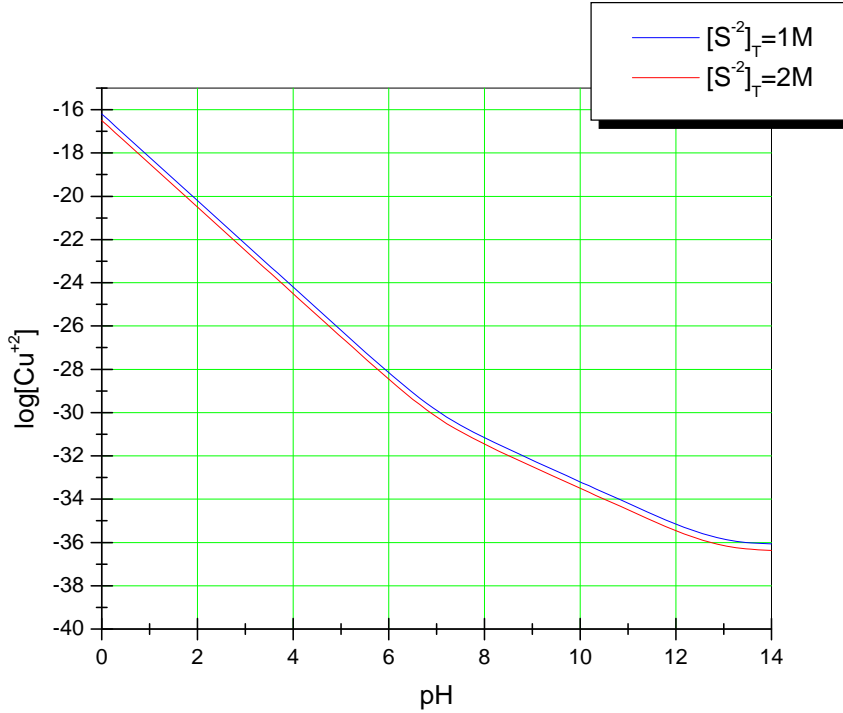


$$pK_s = 35.4$$

بنفس الطريقة السابقة نجد:

$$[\text{Cu}^{+2}]_T = [\text{Cu}^{+2}]_I = \frac{K_s}{[\text{S}^{2-}]_L} \quad (75)$$

$$[\text{Cu}^{+2}]_I = \frac{10^{-35.4}}{[\text{S}^{2-}]_T} \cdot [1 + 10^{13-\text{pH}} + 10^{21-2\text{pH}}] \quad (76)$$



شكل (11.V) تغير ذوبانية كبريتيد النحاس CuS بدلالة pH عند مختلف تراكيز $[\text{S}^{2-}]_T$

V.3.3 - الحديد

ليكن الأيون المعدني Fe^{3+} في وجود أيونات S^{2-} تحدث توازن الترسيب التالي:

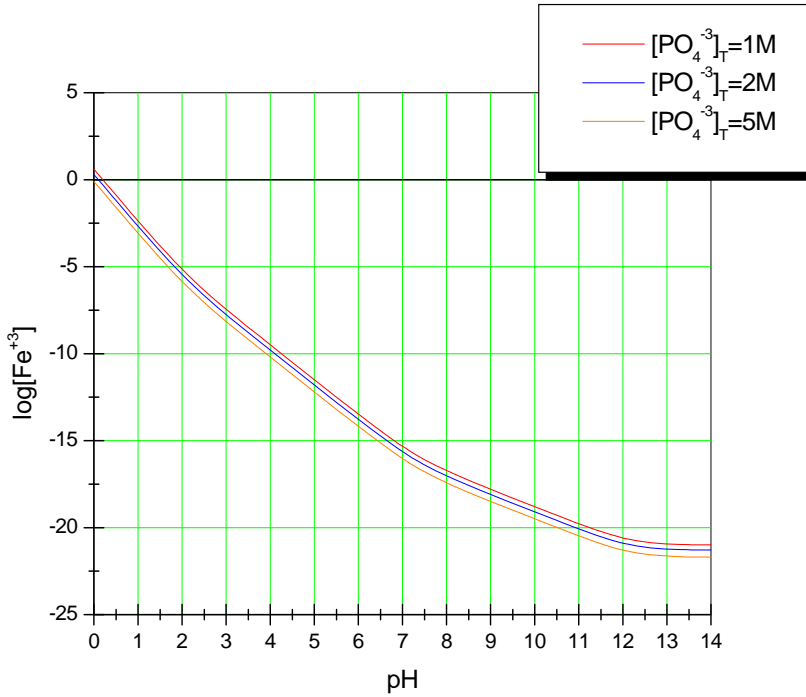


$$pK_s = 88.14$$

بنفس الطريقة السابقة نجد:

