

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
المركز الجامعي بالوادي

معهد العلوم والتكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ليسانس أكاديمي

مجال: علوم وتقنيات

قسم: هندسة طرائق و المحروقات

شعبة: هندسة طرائق

الموضوع

الدراسة اللونية لماء الجافيل باستعمال تقنية الأشعة
المرئية لمراقبة النوعية

المؤطر :

أ. دكتور بن حوة بوبكر

من إعداد :

- ميلودي عبد المالك

- زريق الخضر

- عماري كمال

2012/2011

ملخص :

نظرا لأهمية ماء الجافيل في الإستعمال اليومي و معالجة المياه ودخوله في تصنيع عدة منتجات و استعماله في تطهير المنازل و المصحات مما أدى إلى زيادة الطلب عليه، وهذا بدوره دفع ببعض المنتجين إلى الغش وذلك بتخفيف المنتج وإضافة الملونات الصناعية ،ارتأينا أن نستعمل تقنية المطيافية الضوئية للتحقق من مدى مطابقة هذه المنتجات للموصفات المعمول بها، ولأن هذه التقنية أثبتت نجاعتها في العديد من المجالات . حيث أجريت الدراسة على مستوى مخبر المركز الجامعي بالوادي هذه الدراسة كانت غير دقيقة لعدم نقاوة المواد المستعملة .

Résumé :

Vu que l'importance d'eau de javel à l'emploi quotidien et au traitement des eaux , ainsi que son introduction à la fabrication de plusieurs produits et son utilisation dans les foyers et les centres sanitaires , sa production connaît une forte demande au marché, et c'est pourquoi certains producteurs ont procédé à la fraude par la dilution du produit et l'association de colorants industriels . Cependant on a prévu d'exercer une technique à l'aide du spectrophotomètre pour bien s'assurer de sa conformité aux normes connus , du fait que cette technique a donné preuve de son efficacité dans beaucoup de domaines, l'étude a été subie au niveau du laboratoire du Centre Universitaire d'El Oued et les résultats n'ont pas été satisfaisants à cause de la mauvaise pureté du matériel utilisé.

I - الفصل الأول : معالجة المياه

1	1 - تعريف الماء
2	2 - الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمياه
3	3 - المميزات الفيزيائية لمياه الشرب
3	3-1- درجة الحرارة
3	3-2- المواد العالقة
4	3-3- اللون
4	3-4- الطعم والرائحة
4	3-5- الناقلية الكهربائية
5	4 - المميزات الفيزيائية لمياه الشرب
5	4-1- دليل الهيدروجين ال PH
5	4-2- الصلابة أو العسرة
5	4-3- القساوة
6	4-4- العناصر الغير مرغوب فيها
6	5 - الخصائص البيولوجية لمياه الشرب
6	5-1- عملية تحلل المادة العضوية
7	5-2- حسب الوظيفة الحياتية أسلوب التغذية
7	5-3- حسب التصنيف البيولوجي
8	5-4- التصنيف البيولوجي للمياه
10	6 - تعقيم المياه
12	6-1- تعريف ماء الجافيل
12	6-2- تركيب ماء الجافيل
13	6-3- الخصائص المطهرة
13	6-4- الإنتاجية الصناعية

14	5-6- الوحدات
14	1-5-6- النسبة المئوية من الكلور النشط
14	2-5-6- التعبير بالجزء من المليون
14	3-5-6- الدرجة الكلورومتريّة
14	1-3-5-6- تعريف الدرجة الكلورومتريّة
14	2-3-5-6- التحضير
14	3-3-5-6- منهجية تحديد الدرجة الكلورومتريّة لماء الجافيل

الفصل الثاني :المطيافية

II - الفصل الثاني : المطيافية

16	1 -الضوء
18	2 -امتصاص الضوء
19	3 -قانون لامبرت _ بير (Lambert-Beer)
20	4 -أنواع الأشعة
20	1-4) الأشعة تحت الحمراء
21	2-4) الأشعة المرئية
21	3-4) الأشعة فوق البنفسجية
22	5 -طول الموجة
22	6 -مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية
22	7 -الأطياف الإلكترونية
23	8 -القياسات المعتمدة على امتصاص الضوء
24	9 -الاحتياجات التي ينبغي مراعاتها عند استخدام أجهزة التحليل الضوئي
24	10 -مبادئ القياسات التي تستعمل الضوء
25	11 -مقياس الضوء الطيفي:
25	12 -جهاز التحليل الطيفي في مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (uv_visible)

26	(1-12) المكونات الأساسية
27	(1-12-أ) المصدر الضوئي
27	(1-12-ب) موحد طول الموجة
30	(1-12-ج) الكيفيت أو خلية العينة
32	(1-12-د) مكشاف شدة الضوء
35	(1-12-هـ) القارئ أو الشاشة
36	(2-12) طريقة العمل بجهاز Uv- visible
36	(1-2-12) تحضير العينات:
36	(2-2-12) تحضير جهاز UV
37	(3-2-12) التحليل :
37	(4-2-12) رسم المنحنى
37	(3-12) أنواع أجهزة التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية
37	(1-3-12) أجهزة تقيس طيف الأشعة المرئية فقط أو تقيس طيف الأشعة فوق البنفسجية فقط
38	(2-3-12) أجهزة تقيس طيف الأشعة المرئية وطيف الأشعة فوق البنفسجية معاً في جهاز واحد
38	(3-3-12) وصف لبعض أنواع الأجهزة المختلفة لقياس الضوء الطيفي
38	13 - تطبيقات طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية
	III - الفصل الثالث : الدراسة التجريبية للعينات
39	1 - الأدوات والمواد المستعملة
39	2 - تحضير المرجع
40	3 - تحضير محاليل مخففة من المرجع
44	4 - التحليل
44	5 - النتيجة

المقدمة :

إن المنتجات الصناعية الموجهة للاستعمال في حياتنا تخضع لشروط و ضوابط تكون مطابقة للنوعية و ذات الجودة، وفي دراستنا هذه سنتطرق إلى دراسة ماء جافيل باعتباره معالج كيميائي لمياه الشرب و يصنف ضمن المطهرات كما يدخل في صناعة العديد من المنتجات الكيميائية. و لتحديد مدى مطابقة هذا المنتج لمواصفات الجودة أختص بحثنا بدراسة تحديد الدرجة الكلورومتريّة لماء جافيل عن طريق إستخدام جهاز المطياف الضوئي (spectrophotomètre) فموضوع بحثنا يصف طريقة عمل الجهاز إعتقادا علي شدة الإمتصاص وطول الموجة حيث أتمدت منهجية البحث على دراسة مكون من جزئين .
جزء نظري يضم فصلين:

الفصل الأول تحت عنوان معالجة المياه وفيه تطرقنا إلى دراسة الخصائص الكيميائية والفيزيائية لمياه الشرب وتأثير ماء جافيل في المياه وطرق تصنيعه كما درسنا إستعمالات ماء جافيل. أما الفصل الثاني فهو تحت عنوان المطيافية الضوئية، والذي تعرفنا فيه على الضوء و ألوان الطيف وأنواع الأشعة ومكونات جهاز المطياف الضوئي ومبدأ بيرلومبير وطريقة إستخدام هذا الجهاز.

أم الجزء العملي أي الفصل الثالث، فإنه يضم دراسة عينات من السوق بواسطة مرجع مركز وطرق تحضير هذه العينات عن طريق الوزن والتخفيف وقياس درجة الكلورومتريّة هذه العينات ومدى مطابقتها لجودة العالمية وحالة كل منتج منها عن طريق تحليل والاستنتاج لنتائج الدراسة العلمية.

I - الفصل الأول : معالجة المياه

يرجع اهتمام الإنسان بنوعية الماء الذي يشربه إلى أكثر من خمسة آلاف عام . ونظرا للمعرفة المحدودة في تلك العصور بالأمراض ومسبباتها فقد كان الاهتمام محصور في لون المياه وطعمها ورائحتها فقط . وقد استخدمت لهذا الغرض - وبشكل محدود خلال فترات تاريخية متباعدة - بعض عمليات المعالجة مثل الغليان والترشيح والترسيب وإضافة بعض الأملاح ثم شهد القرنان الثامن والتاسع عشر الميلاديان الكثير من المحاولات الجادة في دول أوروبا وروسيا للنهوض بتقنية معالجة المياه حيث أنشئت لأول مرة في التاريخ محطات لمعالجة المياه على مستوى المدن ، وكانت المعالجة باستخدام المرشحات الرملية المظهر السائد في تلك المحطات حتى بداية القرن العشرين . ومع التطور الشامل للعلوم والتقنية منذ بداية هذا القرن واكتشاف العلاقة بين مياه الشرب وبعض الأمراض السائدة فقد حدث تطور سريع في مجال تقنيات المعالجة حيث أضيفت العديد من العمليات التي تهدف بشكل عام إلى الوصول بالمياه إلى درجة عالية من النقاء ، بحيث تكون خالية من العكر وعديمة اللون والطعم والرائحة ومأمونة من النواحي الكيميائية والحيوية لمياه الشرب .

لقد كان وباء الكوليرا من أوائل الأمراض التي اكتشفت ارتباطها الوثيق بتلوث مياه الشرب في المرحلة السابقة لتطور تقنيات معالجة المياه ، فعلى سبيل المثال أصيب حوالي 17000 شخص من سكان مدينة هامبورج الألمانية بهذا الوباء خلال صيف 1829م أدى إلى وفاة ما لا يقل عن نصف ذلك العدد . وقد ثبت بما لا يدع مجالا للشك أن المصدر الرئيس للوباء هو تلوث مصدر المياه لتلك المدينة . يعد التطهير باستخدام الكلور من أوائل العمليات التي استخدمت لمعالجة المياه بعد عملية الترشيح وذلك للقضاء على بعض الكائنات الدقيقة من بكتريا وفيرورات مما أدى إلى الحد من انتشار العديد من الأمراض التي تنقلها المياه مثل الكوليرا وحمى التيفويد .

I - 1 - تعريف الماء:

الماء هو ذلك المركب الكيميائي السائل المكون من حجمين من الهيدروجين وحجم من الأكسجين كما في التركيب H_2O السائد حاليا أي أن قطرة الماء الواحدة تحتوي على الملايين من الجزيئات.

يحتل الماء 71% من مساحة الكرة الأرضية، ومتواجد بالصور التالية: المحيطات، الأنهار، البحار، المياه الجوفية، مياه الأمطار، الثلوج، كما يتواجد في الخلية الحية بنسبة 50-60%، وفي عالم النبات والحيوان أيضاً ولا يتوقف الأمر عند هذا الحد وإنما يمتد وجود الماء إلى العالم الخارجي (خارج نطاق الكرة الأرضية) في الغلاف الجوي حيث يكون على صورة بخار ماء . [1]

I - 2 - الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمياه :

المتعادل الحمضي :

الماء سائل متعادل كيميائياً، إذ أن درجة الحموضة أو القاعدية فيه هي حوالي 7، وهذا يعني أنه لا يمكن اعتبار الماء مادة حمضية أو قاعدية، لأنه مادة متعادلة كيميائياً. [1]

الإذابة :

الماء مادة مذيية، وهذا يعني أنه من الممكن إذابة الكثير من الأملاح والمواد في الماء. الماء الموجود في الطبيعة لا يوجد بشكل نقي 100% وذلك بسبب وجود الأملاح والغازات في الماء الموجود بالطبيعة. لكي تذوب مادة في الماء يجب أن تحتوي على أيونات حرة، أو أن تكون مادة مستقطبة (لأن "المثل يذوب بالمثل" والماء مادة مستقطبة لهذا السبب يعتبر الماء مذيب جيد للمواد). [1]

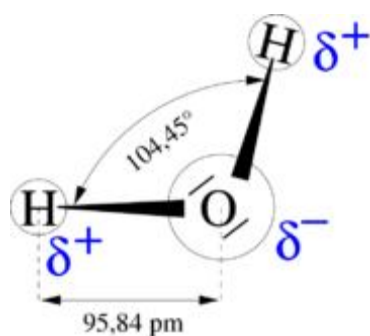
درجة الحرارة :

يتجمد الماء عند درجة 0°م وفي ضغط جوي يقدر بـ 76 سم زئبقي أما درجة الغليان 100°م في نفس الضغط. [1]

التوصيل للكهرباء :

الماء مادة موصلة سيئة للكهرباء، ولكن بما أن الماء مادة مذيية، فعند إذابة الأملاح في الماء، أو إذابة مواد أخرى، يصبح الماء موصلاً جيداً للكهرباء. [1]

تماسك الماء وترابطه :



تعتمد الخواص غير العادية للماء على طبيعة القوى التي تشده وتربطه بعضه ببعض. وهذه القوى هي: روابط كيميائية ، و روابط هيدروجينية. [1]

الروابط الكيميائية :

الشكل (I-1) جزيء ماء [1]

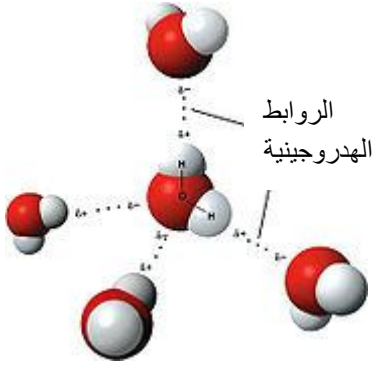
يقصد بالروابط الكيميائية القوى التي تربط ذرتي الهيدروجين وذرة

الأكسجين بعضهما ببعض في جزيء ماء. وفي كل ذرة هيدروجين إلكترون واحد يدور في مدار حول نواة الذرة، وفي كل من ذرات الهيدروجين متسع لإلكترونين. ولذرة الأكسجين ستة إلكترونات في مدارها الخارجي ولكنها تتسع لثمانية إلكترونات. وتقوم ذرتا الهيدروجين والأكسجين بملء الأماكن

الشاعرة بها باشتراك هذه الذرات في الإلكترونات. ويدخل الإلكترونان من ذرتي الهيدروجين مدار ذرة الأكسجين وفي نفس الوقت فإن الإلكترونين من ذرة الأكسجين يملآن الفراغ في ذرتي الهيدروجين. ويكون جزيء الماء الناتج ذا بناء وتركيب قويين.[1]

الروابط الهيدروجينية :

تشير الروابط الهيدروجينية إلى تلك القوى التي تربط جزيئات الماء ببعضها ببعض. ولجزيئات الماء



الشكل (1-2) الروابط الهيدروجينية [1]

شكل متفرع الجوانب. وذلك لأن ذرتي الهيدروجين تبرزان من إحدى نهايتي ذرة الأكسجين. وللنهاية الهيدروجينية في جزيء ماء شحنة كهربائية موجبة، وفي النهاية المقابلة لجزيء الماء شحنة كهربائية سالبة. وترتبط جزيئات الماء ببعضها بسبب تجاذب الشحنات الكهربائية السالبة والموجبة. وترتبط النهاية الموجبة لجزيء الماء بالنهاية السالبة لجزيء آخر ترتبط نهايته الموجبة بالنهاية السالبة لجزيء ثالث . [1]

I - 3 - المميزات الفيزيائية لمياه الشرب :

I - 3 - 1 درجة الحرارة :

تتراوح درجة الحرارة المثلى لمياه الشرب ما بين 9 إلى 12 درجة مئوية. عموماً ينصح بعدم توزيع مياه تبلغ درجة حرارتها أكبر من 15°C . عادة تكون درجة حرارة المياه الجوفية تتراوح ما بين 10 إلى 12°C لكن المياه الجوفية العميقة تكون جد حارة (أكبر من 60 °C في بعض الأماكن). بينما نجد درجة حرارة مياه الجداول تتراوح ما بين 0 إلى 25 °C حسب الفصول.[2]

I - 3 - 2 المواد العالقة :

يسبب وجود مواد عالقة في المياه أو وجود بعض المواد العضوية (كبقايا النباتات والحيوانات) أو حيوية مثل البكتيريا و بعض الشوائب المعدنية (كالرمال والتراب) إضافة إلى وجود مخلفات المصانع ومياه المجاري ومركبات الحديد ونمو الطحالب والتفاعلات التي تنجم عنها إلى تغير لونها وكذا عدم إمكانية شربها. لذا فإن منظمة الصحة العالمية تنصح بشرب مياه لا تحتوي على مواد عالقة. يعتبر تركيز 30 g/l من المواد العالقة طبيعي وجيد بالنسبة للمياه السطحية، بينما إذا تجاوز 70 g/l فإن الماء يصبح ملوثاً. [2]

I - 3 - 3) اللون :

المياه النقية عديمة اللون على عمق 2 م وتصبح ذات لون ازرق سماوي على عمق 3م. أما المياه الغير نقية فيكون لها لونا معيناً حسب مصدر عكارتها والمواد العالقة فيها. تنجم العكارة عن وجود بعض المواد العضوية المنحلة فيها أو بعض الشوائب المعدنية أو المعلقة. وكذلك بسبب وجود مخلفات المصانع ومياه المجاري الخ ... [2]

إن تلون المياه ليس له أثراً سلبياً مباشراً على الصحة العمومية إلا أنه يؤدي إلى عدم استساغة الماء للشرب. لقد حددت منظمة الصحة العالمية الدرجة القصوى المسموح بها لعكارة المياه في حدود 5 درجات.

I - 3 - 4) الطعم والرائحة :

تكون للمياه طعم ورائحة خاصة نتيجة لعدة عوامل طبيعية (وجود مواد عضوية حيوانية أو نباتية متحللة، غياب الأوكسجين المنحل بالمياه وتواجد غاز ثاني كبريت الهيدروجين ، تكاثر الطحالب والتفاعلات التي تنتج عنها خاصة بعد موتها) وإلى عدة عوامل اصطناعية (إضافة المواد الكيماوية أثناء التعقيم ، وجود بعض المخلفات الصناعية في المياه، إلقاء مياه المجاري في المستودعات المائية دون معالجتها). يتم تحديد طعم ورائحة المياه عن طريق حاستي الذوق والشم أو عن طريق الاعتماد على القياسات المخبرية بحيث يعتبر الماء صالح للاستهلاك ما لم يتعدى 2 بالاً (البال وحدة قياس حدة الطعم والرائحة). [2]

I - 3 - 5) الناقلية الكهربائية :

تعتبر الناقلية الكهربائية عن نسبة وجود الأملاح الذائبة بالمياه، فارتفاعها يعبر عن وجود نسبة كبيرة من الأملاح بسبب إما فعل طبيعي أو بفعل مياه الصرف الصحي المقذوفة في الوسط الطبيعي. صنفت منظمة الصحة العالمية المياه الصالحة للشرب بدلالة الناقلية الكهربائية كما يلي [2]:

نوعية المياه	الناقلية الكهربائية $\mu\text{S/cm}$
مياه ممتازة	50 إلى 400 $\mu\text{S/cm}$
مياه جيدة	400 إلى 750 $\mu\text{S/cm}$
مياه متوسطة	750 إلى 1500 $\mu\text{S/cm}$
مياه ذات معدنية عالية	أكبر من 1500 $\mu\text{S/cm}$

جدول (I - 1) نوعية المياه بدلالة الناقلية الكهربائية [2]

إن مجموع دول الاتحاد الأوروبي تسمح بوجود ناقلية كهربائية بالمياه الصالحة للشرب قيمتها في حدود $1250 \mu\text{S/cm}$.

I - 4 - المميزات الكيماوية لمياه الشرب :

I - 4 - 1) دليل الهيدروجين الـ pH :

عادة يكون دليل هيدروجين الماء الطبيعي أعلى من 8.5 إلا أن بعض المياه المارة عبر الصخور الغرانيتية أو ضمن الغابات تكون حمضية أي $\text{pH} = 6$. أن النباتات تعيش بشكل طبيعي في وسط تتراوح قيمة دليله الهيدروجيني بين 5 و 9 كما أن الـ pH يلعب دورا مهما في مراحل تنقية المياه . يمكن تصنيف نوعية مياه الشرب حسب قيم الـ pH كما هو مبين بالجدول [2].