$$[Fe^{+3}]_T = [Fe^{+3}]_l = \left(\frac{K_s}{[S^{-2}]_L^3} \right)^{1/2} \quad (78)$$

$$[Fe^{+3}]_l = \frac{10^{-88.14}}{[S^{-2}]_T} \cdot [1 + 10^{13-PH} + 10^{21-2PH}] \quad (79)$$



شكل (12.V) تغير ذوبانية كبريتيد الحديد Fe_2S_3 بدلالة pH عند مختلف تراكيز $[S^{2-}]_T$

4.3.V - الكروم:

ليكن الأيون المعدني Cr^{3+} في وجود أيونات S^{2-} تحدث توازن الترسيب التالي:

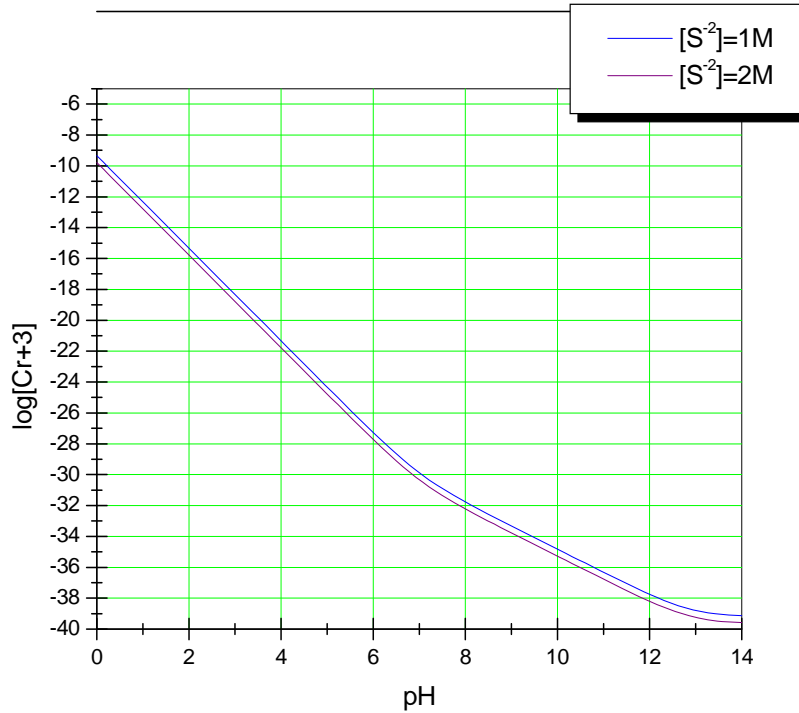


$$pK_s = 95$$

بنفس الطريقة السابقة نجد:

$$[Cr^{+3}]_T = [Cr^{+3}]_l = \left(\frac{K_s}{[S^{-2}]_L^3} \right)^{1/2} \quad (81)$$

$$[Cr^{+3}]_l = \frac{10^{-95}}{[S^{-2}]_T} \cdot [1 + 10^{13-PH} + 10^{21-2PH}] \quad (83)$$



شكل (13.V) تغير ذوبانية كبريتات الكروم Cr_2S_3 بدلالة pH عند مختلف تراكيز $[S^{-2}]_T$

الجدول رقم (5 .V) يظهر قيم الـ pK_s و العلاقة بين الذوبانية و الـ pH لكل كبريتيد معدن.

الجدول رقم (5 .V)		
pK_s	العلاقة بين الذوبانية و الـ pH	الهيدروكسيد
19.9	$[Ni^{+2}]_i = \frac{10^{-20.7}}{[S^{-2}]_T} \cdot [1 + 10^{13-pH} + 10^{21-2PH}]$	CuS
17	$[Cu^{+2}]_i = \frac{10^{-35.4}}{[S^{-2}]_T} \cdot [1 + 10^{13-pH} + 10^{21-2PH}]$	NiS
95	$[Cr^{+3}]_i = \frac{10^{-95}}{[S^{-2}]_T} \cdot [1 + 10^{13-pH} + 10^{21-2PH}]$	Cr ₂ S ₃
88.14	$[Fe^{+3}]_i = \frac{10^{-88.14}}{[S^{-2}]_T} \cdot [1 + 10^{13-pH} + 10^{21-2PH}]$	Fe ₂ S ₃

الجدول رقم (6 .V) يظهر قيم الـ pH النظرية لبداية الترسيب، و نهاية الترسيب، و بداية إعادة الذوبان، و نهاية إعادة الذوبان لكل كبريتيد معدن.