قيم الـ PH	1 إلى 2	4 إلى 6	7	8 إلى 10	11 إلى 14
نوعية المياه	مياه حمضية	مياه متوسطة الحموضة	مياه معتدلة	مياه متوسطة القاعدية	مياه قاعدية

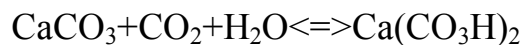
جدول (I - 2) : نوعية المياه من خلال الـ pH [2]

I - 4 - 2) الصلابة أو العسرة Dureté :

تتجم الصلادة عن وجود أملاح المعادن في الماء وخاصة أملاح الكالسيوم والمغنيزيوم، فوجود نسبة عالية منها تؤثر على عمليات طهي الطعام وترغية مواد التنظيف (الصابون). تقاس العسرة بـ الـ TH (TITRE HYDROMETRIQUE) أو الصلادة الكلية أو نسبة الكلية للأملاح الكالسيوم والمغنيزيوم . كل درجة TH يكافئ نسبة $10 \text{ mg/l de } \text{CaCO}_3$ إن القيمة المثلى للـ TH هي ما بين 12 إلى 15 درجة. [2]

I - 4 - 3) القساوة :

هي صفة الماء الخاصة بمهاجمة الكلس بسبب وجود غاز ثاني أوكسيد الكربون الحر CO_2 وفقا للمعادلة التالية. [2] :



I - 4- 4) العناصر الغير مرغوب فيها :

إن بعض العناصر لا يجب أن تتواجد في المياه إلا بكميات قليلة إما لأسباب تقنية أو لأسباب عضوية أو لسموميتها. بحيث يجب أن لا تتعدى نسبة تواجدهم في الماء النسبة المسموح بها من طرف منظمة الصحة العالمية [2].

الجدول التالي يلخص بعض المواد التي لا يجب أن تتواجد بالماء إلا وفق نسب محدودة .

العنصر	النسبة المسموح بها	العنصر	النسبة المسموح بها
النترات	10 mg/l	الزرنيخ	0.05 mg/l
المغنيزيوم	125 mg/l	النحاس	0.3 mg/l
الكلوريدات	250 mg/l	الحديد +المغنيز	0.3 mg/l
الكبريتات	250 mg/l	الزنك	5 mg/l
الرصاص	0.1 mg/l		

جدول (I-3) : النسب المسموح بها لبعض العناصر الغير مرغوب فيها في مياه الشرب [2]

I - 5 - الخصائص البيولوجية لمياه الشرب :

توفر الخصائص الفيزيائية والكيميائية للماء الشروط الحياتية المناسبة للأحياء المائية، حيث يحوي الماء على أنواع كثيرة ومتباينة من الحيوانات المائية، بحيث يصل عددها إلى عدة مئات من آلاف أو عدة ملايين في اللتر الواحد من الماء، هذا العدد الكبير تكون له مساحة سطحية ذات فعالية كبيرة جدا وتؤثر بصفة أساسية في تحديد نوعية المياه، تتميز الحياة المائية بالديناميكية وبالتغير والتنوع المستمر وتنقسم إلى . [2]:

I - 5- 1) حسب موقعها في عملية تحلل المادة العضوية :

تنقسم إلى :

الأحياء المائية المنتجة للمادة العضوية من المواد اللاعضوية :

كالنباتات الخضراء حيث تتركب خليتها الحية من المواد المعدنية الذاتية في الماء ومن ثاني أكسيد الكربون المذاب وبمساعدة الكلوروفيل وأشعة الشمس.

✚ الأحياء المائية المستهلكة للمادة العضوية :

حيث تتغذى على المواد العضوية التي تنتجها الأحياء المنتجة للمواد العضوية وتشمل الحيوانات المائية والنباتات المائية الغير حاوية على الكلوروفيل .

✚ الأحياء المائية المحللة للمادة العضوية :

وهي الأحياء التي تحلل المادة العضوية إلى مادة لا عضوية (معدنية) تجعلها ملائمة لاستهلاك الأحياء المائية المنتجة للمادة العضوية مجددا وتشمل هذه الأحياء البكتيريا.

I - 5 - 2) حسب الوظائف الحياتية (أسلوب التغذية) :

تنقسم إلى :

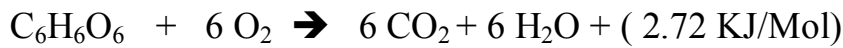
✚ ذاتية التغذية :

إما تكون ضوئية التغذية Phototrophe وتشمل الأحياء الحاوية على الكلوروفيل وتتم التغذية بطريقة التركيب الضوئي Photosynthèse ، حيث تحصل على الطاقة من الضوء، وأما كيميائية التغذية Chemiotrophe وتشمل البكتيريا الحاوية على الكلوروفيل وتحصل على الطاقة والغذاء في خلال عمليات الأكسدة والإرجاع (الاختزال).[2]

✚ شاذة التغذية :

وتحصل على الطاقة والغذاء من خلال تحليلها للمادة العضوية (عمليات الأكسدة والإرجاع) وتشمل الفيروسات والبكتيريا والفطريات والأحياء المائية الحيوانية. تتم عملية تحليل المادة العضوية بطريقة هوائية حيث تنزع ذرات الهيدروجين من المركبات العضوية وترتبط مع ذرات الأوكسجين [2]:

- بكتريا هوائية :



- بكتريا لا هوائية :



I-5-3) حسب التصنيف البيولوجي :

وتتضمن الأنواع التالية :

الفيروسات :

الفيروسات غير قادرة بصفة مستقلة على القيام بفعاليتها الحياتية أو بناء مادتها ، تتكاثر من خلال دخولها إلى الخلية الحية وبعد تدميرها للخلية الحية تنطلق باتجاه خلايا أخرى ، يتراوح مقياسها من 20 إلى 50 ميلي ميكرون ، بعضها يصيب الإنسان بعدة أمراض منها : الزكام ، شلل الأطفال، أمراض سرطانية، أثبتت التجارب بأن بعض الفيروسات مقاومة عالية للمواد المعقمة (الكلور) عكس الأوزون الذي أثبت كفاءة عالية في اتجاه إزالة الفيروسات. [2]

البكتريا:

أبعادها ميكروسكوبية ، تتواجد على شكل منفرد أو على شكل مجموعات ، توجد في الطبيعة بعدة أشكال منها :

العصيات (Bacilles)، الكرويات (Coccies) ،الحلزونية (Spirilles) العديد منها مسؤول عن الأمراض التالية : التيفوس، الكوليرا، أمراض الأمعاء (Colis). يتم تدمير البكتريا حاليا باستخدام المعقمات المختلفة خاصة الأوزون. إن مشاريع الماء وبشكل خاص شبكات المياه معرضة للتلوث الثانوي بالبكتيريا وعليه فمن الضروري التصميم الجيد للشبكات وصيانتها وعزلها بشكل جيد وكامل عن مصادر التلوث (المجاري مثلا). [2]

I-5-4) التصنيف البيولوجي للمياه :

نظرا لعدم كفاية وتعقيدات الاختبارات البكتريولوجية يتم تصنيف المياه بالاستناد إلى طرق مبسطة، والتي يمكن تقسيمها حسب هدف الفحص إلى : [2]

- اختبارات نوعية لتحديد أنواع البكتريا الضارة والغير ضارة في الماء
- اختبارات كمية لتحديد أنواع البكتريا في الماء
- نظرا لصعوبة الاختبارات المباشرة ' الاختبار المباشر' للبكتريا التي يوفر جسم الإنسان الظروف الملائمة لمعيشتها . يمكن قياس مجموعة البكتريا المعوية Coli التي يمكن تحديدها بصورة مضمونة وجيدة والتي تعتبر كمؤشر للفضلات البشرية أساسا للمراقبة الصحية للماء . يعتبر الماء ملائم للشرب في حالة عدم تجاوز عدد البكتريا المعوية في 100 cm^3
- 0.4 في مياه الشبكات المعقمة بالكلور .

- 2 في المياه المعدنية الغير معقمة .
 - 10 في الآبار قليلة العمق 12 م و 4 في الآبار العميقة .
- تعمل منظمة الصحة العالمية على تحديد مواصفات دقيقة وتعريفات محددة للماء الشروب .
- (الجدول I-4) يلخص مختلف التراكيز المسموح بها في مياه الشرب.

العنصر	الوحدة	النظام العالمي OMS	النظام الأوروبي CEE	النظام الفرنسي NF
اللون	Mg/l Pt.Co	5	5-20	-
التعكر	Mg/silice	5	10-5	5
دليل الهيدروجين PH	Ph	6.5-9.2	9.2-6	8.5-7
الناقلية الكهربائية	Micro simens/cm	-	1250	2000
القساوة	Degré francais F	-	35-10	-
الكالسيوم	Mg/l	200	100	-
المغنسيوم	Mg/l	150	50	-
الصوديوم	Mg/l	-	100	-
البوتاسيوم	Mg/l	-	12	-
المنيوم	Mg/l	-	0.2	-
الكبريتات	Mg/l	200	250	250
الكلوريد	Mg/l	200	200	200
النترات	Mg/l	45	50	50
النيتريت	Mg/l	-	0.1	-
الامنيوم	Mg/l	-	0.5	-
الازوت الكلي	Mg/l	-	0.5	-
السيلييس	Mg/l	-	5	-
الفضة	Mg/l	-	0.01	-
الزرنخ	Mg/l	0.05	0.05	-
الباريوم	Mg/l	-	0.1	-
الكاديوم	Mg/l	0.01	0.005	0.005
السيانور	Mg/l	0.05	0.05	0.05
الكروم	Mg/l	-	0.05	-
التحاس	Mg/l	0.05	0.05	0.05
الفلوريد	Mg/l	1.5	1.5	1.5
الحديد	Mg/l	0.1	0.3	0.1
الزنك	Mg/l	0.001	0.001	0.001
المنغنيز	Mg/l	0.05	0.05	0.05
النكل	Mg/l	-	0.05	0.05
الفوسفات	Mg/l	-	2	0.3
الرصاص	Mg/l	0.1	0.05	0.05
السيلينيوم	Mg/l	0.01	0.01	0.01
الزنك	Mg/l	5	2	-
الفيثول	Mg/l	0.002	0.0005	0.001
المنظفات	Mg/l	0.2	0.1	0.05
المبيدات	Mg/l	-	0.0005	-
الزيوت والشحوم	Mg/l	0.01	0.01	-
فحوم هيدروجينية	Mg/l	-	0.002	0.03

جدول (I-4) : التراكيز المسموح بها في مياه الشرب لبعض المواد. [2]

I - 6- تعقيم المياه : إن عمليات الترسيب والترشيح التي تمر بها المياه قد خلصتها من معظم

البكتريا الموجودة فيها. إلا أنه للتأكد من القضاء على جميع البكتريا وبخاصة الممرضة منها لا بد

من إجراء عملية تعقيم للمياه. يتم التعقيم بعدة طرق منها: [3]

- **طرق فيزيائية :** كالتسخين ، استعمال أشعة الشمس ، الأشعة فوق البنفسجية ، الأمواج فوق الصوتية.