الجدول رقم (6 .V)				
Fe ₂ S ₃	Cr ₂ S ₃	NiS	CuS	كبريتيد المعدن
0.34	0.41	0.29	0.05	pH_{Dp} : بداية الترسيب
1.73	1.68	2.26	2.23	pH_{Df} : نهاية الترسيب
/	/	/	/	pH_{Dr} : بداية إعادة الذوبان
/	/	/	/	pH_{fr} : نهاية إعادة الذوبان

4.V – العمل المخبري:

1.4.V – المواد و الأجهزة المستعملة :

• المواد: استخدم في هذا العمل المخبري مركبات قاعدية و حامضية:

— H₂SO₄، HCl، H₂SO₄، FeS، Na₂S، Na₃PO₄، NaOH

— الايونات المعدنية: CrCl₃.6H₂O، FeCl₃، CuSO₄.5H₂O، NiNO₃.6H₂O

— محلول محضر مخبريا باذابة الوحل الحقيقي (النفائات الصناعية الصلبة) لمصنع العلما (E.N.M.C) حيث

تركيب هذا الوحل الاصطناعي من المعادن كما يلي:

$Ni^{+2}(8.59\%)$ ، $Cu^{+2}(3.26\%)$ ، $Fe^{+3}(T)(5.03\%)$ ، $Cr^{+3}(0.0028\%)$

• الأجهزة: أهم الأجهزة التي استخدمت هي:

— جهاز قياس الـ pH من نوع :

(HI 847-HI8519/HI8520-HI8521 microprocessor bench-top pH meters)

— جهاز قياس التوصيل الكهربائي من نوع : (HI8819-HI8820 bench conductivity Meters)

• تحضير المحاليل

— تحضير محلول النيكل:

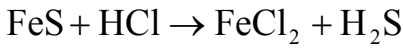
لتحضير محلول من أيون النيكل بتركيز 10^{-1} مول/ل ، 10^{-2} مول/ل ، 10^{-3} مول/ل نقوم بتذويب المركب $NiNO_3 \cdot 6H_2O$ في الماء المقطر بالكميات التي تسمح لنا الحصول على تركيز الأيون Ni^{+2} المطلوب.

— تحضير المحاليل الأيونية الأخرى:

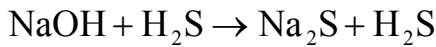
نفس الطريقة بالنسبة لتحضير محاليل الايونات المعدنية: النحاس ، الحديد، الكروم Cu^{+2} ، Fe^{+3} ، Cr^{+3} .

— تحضير محلول Na_2S

نقوم بأخذ كمية من كبريت الحديد ونقوم بمعايرتها بواسطة حمض HCl حيث عند هذه العملية يحدث التفاعل بين كبريت الحديد ويتصاعد غاز H_2S حسب التفاعل التالي :



فعند تصاعد هذا الغاز نقوم باستغلاله بطرق خاصة وذلك بمزجه مع محلول من ماءات الصوديوم $NaOH$ وذلك حسب التفاعل التالي:



2.4.V — طريقة العمل:

نحضر حجم معين من محلول ملح المعدن معروف التركيز و نعين الشروط الإبتدائية له (درجة الحرارة، الـ pH، التوصيل النوعي)، ثم نشغل الخلاطة المغناطيسية بسرعة متوسطة و ثابتة و نسحح هيدروكسيد الصوديوم بالتدريج و نبدأ في تسجيل التغير في الـ pH و التوصيل النوعي (k) للمحلول بدلالة التغير في الإضافة بالقراءة المباشرة على جهازي قياسهما، مع تسجيل قيم بداية الترسيب و نهايته و شكل و لون الراسب المتكون.

V.4.3 – عرض النتائج و البيانات

V.4.3.1 – ترسيب الهيدروكسيدات:

أ – ترسيب هيدروكسيد النيكل: $Ni(OH)_2$: $[Ni^{2+}]_T = 0.1, 0.01, 0.001 M$
النتائج مدونة في الجدول رقم (V.7) .

الجدول رقم (V.7)			
0.1	0.01	0.001	الهيدروكسيد / التركيز $[OH^-]_T$ mol/lit
3.76	5.57	9.27	pH _{DP} : بداية الترسيب
6.77	10.4	9.77	pH _{DF} : نهاية الترسيب
6.8	10.56	9.75	pH _{DR} : بداية إعادة الذوبان
/	/	/	pH _{FR} : نهاية إعادة الذوبان
أخضر فاتح	أخضر فاتح	أخضر فاتح	اللون
متخثر	متخثر	متخثر	الملاحظة

ب – ترسيب هيدروكسيد النحاس: CuO : $[Cu^{2+}]_T = 0.1, 0.01, 0.5M$
النتائج مدونة في الجدول رقم (V.8) .

الجدول رقم (V.8)			
0.1	0.01	0.001	الهيدروكسيد / التركيز $[OH^-]_T$ mol/lit
1.42	1.36	6.48	pH _{DP} : بداية الترسيب
7.37	7.12	9.77	pH _{FP} : نهاية الترسيب
7.65	7.85	9.78	pH _{DR} : بداية إعادة الذوبان
/	/	/	pH _{FR} : نهاية إعادة الذوبان
أزرق ثم يسود	أزرق ثم يسود	أزرق ثم يسود	اللون
حبيبات	حبيبات	حبيبات	الملاحظة

جـ — ترسيب هيدروكسيد الحديد(III) $Fe(OH)_3$: $Fe^{3+}_T = 0.1, 0.01, 0.5M$ (III)
 النتائج مدونة في الجدول رقم (9 .V).

الجدول رقم (9 .V)			
0.1	0.01	0.001	المهيدروكسيد / التركيز $[OH^-]_T$ mol/lit
1.86	1.79	1.69	pH _{DP} : بداية الترسيب
5.51	1.85	4.8	pH _{FP} : نهاية الترسيب
/	/	/	pH _{DR} : بداية إعادة الذوبان
/	/	/	pH _{FR} : نهاية إعادة الذوبان
بي قاتم	بي قاتم	بي قاتم	اللون
معلق	معلق	معلق	الملاحظة

د — ترسيب هيدروكسيد الكروم(III) $Cr(OH)_3$: $Cr^{3+}_T = 0.1, 0.01, 0.5M$ (III)
 النتائج مدونة في الجدول رقم (10 .V).

الجدول رقم (10 .V)			
0.1	0.01	0.001	المهيدروكسيد / التركيز $[OH^-]_T$ mol/lit
1.25	461.	5.25	pH _{DP} : بداية الترسيب
7.45	7.57	9.8	pH _{FP} : نهاية الترسيب
8.2	7.65	9.73	pH _{DR} : بداية إعادة الذوبان
/	/	/	pH _{FR} : نهاية إعادة الذوبان
أخضر غامق	أخضر غامق	أخضر غامق	اللون
معلق	معلق	معلق	الملاحظة

2.3.4.V – ترسيب الفوسفات:

أ – ترسيب فوسفات النيكل: $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$: $[\text{PO}_4^{3-}]_T = 0.1, 0.01, 0.5\text{M}$
 النتائج مدونة في الجدول رقم (11 .V) .

الجدول رقم (11 .V)			
1M	2M	5M	الهيدروكسيد / التركيز $[\text{PO}_4^{3-}]_T \text{ mol/lit}$
6.02	5.45	5.39	pH _{DP} : بداية الترسيب
6.07	5.37	5.7	pH _{FP} : نهاية الترسيب
6.07	5.65	6.3	pH _{DR} : بداية إعادة الذوبان
			pH _{FR} : نهاية إعادة الذوبان
لون ابيض	اخضر فاتح	ابيض	اللون
حببات كروية	-	حببات دقيقة	الملاحظة

ب – ترسيب فوسفات النحاس: $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$: $[\text{PO}_4^{3-}]_T = 1, 2, 5\text{M}$
 النتائج مدونة في الجدول رقم (12 .V) .