- **طرق كيميائية :** كالتعقيم باستخدام الكلور غازي، إيبوكلوريت الكالسيوم $(Ca(ClO)_2)$ ،

الكلورامينات و الأوزون، ماء الجافيل $(NaClO)$ (إيبوكلوريت الصوديوم)، كلورير كلس

$(CaOCl_2)$.

- **منتجات التطهير المستعملة في الجزائر:**

لاعتبارات تقنية و اقتصادية ان منتجات التطهير المستعملة في الجزائر محدودة في المنتجات التالية :

- إيبوكلورات الصوديوم (ماء الجافيل)

- إيبوكلورات الكالسيوم

- الكلور الغازي

- كلور الجير

- برمنغنات البوتاسيوم

قديمًا حسب الوسائل المتوفرة وبالنسبة لسعر المنتجات الكلورية ظلت الطريقة الأقل ثمن والأكثر

فعالية سارية المفعول لعدم توفر البديل والجدول التالي (I-5) يوضح محاسن و عيوب هذه المطهرات

العيوب	المحاسن	التعيين
- رائحة suffocante خانقة - غاز خائق - غاز جد غير ثابت - مذبذب corrosif - أنشاء التخزين و التوزيع الخاص - عتاد مناسب و مثبط للنقل - خطر مهيج من قبل غاز الكلور - في حالة الحادث	- ثمن غير باهض - متوفر في السوق - سهل السيالان والذوبان في الماء - يفكك المواد العضوية - أكسيد قوي (شديد) - قدرة بكتير سدية	- كلور غازي (Cl_2)
- قليل الثبوت - خطورة انسداد القنوات و مقياس - الجرعات - يفقد درجته الكلور مترية عندما - يكون معرض للهواء والضوء	- متوفر في السوق - غير باهض الثمن - سهل النقل - سهل التحضير - جهاز تركيز مبسط - نفس خصائص البكتير سيد وألا - كسيد كالكلور - استعمال منزلي (محلي)	- هيبوكلوريت الصوديوم (كلور الصوديوم) $NaClO$
- باهض الثمن - غير متوفر - منتج مستورد خطورة انسداد - يفقد درجته الكلور مترية في الهواء والضوء	- فعال جدا للتطهير الأشغال (هيدروليكية) - يستعمل لتطهير مياه الاستحمام - طاقة بكتير سدية و أكسديه - متجانسة إلى قدرة (قوة) الكلور - فعل معقم مستديم (دائم)	- هيبوكلوريت الكالسيوم (كلور الكالسيوم) $Ca(ClO)_2$
- منتج مستورد - باهض الثمن - يهمل ببطء كلوره ويتحول إلى - كربونات البوتاسيوم - انسداد - جسم pulvérulent - قليل الاستعمال	- خصائص مطهرة وأيضاً طاقوية كالكلور - مذاب (يتحلل) في الماء - قليل إنتاج الكلور تحت فعل - الحوامض	- كلوريد الجير (الكلس) $CaOCl_2$
- باهض الثمن - قليل الفعالية - ليس مطهر تام	- مؤكسد قوي (Oxydant) - فعال على المنغنيز والحديد و - مذبذبات الكلوريدية vibrations - تطهير الأشغال الجديدة - لا ينتج الروائح و لا المركبات السامة	- برمنغنات البوتاسيوم ($KMnO_4$)

جدول (5-I) محاسن و عيوب المواد المطهرة [3]

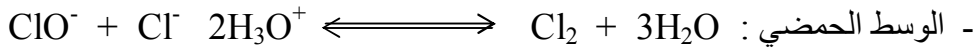
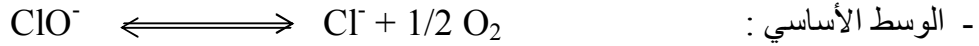
و المعالج الكيميائي الذي سنتطرق إليه في دراستنا هذه هو ماء الجافيل :

I - 6 - 1) تعريف ماء الجافيل :

ماء الجافيل الذي يطلق عليه بإسهاب (الجافيل) ، هو محلول سائل مؤكسد يستعمل غالبا كمطهر أو كيميض تم اكتشافه نحو 1775 من قبل الكيميائي فرانسوا كلود لويس برتولي حيث أن معمل المنتج الكيميائي قد شيد في حي جافيل بباريس ، كان مركب من إيبوكلوريت الصوديوم الصافي (NaClO) في محلول مائي بالملح (NaCl) ، إن تفاعل إنتاج ماء الجافيل إنطلاقا من الكلور والصودا توضحه المعادلة التالية [3] :

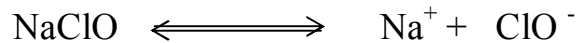


ماء الجافيل المحتوي على ذرات لكلور ، نقول غالبا أن الماء المجمعف هو مكلور مصطلح غير دقيق لأن حامض الكلوريدريك هو بالتساوي محلول مكلور ، أثناء تحضير ماء الجافيل تكون شوارد الهيدروكسيد موجودة بزيادة وتكون عندها قيمة الـ PH للمحلول محصورة بين 11- 12 .
تعود خصائص ماء الجافيل إلى الطبيعة المؤكسدة لشوارد إيبوكلوريت (ClO⁻) ، حيث تؤدي هذه الشوارد إلى حدوث عدة تفاعلات تتدخل فيها عوامل مختلفة كالـ PH و التركيز المولي و درجة الحرارة و الوسائط (شوارد معدنية) و الإشعاعات فوق بنفسجية (UV) ، تتفاعل شوارد إيبوكلوريت خاصة في وجود الماء :



I - 6 - 2) التركيب :

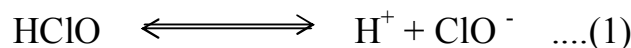
إيبوكلوريت الصوديوم (NaClO) هو ملح الصوديوم لحامض هيبوكلورو (HClO) في المحلول ، حيث يتفكك إلى أيونات صوديوم Na⁺ و إيبوكلوريت ClO⁻ وفق المعادلة التالية [3] :

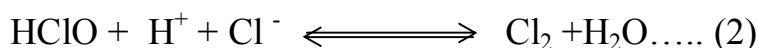


HClO هو حمض ضعيف أساسه المرافق إيبوكلوريت ClO⁻ بحيث يشكل التوازن حمض أساس



كما يتعلق تركيب ماء الجافيل بالـ PH حسب التوازنين الكيميائيين التاليين :





I- 6-3) خصائص المطهر :

هذا البيوسيد يطهر بفضل قوته المؤكسدة فهو :

- البكتيريسيد bactericide (بكترياء gram+ . gram-)

- السبوريسيد sporicide

- فونجيسيد fungicide

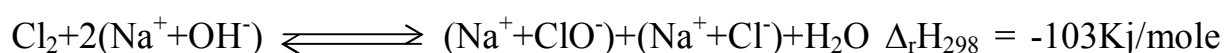
- الفيروسيد virucide (مرض الكبد و السيد)

في هذه الحال ماء الجافيل لا يغسل، ولكي نطهر مساحة يجب علينا أولاً تنظيفها أو مسحها بمنظف قبل وضع ماء الجافيل على المساحة المراد تطهيرها ، حيث يسمح ماء الجافيل بقتل البكتيريا والميكروبات التي تدخل في اتصال معه أو مع بعض من المنتجات التحتية (الكلور الغازي) ولهذا يجب أن لا تكون الميكروبات محمية في محفظة أو مادة مخاطية .

ماء الجافيل يستعمل لمعالجة المياه الصالح للشرب . ولكي يكون فعالاً تماماً يجب أن يعمل لمدة 15 دقيقة ، إن ماء الجافيل هو المبدأ الفعال في صناعة المطهر الدكان الثابت (في مخبر التعضدية الصيدلانية الفرنسية) مع 500 غ من لكلور الفعال في 100 مل من المكونات : برمنغنات البوتاسيوم ، فوسفات نترات أحادي الصودا ، ماء مصفى .

I- 6-4) الإنتاجية الصناعية :

عموماً بالتفاعل المباشر بين الكلور الفعال و الصودا ومنتجات الإلكتروليتية (NaCl)



التفاعل هو ناشر للحرارة بقوة والحرارة لا يجب أن تتعدى 40° م حتى تحدد عدم انتقال الأيونات الهيبوكلورية إلى أيونات لكلوريد و الكلورات و ذلك يجب أن يبرد وسط المتفاعل طاقوياً . وتكون التوصيلات مصنوعة من pvc (القنوات و الأحواض وفي التيتان (المضخات) والمبدل الحراري) .

الطريقة النموذجية تتعلق بذوبان الديكلور في محلول مائي من الصودا إلى 20 % نحصل إذا على ماء الجافيل إلى 13 % من الكلوريد النشط طريقة النموذج الأعلى التي طرحها أركيماء تتعلق بتذويب الديكلور في محلول الصودا 50 % . [4]

ماء الجافيل المتحصل عليه معير من 24 % إلى 26 % من الكلور الناشط خلال الذوبان ، حوالي نصف كلورير الصوديوم المشكل يترسب ثم يزول إذن ، إن محاليل التركيزات الأكثر ضعفا يتم تحضيرها فيما بعد بتخفيفها بالماء .

I - (5-6) الوحدات : [4]

I-5-6-1) النسبة المئوية من الكلور النشط : وهو يمثل الكتلة بالغرام من الكلور الغازي المتحرر انطلاقا من 100 غ من المنتج

مثال : 100 غ المحلول إلى 2 % من الكلور النشط يعطي 2 غ من الكلور الغازي .

I-5-6-2) التعبير بالجزء من المليون (PPm) : مشتقة من العبارة السابقة كتلة لكلور الغازي هذه المرة يعبر عنها بالملي غرام الموجودة في 1 كلغ من المنتج .

مثال : محلول إلى 0.2 % من الكلور النشط هو محلول إلى (2000 ppm) من لكلور الغازي المحرر (الطلق).

I-5-6-3) الدرجة الكلورومترية (Chlorométrie) :

I-5-6-3-1) تعريف : الدرجة الكلورومترية Chl° هي خاصية ماء الجافيل الأكثر استخدام في البلدان الفرنكوفونية هذه الدرجة مختصرة بحجم الكلور المحتاج إليه لصناعة لتر واحد الجافيل (تحت شروط عادية أو ظروف عادية) .

I-5-6-3-2) التحضير : نريد أن نقيس الدرجة الكلورومترية لماء الجافيل فنحن في حاجة لمعرفة حجم الديكلور في لتر واحد من ماء الجافيل المستعمل لدينا تفاعل إنتاج الماء .

معادلة

نلاحظ أن لانتاج 1 مول لي ClO^{-} نحتاج إلى 1 مول Cl_2 من أجل محلول ماء الجافيل لدينا ذو تركيز ClO لي nM مجهول ، لدينا إذا درجة الكلورومترية للعدد n مول Cl_2 ، يكفي فقط أن نقيس أو نحسب التركيز ClO^{-} في ماء الجافيل للحصول على درجته الكلورومترية .

I-5-6-3-3) منهجية تحديد الدرجة الكلورومترية لماء الجافيل :

نريد حساب التركيز $[ClO^{-}]$ في ماء الجافيل لكي نستخرج درجته الكلورومترية لذلك تعرض علينا سلسلة من تجربة عمليات يدوية [4] .

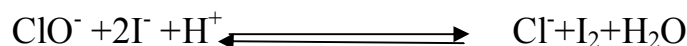
- **المبدأ :** نقترح تركيز من ماء الجافيل . ماء الجافيل محلول مائي متساوي عدد المولات من

كلوريد الصوديوم NaCl و إيبوكلوريت الصوديوم NaClO.

هذه الخاصية المؤكسدة و غير ملونة تبيض هي تعود إلى أيون هيبوكلوريت .

في وسط جد و حامض أيونات الهيبوكلوريت و الكلورير تتفاعل مع بعضها من أجل إعطاء ديكلور(غاز سام) ، (تنبيه فوري في حالة الاستنشاق) عن طريق التبادل الوسطي

ماء الجافيل يعبر عنه عادة بدرجة الكلورمترية ، نطلق على الدرجة الكلورمترية حجم الكلور (بالتر) المتحرر في لتر من ماء الجافيل في الظروف العادية (T=273k. P=1bar) من الحرارة و الضغط تبعا للتفاعل المكتوب أعلاه ،تركيز أيونات هيبوكلورية بي اديومتري يجري في مرحلتين .
الأيونات إيبوكلورية تؤكسد أيونات اليودية I النافذة في اليود.



إنه من الضروري رفع أو نقل الأيونات H^+ لتجنب عدم تحول اليود I_2 إلى أيونات إيودير I^- واليودات IO_3^- الذي ينتج بصعوبة أكثر من الديكلور أيونات I^- هي في حالة نفوذ ،كل أيونات ClO^- تتفاعل .



الديود المشكل هو مركز الثيوسلفات حسب التفاعل
لا نستطيع أن نجعل أيونات الهيدروكلوريت تتفاعل مباشرة مع أيونات الثيوسلفات لأنه قد يكون تشكيل أيونات السلفات SO_4^{2-} إلى جانب أيونات التبتراثيونات $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ في تناسبات غير معرفة لتأسيس العلاقة بين التركيز التحليلي لأيونات الهيدروكلوريت لمحلول ودرجة الكلورومتريية حجم المولي في الشروط النضامية للحرارة والضغط .

الطاقة النموذجية للأكسدة و الأرجاع	
ClO^-/Cl^-	0.9 v à PH=14
I_2/I^-	0.53 v
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.09 v

جدول (6-I) الطاقة النموذجية للأكسدة و الأرجاع [4]

- تركيز ماء جافيل:

فهي توافق حجما ، (Chl°) يعرف ماء جافيل غالبا بدرجة الكلورومتريية لثنائي الكلور الغازي (مقدرا بالتر) المقاس في الشروط النظامية واللازم لإنتاج لتر واحد من ماء جافيل حسب المعادلة (1) . [4]

في هذه الشروط حيث الحجم المولي $\text{VM} = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$

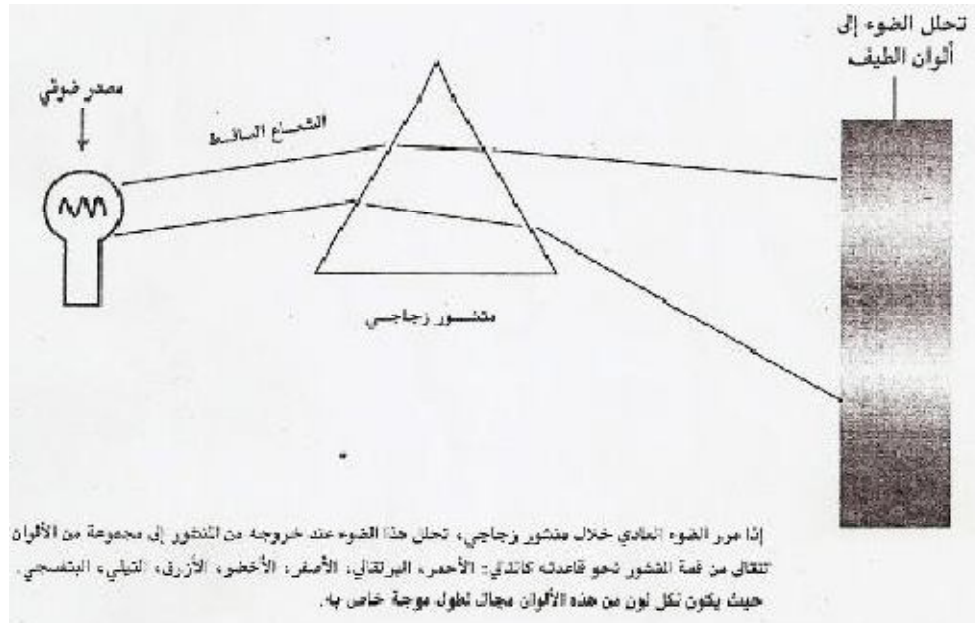
في اكياس مركزة	في قارورات 1 او 2 L	التعبئة
48°	12°	Chl°

جدول (7-I) معيار الدرجة الكلورومتريية [4]

II- الفصل الثاني : المطيافية

II- 1- الضوء :

يعرف الفيزيائيون الضوء على انه طاقة كهرومغناطيسية ذات مجال خاص يمكن تحديده بطول موجي ، وليس المقصود هنا شرح نظريات الضوء ولكن محاولة ذكر لمحة مختصرة عن بعض الظواهر التي تخص موضوعنا، وهي جهاز التحليل الطيفي الضوئي. فمن المعروف أن الضوء الذي تشاهده العين الإنسانية مثل ضوء الشمس أو ضوء المصباح العادي، يتكون من مجموعة من الألوان متمازجة مع بعضها البعض مكونة هذا الضوء الأبيض، ولكن يمكن فصل هذه الحزم الضوئية الملونة إذا أسقطنا حزمة أشعة بيضاء على منشور زجاجي الشكل (II- 1)، وتلقينا الأشعة الخارجة من المنشور على حاجز ابيض، لوجدنا مجموعة من الألوان الزاهية تتالي من قمة المنشور إلى قاعدته على النحو التالي: الأحمر، البرتقالي، الأصفر، الأخضر، الأزرق، النيلي، البنفسجي، ومن الشكل يظهر أن الأحمر هو الأقل انحرافاً في المنشور، والبنفسجي أشدها انحرافاً، وتسمى هذه الظاهرة بالتبديد الضوئي بالمنشور، وتعليلها أن الألوان المختلفة التي يتكون منها الضوء العادي هي موجات كهرومغناطيسية مختلفة في تواترها، وبالتالي يختلف معامل الانكسار في زجاج المنشور وينفصل كل لون عن الآخر عند خروجه منه. يطلق على هذه الألوان ألوان الطيف ، ويمكن تقسيم هذه الطيوف إلى نوعين رئيسيين هما: [5]



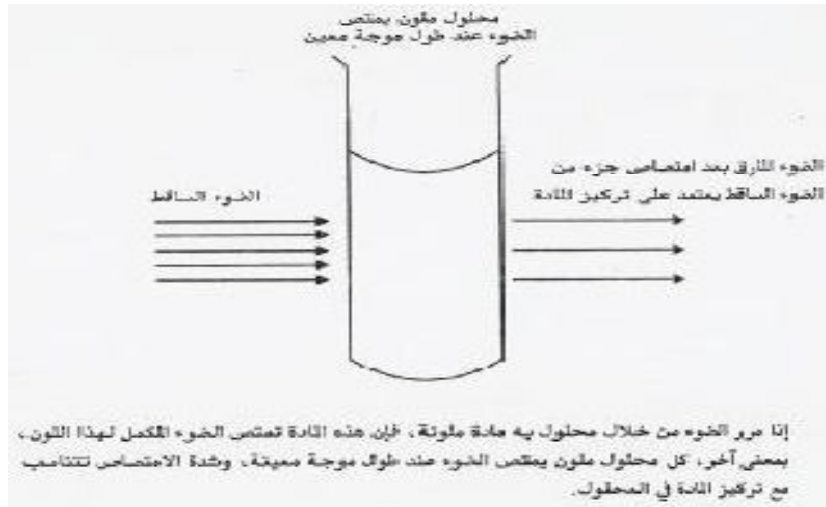
الشكل: (II- 1) تبديد الضوء في المنشور الزجاجي إلى ألوان الطيف. [5]

- الطيف الصادر :

إن ضوء الشمس أو المصباح إذا مر في منشور لحصلنا على طيف متوالي فيه جميع الألوان من الأحمر إلى البنفسجي، هذا النوع من الطيف الصادر يطلق عليه الطيف المتصل. ولكن هناك نوع آخر من الطيف يطلق عليه الطيف المنقطع وذلك بإصدار ضوء ذي لون واحد أو لونين من ألوان الطيف، فمثلاً إذا تعرض عنصر الصوديوم للهب يصدر نتيجة لذلك ضوء أصفر هذا الطيف الصادر ثابتاً دائماً مهما اختلفت أملاح الصوديوم، بمعنى آخر له طول موجة ثابت يميز عنصر الصوديوم في حين لو استخدمنا أي ملح من أملاح الليثيوم وعرض للهب الذي صدر عنه ضوء أحمر له أيضاً طول موجة معينة، هذه الخاصية ستشرح فيما بعد في الأجهزة التي تعتمد على مقياس الضوء اللهي. وبالتالي يمكن القول باختصار إن الطيف الصادر تنتج من الأضواء التي تصدرها المواد نتيجة الاستثارة (بطاقة معينة) مثل الحرارة أو شرارة كهربائية... الخ. [5]

- الطيف الممتصة :

إذا اجتاز ضوء أبيض كوباً زجاجياً يحتوي على محلول أحمر قان الضوء الذي يخرج من الكوب وتراه العين يكون لونه أحمر، وتفسير ذلك أن هذا المحلول قد امتص جميع ألوان الطيف المكون منها اللون الأبيض (الأخضر والأزرق والنيلي والبنفسجي) تاركاً طيف الأحمر والبرتقالي والأصفر. وكل لون من الألوان ناتج عن مادة أو مركب معين يمتص أحد ألوان الطيف، أو بمعنى آخر يمتص الضوء عند طول موجة معين الشكل (II- 2) ومقدار امتصاصه للضوء عند هذه الموجة يعتمد على تركيز هذا المركب الملون في المحلول، هذه الخاصية هي التي استخدمت في القياسات اللونية [5]



الشكل: (II- 2) ظاهرة امتصاص الضوء بمروره في المحلول. [5]

II - 2- امتصاص الضوء:

لقد ذكر إن معظم المواد تمتص الضوء عند موجة - أو عدة موجات - خاصة بذرات كل مادة الشكل (II - 3)، فإذا مر ضوء طيفي ذي موجة معينة خاصة بمحلول يحتوي على المادة التي تمتص الضوء عند هذه الموجة، فإن جزءاً من الضوء سيمتص بكمية تعتمد على ثلاثة عوامل: [6]

- (a) وهو معامل امتصاص ضوئي

- (c) وهو معامل امتصاص المادة في المحلول الذي يمر فيه الضوء.