الجدول رقم (12 .V)			
1	2	5	الهيدروكسيد / التركيز $[\text{PO}_4^{3-}]_T \text{ mol/lit}$
2.26	2.71	5.1	pH _{DP} : بداية الترسيب
5.14	3.87	5.62	pH _{FP} : نهاية الترسيب
5.75	3.91	5.85	pH _{DR} : بداية إعادة الذوبان
/	/	/	pH _{FR} : نهاية إعادة الذوبان
ازرق	ابيض	ابيض	اللون
جسيمات صغيرة	شكل كروي	حببات دقيقة	الملاحظة

ج — ترسيب فوسفات الحديد(III) : FePO_4 : $[\text{PO}_4^{3-}]_T = 1, 2, 5\text{M}$

النتائج مدونة في الجدول رقم (V . 13) .

الجدول رقم (V . 13)			
1	2	5	الهيدروكسيد / التركيز $[\text{PO}_4^{3-}]_T$ mol/lit
2.1	1.64	1.25	pH _{DP} : بداية الترسيب
2.16	2.65	3.75	pH _{FP} : نهاية الترسيب
2.2	2.7	3.8	pH _{DR} : بداية إعادة الذوبان
/	/	/	pH _{FR} : نهاية إعادة الذوبان
لون بني	ابيض	ابيض	اللون
شكل متخثر	حببيات كروية	حببيات دقيقة	الملاحظة

د — ترسيب فوسفات الكروم(III) : CrPO_4 : $[\text{PO}_4^{3-}]_T = 1, 2, 5\text{M}$

النتائج مدونة في الجدول رقم (V . 14) .

الجدول رقم (V . 14)			
1	2	5	الهيدروكسيد / التركيز $[\text{PO}_4^{3-}]_T$ mol/lit
1.71	1.78	1.52	pH _{DP} : بداية الترسيب
5.9	4.15	3.11	pH _{FP} : نهاية الترسيب
5.95	4.84	3.21	pH _{DR} : بداية إعادة الذوبان
/	/	/	pH _{FR} : نهاية إعادة الذوبان
بنفسجي	بنفسجي	بنفسجي	اللون
حببيات دقيقة	شكل متخثر	حببيات دقيقة	الملاحظة

3.3.4.V – ترسيب الكبريتيدات:

أ – ترسيب كبريتيد النيكل: $[S^{2-}]_T = 0.1, 0.01, 0.5M : NiS$
 النتائج مدونة في الجدول رقم (15.V).

الجدول رقم (15.V)			
0.5	0.1	0.01	الهيدروكسيد / التركيز $[S^{2-}]_T$ mol/lit
2.5	3.5	4	pH _{DP} : بداية الترسيب
5	5	6	pH _{FP} : نهاية الترسيب
/	/	/	pH _{DR} : بداية إعادة الذوبان
/	/	/	pH _{FR} : نهاية إعادة الذوبان
أسود	أسود	أسود	اللون
يرقد بشكل جيد	يرقد بشكل جيد	يرقد بشكل جيد	الملاحظة

ب – كبريتيد النحاس: $[S^{2-}]_T = 0.1, 0.01, 0.5M : CuS$
 النتائج مدونة في الجدول رقم (16.V).

الجدول رقم (16.V)			
0.5	0.1	0.01	الهيدروكسيد / التركيز $[S^{2-}]_T$ mol/lit
1.5	2	2.4	pH _{DP} : بداية الترسيب
2.2	2.5	3	pH _{FP} : نهاية الترسيب
/	/	/	pH _{DR} : بداية إعادة الذوبان
/	/	/	pH _{FR} : نهاية إعادة الذوبان
أسود	أسود	أسود	اللون
يرقد بشكل جيد	يرقد بشكل جيد	يرقد بشكل جيد	الملاحظة

ج – كبريتيد الحديد(III): $[S^{2-}]_T = 0.1, 0.01, 0.5M : Fe_2S_3$
 النتائج مدونة في الجدول رقم (17.V).

الجدول رقم (17 .V)			
0.5	0.1	0.01	الهيدروكسيد / التركيز $[S^{2-}]_T$ mol/lit
0.9	1	1	pH _{DP} : بداية الترسيب
1	1.3	1.5	pH _{FP} : نهاية الترسيب
/	/	/	pH _{DR} : بداية إعادة الذوبان
/	/	/	pH _{FR} : نهاية إعادة الذوبان
أسود	أسود	أسود	اللون
يرقد بشكل جيد	يرقد بشكل جيد	يرقد بشكل جيد	الملاحظة

د — ترسيب كبريتيد الكروم(III) : Cr_2S_3 : $[S^{2-}]_T = 0.1, 0.01, 0.5M$: النتائج مدونة في الجدول رقم (18 .V) .