- (l) في الضوء مسار طول المحلول . (ويساوي ثابت 1 سم).

وبالتالي يمكن القول بأن شدة امتصاص الضوء (A) يتبع القانون التالي:

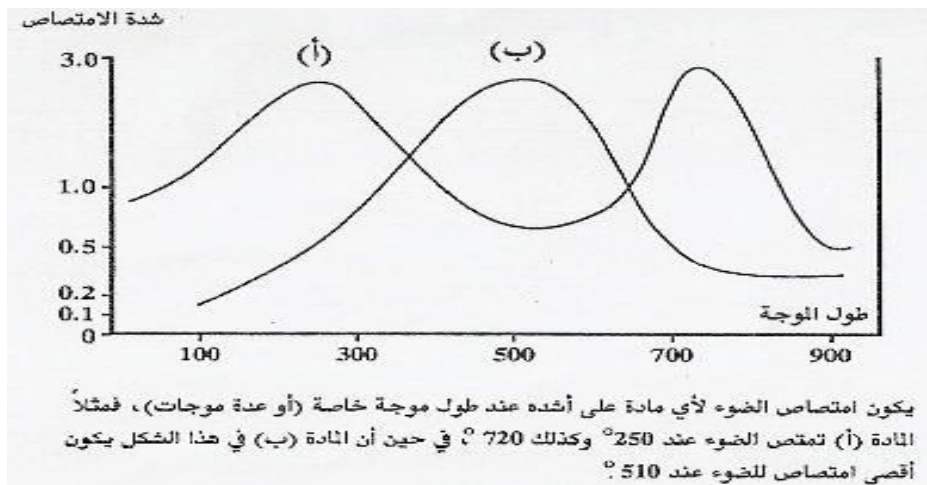
$\{ A \propto a l c \}$ أي أن شدة الامتصاص تتناسب طردياً مع التركيز لان (a) معامل الامتصاص الضوئي، ومسار الضوء (l).

ثابتين . من اجل ذلك يمكن كتابة القانون السابق بهذا الشكل : $\{ A = a l C \}$

$C = A * l / a$ وحيث أن l/a رقم ثابت لكل مادة (K)، سنطلق عليه معامل التركيز ويصبح القانون: $C = A * K$ ويمكن الحصول على معامل التركيز $K = C/A$. يمكن اختصار ما سبق:

تركيز أي مادة في محلول ما = معامل التركيز × شدة امتصاص الضوء لهذه المادة.

معامل التركيز = تركيز المادة في المحلول ÷ شدة الامتصاص.



الشكل: (II - 3) امتصاص الماد للضوء عند طول موجة أو أمواج معينة. [6]

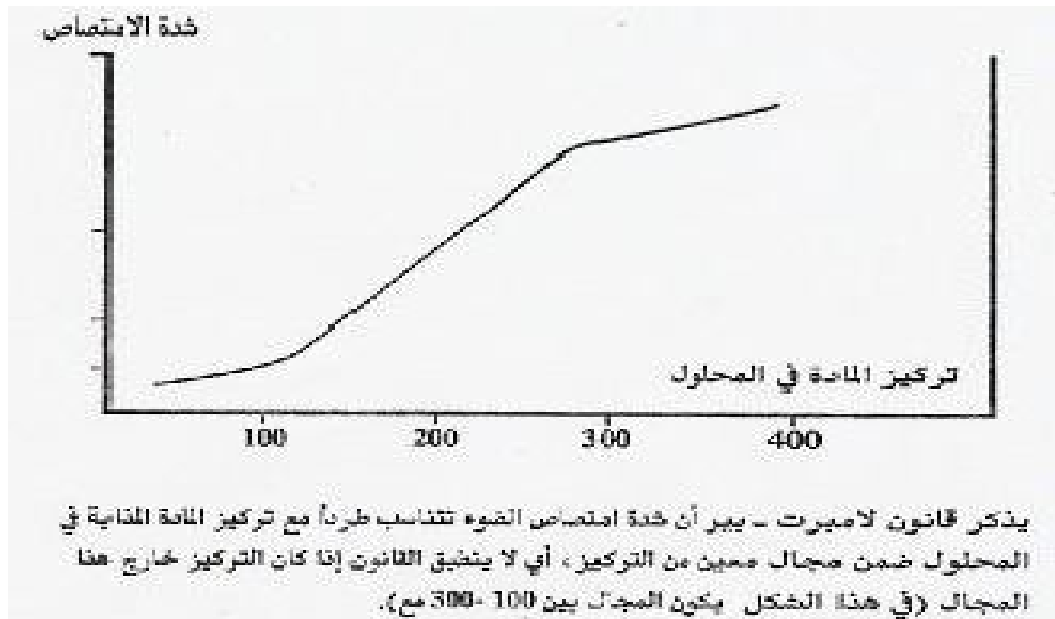
إن معامل التركيز أو ما يسمى بثابت الامتصاص الضوئي للمادة يجب إن يحسب تحت ظروف معينة (ثبات PH المحلول، درجة الحرارة ثابتة ، طول مسار ضوء ثابت، وطول موجة ثابت). وإذا عرف هذا المعمل بالنسبة لأي مادة موجودة في محلول ما ، فيمكن قياس امتصاص الضوء لهذا المحلول وتضرب النتيجة في معامل الامتصاص ليعطي التركيز، ولكن بشرط مهم هو إن تركيز هذا المحلول يكون ضمن المجال الذي يتبع فيه قانون لامبرت بير.

II- 3 - قانون لامبرت _ بير (Lambert-Beer):

يقول هذا القانون انه تحت ظروف ثابتة، يتناسب امتصاص الضوء في محلول مطرداً مع تركيز المادة في هذا المحلول في مجال معين الشكل (II- 4) بمعنى انه في تركيز خارج هذا المجال (زيادة أو نقصاناً) لا يكون تطبيق هذا القانون صحيحاً . [6]

- طول الموجة : ويقاس بالنانومتر لأن الأنغستروم وحدة غير مقبولة في وحدات القياس العالمي
- الطاقة : تعطى كما هو معلوم بالعلاقة $E=h\nu$.

تعتمد الطرائق الطيفية التي تتضمن امتصاص شعاع على هذا القانون الذي ينص على أن كمية الأشعة الممتصة تتناسب مع تركيز المحلول ومع طول مسار



الشكل: (II- 4) امتصاص الضوء حسب قانون لامبرت _ بير.

الأشعة في المحلول كما في الشكل (II- 2) ، وفق العلاقة: $[\text{Log} (I_1 * I_2) = \epsilon c l$

حيث أن: I_1 - شدة الشعاع الوارد .

I_2 - شدة الشعاع الصادر .

ϵ - الامتصاص الجزيئي للمذاب الحجمي .

المقاس = $I \text{ سم} \times \text{مول}$.

c - تركيز المذاب في المحلول (سم / غ).

1 - طول مسار الإشعاع

يطبق القانون الأخير على المحاليل الملونة ، وكذلك على المحاليل التي تمتص أنواعاً أخرى من الإشعاع. وحيث أن هذا القانون تجريبي فإنه قد يقع في الأخطاء التالية:

لا يقيس الفرق بين I_1 , I_2 كلياً للإشعاع الممتص لأن جزءاً من الإشعاع ينعكس وبعضه الآخر تمتصه العينة.

يمتص المذيب المستعمل في إذابة العينة بعضاً من الإشعاع.

تتعرض العينة لتغيرات مثل الإتحاد والتفكك ...

لا يتكون طول موجة الضوء الوارد من ضوء وحيد اللون ، بل يمكن أن يتكون من مجال واسع من الأطوال الموجية .

لا يصح استعماله إلا في تراكيز محدودة .

ويمكن تفادي الأخطاء الماضية كما يلي:

- استعمال شاهد.

- استعمال خلايا عينات من مواد ذات جودة ملائمة لإجراء عملية القياس. مثلاً تتفوق الخلايا الزجاجية

عموماً على الخلايا البلاستيكية الرخيصة وحيدة الاستعمال ، بينما يتطلب القياس بالأشعة UV استعمال

خلايا مصنوعة من الكوارتز أو السليكا المصهورة ، لأن الزجاج يمتص تلك الأشعة.

- اختيار طول موجة ذات الامتصاص الأعظمي وبالتالي الحساسية الأعظمية.

II-4- أنواع الأشعة :

II-4-1) الأشعة تحت الحمراء :

تغطي الأشعة تحت الحمراء منطقة واسعة من الطيف الكهرومغناطيسي ككل وتقسم إلى ثلاثة مناطق

وهي [6]

على النحو التالي:

الأشعة تحت الحمراء القريبة :

وهي الأقرب إلى الأشعة المرئية وبالتحديد اللون الأحمر، من 700-2500 ن م

الأشعة تحت الحمراء البعيد : وهي التي تكون الأقرب إلى أشعة المايكروويف.
الأشعة تحت الحمراء الوسطى : وهي التي تقع بين المنطقتين السابقتين بين 2500-15000 ن م.

II - 4- 2) الأشعة المرئية :

وهو الجزء من الطيف الكهرومغناطيسي الذي نراه ونرى بواسطته، ويمتد الجزء المرئي من الطيف 700 ن م، نرى هذا الطيف على شكل ألوان كالتى تظهر في السماء بعد سقوط المطر - المغناطيسي من 400 وتعرف بقوس قزح، لكل لون من هذه الألوان طول موجي خاص يكون فيها اللون الأحمر أطول طول موجي في الطيف المرئي بينما يكون اللون الأزرق أقصر الأطوال الموجية. اجتماع هذه الألوان مع بعضها البعض يعطي اللون الأبيض. وتحليل الضوء الأبيض إلى ألوان الطيف نستخدم منشور حيث ينحرف (ينكسر) كل لون بزاوية خاصة حسب طوله الموجي، كما في الشكل (II-1) [8]

II - 4- 3) الأشعة فوق البنفسجية :

وهي موجات إشعاعية تقع خلف خطوط التحليل الطيفي المنظورة، من الطرف البنفسجي. اكتشفها العالم آرثر في عام 1801 م، حين كان يدرس تأثير الأضواء المختلفة المؤلفة للطيف المرئي، بواسطة تجربة عملية قام فيها باستخدام منشور لتحليل ضوء الشمس إلى ألوانه الأساسية وتعريض كل لون على عينة من الكلوريد ولاحظ أن الضوء الأحمر يحدث تأثير طفيف للكلوريد ولكن الضوء ذو اللون البنفسجي سبب في اسمرار لون الكلوريد. وبمجرد تعريض الكلوريد إلى المنطقة بعد اللون البنفسجي احترقت عينة الكلوريد تماماً، وهذا إثبات على وجود طيف كهرومغناطيسي غير مرئي بعد اللون البنفسجي أطلق عليه بالأشعة فوق البنفسجية وموجات هذه الأشعة قصيرة ذات ذبذبات أو ترددات عالية، وتحمل طاقة كبيرة، UV أو فهي أقصر طولاً من موجات الطيف المرئي حيث أن طولها الموجي أقصر من الطول الموجي للضوء الأزرق، حيث تتراوح أطوالها بين 0.4 ميكرون إلى 0.01 ميكرون. [8]

قسم العلماء منطقة طيف الأشعة فوق البنفسجية إلى ثلاثة مناطق ترجع إلى طاقة الأشعة وهذه المناطق تعرف ب:

- الأشعة فوق البنفسجية القريبة وهي القريبة من الطيف المرئي .
- الأشعة فوق البنفسجية المتوسطة وهي التي تقع بين المنطقة القريبة والمنطقة البعيدة .
- الأشعة فوق البنفسجية البعيدة وهي الأقرب إلى أشعة اكس والتي لها أكبر طاقة .

- توجد في المنطقة التي تلي اللون البنفسجي

- تتراوح أطوالها الموجية من $10^{-8} \times 6$ م إلى $10^{-7} \times 3.8$ م تقريباً .

II- 5 - طول الموجة:

كما ذكر سابقاً إن الضوء عبارة عن موجات كهرومغناطيسية، وإن الضوء المرئي تتراوح طول موجته من 360 إلى حوالي 750 ن م، في حين إن الموجات الكهرومغناطيسية تحت 360 ن م تسمى الأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet وتلك التي موجاتها فوق 750 ن م تسمى الأشعة وكلا النوعين ، تحت الحمراء ، لا تراه العين الإنسانية . وقد ذكر أيضا إن لكل لون من ألوان الطيف طول موجة معين خاص به، كما في الجدول (1- II)

اللون	طول الموجة (ن م)	اللون	طول الموجة (ن م)
فوق البنفسجية	أقل من 340	الأصفر	600-580
البنفسجي	380-340	البرتقالي	620-600
النيلي	440-380	الأحمر	700-620
الأزرق	500-440	تحت الأحمر	فوق 750
الأخضر	580-500	/	/

الجدول (1-II) : طول موجة كل من ألوان الطيف [8]

II- 6 - مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية :

المطيافية الإلكترونية هي أحد أنواع الدراسات الطيفية والتي تعتمد على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية ، ولقد سميت بهذا الاسم لأن امتصاص الأشعة في هاتين المنطقتين يؤدي إلى إثارة الإلكترونات في الجزيء الذي يمتص تلك الأشعة. [8]

II- 7 - الأطياف الإلكترونية :

الطيف الإلكتروني لمركب ما عبارة عن منحنى يوضح تغير شدة الامتصاص (الامتصاصية) مع تغير طول موجة الأشعة المارة في محلول المركب تحت الدراسة . و يهمننا من هذا المنحنى معرفة طول الموجة التي تكون عندها شدة الامتصاص أكبر ما يمكن ويرمز لها بالرمز λ_{max} وكذلك معامل الامتصاص المولي ϵ عند هذه الموجة . وترتبط شدة الامتصاص (A) بتركيز (C) وطول الخلية (L) المحلول بالمعادلة التالية : $A = \epsilon C L$.

وتعرف هذه المعادلة أحيانا باسم قانون لامبرت - بير ومنها يتضح أن شدة الامتصاص للمركب أو وأن معامل ، (L) وطول الخلية (C) امتصاصية المركب (تتناسب تناسبا طرديا مع كل) من التركيز المولي الامتصاص المولي لمركب ما يساوي شدة الامتصاص لمحلول المركب الذي تركيزه 1 مول / لتر وموضوع في خلية طولها 1 سم.

ويعتبر كلاً من $\lambda_{\max}$ و ϵ من الثوابت الفيزيائية التي تميز المركبات العضوية عن بعضها . ولا تصلح هذه العلاقة في حالة التركيزات المرتفعة جداً . لذا ينصح في التطبيق العملي استعمال المنحنى لعياري للامتصاص بدلالة التركيز عند قمة الامتصاص الضوئي للمركب . كما يمكن تقدير الكثير من المواد التي لا تمتص الضوء مباشرة وذلك بإضافة مركبات معينة لتكون مترابكات ماصة للضوء أو تكون مجموعة امتصاص . [8]

II- 8- القياسات المعتمدة على امتصاص الضوء:

يمكن قياس تركيز كثير من المواد الموجودة في المحاليل بعد معاملتها بطرق مختلفة إذا عرفت الموجة التي يمتص الضوء عندها بالنسبة لهذه المادة وذلك بإحدى طريقتين:

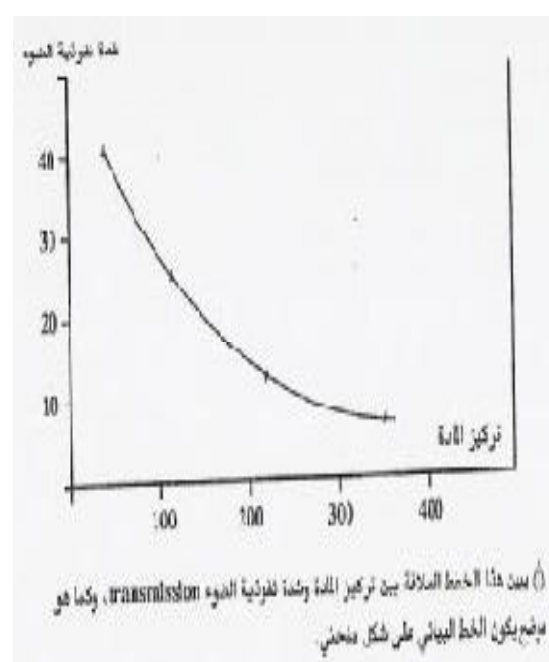
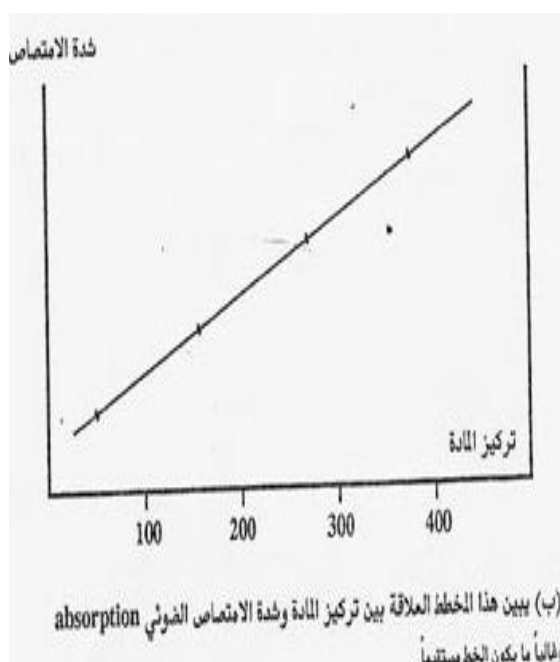
1- قياس شدة امتصاص الضوء ويرمز لها بالرمز (A).

2- قياس كمية الضوء النافذ (المارق) ويرمز لها بالرمز (T).

وقد وجد إن العلاقة بين شدة امتصاص الضوء، وكمية الضوء النافذ هي علاقة ثابتة حسب المعادلة التالية

$$A = 2 - \log T :$$

فإذا حضرت مجموعة محاليل متدرجة التركيز من تفاعل قياس، وقسنا شدة امتصاص هذه المحاليل ورسمنا خطأً بيانياً يمثل الامتصاص مع التركيز لوجدناه يأخذ خطاً مستقيماً، في حين إذا قيست التركيز مقابل شدة نفوذية الضوء نتج عن ذلك خط بياني منحنٍ . كما في الشكل (5-II).



الشكل (5-II) (أ - ب) الخطوط البيانية لشدة امتصاص الضوء وشدة النفوذية. [7]

II-9- الاحتياجات التي ينبغي مراعاتها عند استخدام أجهزة التحليل الضوئي:

أ- ضرورة استخدام محلول البلانك (الشاهد) لضبط صفر الامتصاص والذي يلغي تداخل الامتصاص، الذي يمكن أن ينتج من الكواشف ويجب استخدام وتحضير البلانك بالطريقة المدونة بالنشرة والمحلل الخالي (البلانك) هو محلول يحتوي على الكواشف التي تستخدم في الاختبار ولا يحتوي على المركب الذي نقوم بتقديره. [7]

ب- إستعمال كفيته نظيفة وجافة مع مراعاة تنظيفها من الخارج قبل وضعها في الجهاز.