الجدول رقم (18 .V)			
0.5	0.1	0.01	الهيدروكسيد / التركيز $[S^{2-}]_T$ mol/lit
0.4	0.5	0.8	pH _{DP} : بداية الترسيب
0.8	0.8		pH _{FP} : نهاية الترسيب
/	/	/	pH _{DR} : بداية إعادة الذوبان
/	/	/	pH _{FR} : نهاية إعادة الذوبان
أسود	أسود	أسود	اللون
يرقد بشكل جيد	يرقد بشكل جيد	يرقد بشكل جيد	الملاحظة

4.3.4.V — المناقشة و النتيجة

— حسب منحنيات الترسيب فإن ترسيب الهيدروكسيدات يتم عند الـ pH أكبر بكثير من تلك القيم المحددة نظريا و خاصة بالنسبة للهيدروكسيدات الثلاثية التكافؤ مثل $(Fe(OH)_3, Cr(OH)_3)$ فهذان الهيدروكسيدين يبدأ ترسيبها نظريا عند قيم الـ pH 1، 1.5 على التوالي و لكن عمليا لا يبدأ ترسيبهما حتى عند الـ pH=2 .

— سرعة ترسيب هيدروكسيد النيكل أكبر بكثير من سرعة ترسيب هيدروكسيد النحاس في نفس الشروط
الإبتدائية رغم أن CuO أشح ذوبانا من Ni(OH)_2 ($\text{pKs}_{\text{Ni(OH)}_2} = 17$, $\text{pKs}_{\text{CuO}} = 19.9$) و قاعدية CuO
أضعف من قاعدية Ni(OH)_2 ($\text{pKa}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni(OH)}_2} = 8.9$, $\text{pKa}_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuO}} = 6.85$) و هذا راجع إلى أن CuO له
بنية غروائية (غير بلورية) بينما Ni(OH)_2 له بنية بلورية.
ترسب الأيونات المعدنية على شكل كبريتيدات بشكل سريع و أسهل خاصة بالنسبة للأيونات المعدنية ثلاثية
التكافؤ، كما أنه ترقد و ترشح بشكل جيد ، و يليها بعد ذلك الترسيب بالفوسفات ثم الترسيب على شكل
هيدروكسيدات.

الخلاصة

إن أسلوب معالجة المياه الصرفة للصناعات الطلائية و التي تحتوي على السيانير و المعادن الثقيلة مثل النحاس و النيكل بتراكيز معتبرة، يتضمن اتلاف السيانير و الكروم السداسي التكافؤ ثم التعديل و الترسيب لإزالة المعادن الثقيلة على شكل هيدروكسيدات شحيحة الذوبان. تعديل و ترسيب المعادن الثقيلة على شكل هيدروكسيدات شحيحة الذوبان لا ترقد بشكل جيد و تترشح بصعوبة كبيرة كما يمكن أن يحدث لها إعادة الذوبان.

الأيونات المعدنية محل الدراسة ترسب على شكل فوسفات شحيحة الذوبان بالإضافة إلى كونها ترقد و تترشح بشكل جيد كما أن ذوبانيتها تنقص بارتفاع درجة الحرارة عكس الرواسب الأخرى، كما يمكن تحويلها إلى هيدروكسيدات و إعادة الفوسفات لترسب بها مرة أخرى.

يمكن تحقيق تعيين التركيب المعدني لمياه الصرف المطروحة بالطريقة الطيفية الضوئية فهي طريقة جد ملائمة و بسيطة و غير مكلفة و تتوافر فيها الدقة و الحساسية المطلوبتان لتحديد كمية العناصر المعدنية.

إن مياه الصرف لمصنع العلنة (E. N. A. M. C)، قبل إجراء لها عملية التعديل و الترسيب تحتوي على تراكيز المعادن Ni , Cu , Cr , Fe ، 8 ، 2 ، 2.6 ، 11 غ/لتر على التوالي و هذه التراكيز متغيرة بتغير عمليات الطلاء و بتغير كمية المواد المستعملة.

بملاحظة تركيب هذه المياه الصناعية يمكن القول بأن معالجتها لغرض حماية البيئة أمراً ضرورياً، و يمكن تحقيق ذلك بأوفر الجهود و بأقل التكاليف باستعمال مواد متوفرة و رخيصة كترسيبها على شكل فوسفات شحيحة الذوبان.

المراجع

- [1]- authors are not credited , (The Canning handbook surface finishing technology), publisher : W. Canning PLC, Edition 23rd.
- [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) 2éme Edition, (MASSON); pp.833; (1977).
- [4]- FRESENIUS W, SCHNEIDER W, (Technologie Des Eaux Résiduares, Production Collecte, Traitement, Et Analyse Des Eaux Résiduares), Springer-Verlag France Paris, pp.1110, (1990).
- [5] - مانشستر 2003 , شركة 280 اير , صندوق بريد 317 هارفاد δ, ماجستير | 01451 | هاتف: (978) 772 – 129000 , البريد الالكتروني sales@mancorp.com:
- [6]- burnel , قرية درايتون المحلات الصناعية , northants nn118rb , daventry المملكة المتحدة , هاتف: +44 (0) 870 899 8861 فاكس: +44 (0) 1327 131 705131.
- [7]- anstralian journal of chemistry 48 (4) 861.868, Full text doi , 10.1071/CH 9950861, Csiro(1995).
- [8] - المؤسسة الدولية للنشور, غرامة والأدوات والمعدات والمنتجات المبتكرة مند 20,1918 طريق سريع مشجر الغرب, وجبل فيرنون, نيويورك 10552 اهاتف(914) 667, فاكس (914) 667 0190, البريد الالكتروني shorinternational @attylobal .:
- [9]- Tucson, aricon. december 1984 ,conference on cianide and the environment, Published by geotechnical engineering university, fort Collins Colorado 80523.program. cdorado state, (Commercial operation of inco's SO₂/AIR cyanide removal process), by E.A.devuyt , B.Rconard² and W.Hudson³.
- [10]-G.J. Borbely, et.a1., "Cyanide Removal from Aqueous Streams", Can. Patent 1,165,474, April 10,1984. Covered by South African Patent 82/0372, UK Patent 2091713B, and Patent Applications pendin9 in other countries.

[11]-R.H. Brickell, "The Removal of Cyanide from Mill Tailings, presented at the Can. Inst. of Mining and Metallurgy 84th Annual Meeting, Quebec City, Quebec, 1982.

[12]-Erkku, Herman and Price, Lynn S., "The Treatment of Gold Milling Effluents", Paper presented at 34th Annual Purdue Industrial Waste Conference, May 8-10,1979.

[13]-Mathre, Owen B., "Destruction of Cyanide in Aqueous Solutions", US Patent 3,617,567, Nov. 1971.

[14]-Rowley, W.J. and Otto, F.D., "Ozonation of Cyanide with Emphasis on Gold Mill Wastewaters", Canadian J. of Chern. Eng., Vol. 58, October 1980, pp. 646-653.

[15] - Berta Galán , David Castañeda and Inmaculada Ortiz, Removal and recovery of Cr(VI) from polluted ground waters, A comparative study of ion-exchange technologies.

[16] - كتب د غازي farr , تحليل الشعر الأنسجة المعدنية, لماذا المعادن الثقيلة هي خطر على صحتك ,آخر تحديث في يوليو /تموز, 15, 2004, النحاس.

[17] - ATSDR, 1997. Toxicological Profiles for nickel. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S Department of Health and Human Services, Public Health Services.

[18] - Bennett, B.G., 1981. Summary Exposure Asessments for Mercury, Nickel, Tin. London (Exposure Commitment Assessments of Environmental Pollutants, 1.

[19] - Brignon, J.-M., Malherbe, L. et Soleille, S., 2005. Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau : Fiches de données technico économiques. Rapport INERISDRC/MECO – 2004 – 48088/rapport_substances_dce_2004.

[20]- James W .Moore, (inorganic Contaminant sof Surface Water, Research and Monitoring Priorities.) , Springer–Verlag, NewYok.1991.

[21] - Baetjer, A.M., J.F. Lowney, H. Steffee et V. Budacz, «Effect of Chromium on Incidence of Lung Tumors in Mice and Rats», Am. Med. Assoc. Arch. Ind. Health, 20:42/124-53/135 (1959).

[22] - Bagdon, R.E. et R.E. Hazen, «Skin Permeation and Cutaneous Hypersensitivity as the Basis for Making Risk Assessments of Chromium as a Soil Contaminant», Environ. Health Perspect., 92:111-119 (1991).

[23] - Balistrieri, L.S., J.W. Murray et B. Paul, «The Biogeochemical Cycling of Trace Metals in the Water Column of Lake Sammamish, Washington: Response to Seasonally Anoxic Conditions», Limnol. Oceanogr., 37:529-548 (1992).

[24] - الشركة العربية للنشر الالكتروني C حقوق الطبع محفوظة (2001-2008) الحديد.

[25] - BOLLER, M., 1997. Tracking Heavy Metals Reveals Sustainability Deficits of Urban Drainage Systems, Water Science & Technology, Vol 35, No. 9, pp. 77-87.

[26] - BOLLER, M., STEINER, M., 2002. Diffuse emission and control of copper in urban surface, EAWAG, Water Science & Technology, Vol 46, No 6-7, pp. 173-181.

[27] - BOLLER, M., 2003. Vers une mise en pratique de la durabilité en assainissement pluvial, in EAWAG NEWS, No. 57, EAWAG, Dübendorf.

[28] - التسمم الحاد للحديد hepatotoxicity هوم 2005 toxhcal نوفمبر: 24 (11): 559-62
. 553-70.: Clin toxhcal 2005. phila, 43(6)

[29] - قياسات الحديد في حالة البقاء على قيد الحياة الإفريقية AFR ميثاق سبتمبر 1999, 89 (9): 966-72

[30] - روكة H , (المعالجة الكيميائية للمياه... المبادئ والممارسة) VC، الناشرين 1996، الفصل 10
ص 423... 477 والمراجع المذكورة فيه، قسم الهندسة الكيميائية آمنة 3، 1، 1، 6 إجراءات العمل: العمل
مع السيانير.

[31] -T. Mansfeldt, H. Leyer, K. Barmettler, and R. Kretzschmar, Cyanide Leaching from Soil Developed from Coking Plant Purifier Waste as Influenced by Citrate.

[32] -T. Rennert, T. Mansfeldt, K. U. Totsche, and K. Greef Sorption and Transport of Iron-Cyanide Complexes in Goethite-coated Sand.

[33]- أحمد الصفار , (الطرق الآلية في التحليل الكيميائي) ديوان المطبوعات الجامعية (الجزائر)
(1991/11).

[34]- Vogel's, (Textbook Of Quantitative Inorganic Analysis) Fourth Edition
(1985) .

[35]- MARCZENKO, ZYGMUNT , spectrophotometric determination of
elements, (wydawnictawa naukowo-techniczne and ellis horwood, publisher),
(1976).

[36]- دونالد ج. بيتريزيك , كلايد وفرانك (الكيمياء التحليلية) الطبعة الثانية , ترجمة عبد المطلب , حابر
سليمان سعسع , الطبعة الأولى , مجمع اللغة العربية الأردني , 747ص (1984).

[37]- "UNTZGGM ,ZENKOMARC ;Spectrophotometric Determination Of Elements
Lelles Horwood:Chichester,UK). (1986).

[38]- Arola, A., K. Lakkala, A. Bais, J. Kaurola, C. Meleti, and P. Taalas,
Factors affecting shortand long-term changes of spectral UV irradiance at two
European stations, JGeophys Resatmos, 108 (D17),
doi:10.1029/2003JD003447, 2003b.

[39]- Chubarova, N.Y., Y.I. Nezval, J. Verdebout, N. Krotkov, and J. Herman,
Long-term UV, irradiance changes over Moscow and comparisons with UV
estimates from TOMS and METEOSAT, Proc. Ultraviolet Ground- and Space-
based Measurements, Models, and Effects V, San Diego, USA, edited by G.
Bernhard, J.R. Slusser, J.R. Herman, and W. Gao, 63-73, SPIE, 2005.

[40]- Crawford, J., R.E. Shetter, B. Lefer, C. Cantrell, W. Junkermann, S.
Madronich, and J., Calvert, Cloud impacts on UV spectral actinic flux observed
during the International Photolysis Frequency Measurement and Model
Intercomparison (IPMMI), J. Geophys. Resatmos, 108 (D16), 8545, doi:
10.1029/2002JD002731, 2003.

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

[42] - الدكتور عبد المنعم محمد السيد دكتوراه في الفيزياء الحيوية جامعة كاليفورنيا- أمريكا استاد
مساعد- كلية الزراعة(جامعة عين شمس), والتحليل الطيفي للأنظمة الكيميائية والبيوكيميائية spectroscopie
analysis for chemical and biochemical system .