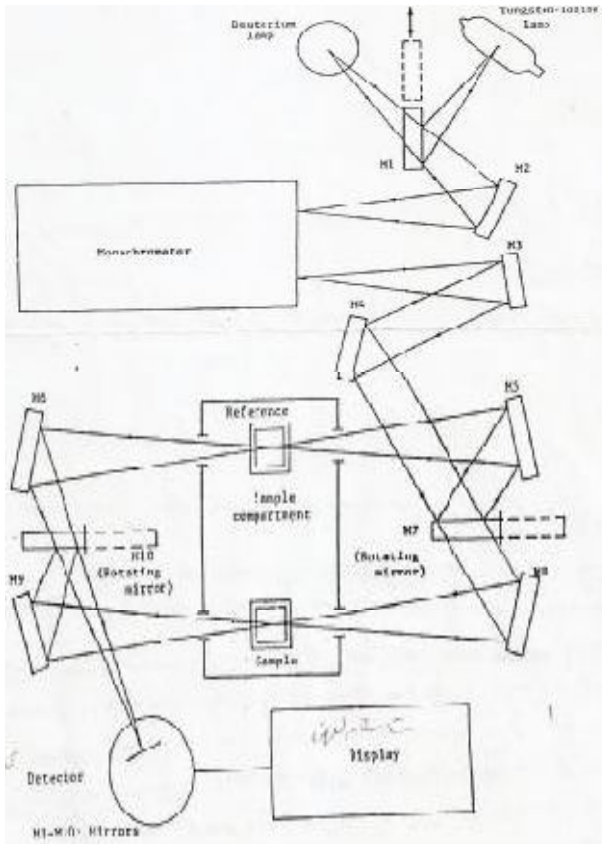
ج- تجنب وجود فقاعات هواء في الكفيته مع وضع الحد الأدنى من المحلول والذي يختلف تبعاً لنوع الكفيته.

د- التأكد من وضع سطح الكفيته المحدد لمرور الضوء مواجهاً للمصدر الضوئي.

هـ- غلق المكان ووضع الكفيته قبل القراءة حيث أن ضوء الشمس والمصابيح الكهربائية يؤثر على القراءة.

II-10- مبادئ القياسات التي تستعمل الضوء:

هناك أجهزة كثيرة تستعمل الضوء كوسيلة لقياس تركيز المركبات والتعرف عليها في المحاليل المختلفة،



الشكل: (II-6) مبادئ تعامل ذرات المواد للضوء الساقط عليها. الشكل: (II-7) الأقسام الرئيسية لجهاز التحليل بطيف الأشعة المرئية.

[8]

ولقد صممت أجهزة كثيرة تختلف في مبدأ عملها حسب نوع وآلية استخدام الضوء، ويمكن التعرف على الأنواع التالية:

1. قياس الضوء الطيفي
2. قياس التآلق
3. قياس العكر
4. قياس الكدر..... الخ

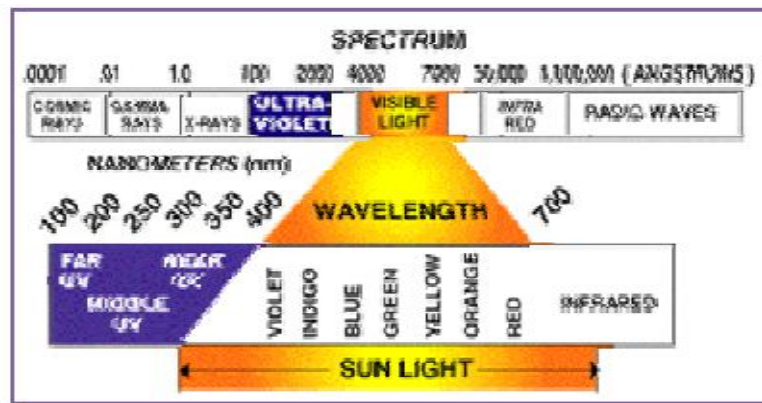
ويوضح الشكل (II -6) بشكل مبسط مبدأ عمل كل نوع من هذه القياسات .

II -11- مقياس الضوء الطيفي:

يتم القياس الطيفي بواسطة مجموعة من الأجهزة يطلق عليها أجهزة قياس الضوء الطيفي، وتعمل على قياس شدة الضوء المنبعث من محلول يراد قياس تركيز مادة معينة توجد به عند طول موجة معينة. وهو الآلة التي تستخدم الضوء الأحادي اللون بطول موجة متغير بشكل محدد ومستمر وهو مصمم على أساس قياس الامتصاصية ، ومزود بأكثر الوسائل دقة وذلك لقياس تراكيز المركبات بتقنية الامتصاص الضوئي، في الشكل (II -7) الأقسام الرئيسية لجهاز التحليل بطيف الأشعة المرئية. وتختلف هذه الأجهزة في تطورها وتصميمها من أجهزة بسيطة جدا إلى أجهزة شديدة التعقيد في تكوينها الميكانيكي والالكتروني، ولكن إن اختلفت هذه الأجهزة في مدى تعقيدها، فكلها تعمل على نفس المبدأ. [8]

II -12- جهاز التحليل الطيفي في مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (uv_visible) :

يسلك الضوء المرئي سلوك الضوء فوق البنفسجي في كثير من مظاهره حيث أن كلاهما ينتج عن امتصاص إثارة إلكترونية في الجزيئات . كما أن أغلب الأجهزة التي تستخدم في طرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة المرئية هي نفسها التي تستخدم في طرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق البنفسجية. لذا فقد جرت العادة على دراستهم معاً ويغطي هذان الطيفان المجال من 200 إلى 800 نانومتر (ميلي ميكرون). [9]

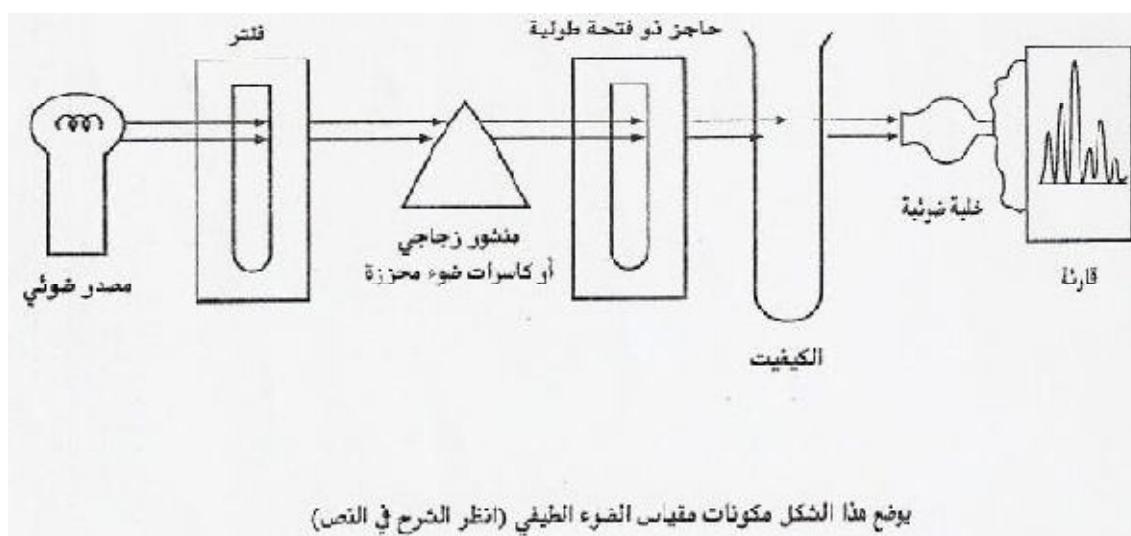


الشكل: (II- 8) الإثارة الإلكترونية للجزيئات. [9]

II- (12-1) المكونات الأساسية :

معظم أجهزة قياس الضوء الطيفي تتكون من أجزاء أساسية، مهما اختلفت أنواع هذه الأجهزة، والاختلاف بين جهاز وآخر من أجهزة قياس الضوء الطيفي يختلف في الحقيقة في تفاصيل وتطور وعمل كل من الأجزاء المختلفة، وبالتالي سيورد فيما يلي بعض التفاصيل عن كل منها، والشكل رقم (9) يوضح مخططاً مبسطاً لمكونات جهاز قياس الضوء الطيفي. وهذه الأجزاء هي [9]:

- مصدر ضوئي .
- موحد طول الموجة
- الكيفيت أو خلية العينة .
- مكشاف شدة الضوء .
- قارئة أو مسجلة .



يوضح هذا الشكل مكونات مقياس الضوء الطيفي (انظر الدرس في النص)

الشكل: (II- 9) مخطط مبسط لمكونات جهاز قياس الضوء الطيفي. [9]

II -1-12 أ) المصدر الضوئي:

المصابيح المستعملة كمصدر ضوئي في أجهزة قياس الضوء الطيفي كثيرة ومختلفة، ولكن أهمها وأكثرها استعمالاً نوعان:

❖ مصباح التنغستين :

ويستعمل مصباح التنغستين في حال القياس المرئي كمصدر ضوئي في المجال بين موجة 630-750 نانومتر، إلا أن الضوء المنبعث من هذا المصباح ليس ذا طاقة كافية للقياس في موجة تحت 360 ن م، إلا إذا كان الجهاز مزوداً بمضخم فولت حتى يزيد من توهج المصباح ولكن يكون ذلك على حساب عمره، وهذا النوع من المصابيح تقل طاقته وتجانس الضوء المبعثر منه وذلك لترسب الذرات المنبعثة من خيط التنغستين على سطح زجاج المصباح من الداخل ، مما يسبب عتامة غير متجانسة ومن أجل ذلك ينصح الكشف الدوري على هذه المصابيح واستبدالها عند الضرورة. ويحوي مصباح التنغستين باليود من جهة أخرى على مزيج من غاز خامل وكمية ضئيلة من اليود والتي تخفض كثيراً من نسبة تبخر خيط التنغستين، ولذلك يزود بمصباح آخر ذو صلاحية أطول [10].

❖ مصباح الدوتريوم :

هذا المصباح يصدر ضوءاً ذا طاقة عالية يمكن استخدامها في المجال الطيفي فوق بنفسجي Ultraviolet region أي في الموجات التي طولها 360 وحتى 200 ن م، وكثير من الأجهزة التي تستعمل على نطاق واسع في مختلف المخابر تحتوي على النوعين من المصابيح، ويستعمل الثاني في حال القياس في المجال فوق البنفسجي (360-200 ن م)، وهي لمبة لا يفضل مشاهدتها بالعين المجردة لأنها يمكن أن تسبب العمى المؤقت نظراً لقوة إشعاعها. [10]

II -1-12 ب) موحد طول الموجة:

ويمكن الحصول على ذلك بإحدى ثلاث وسائل:

❖ المرشحات :

يتكون المرشح من قطعة من الزجاج الملون، وكل مرشح يخرج ضوءاً ملوناً له طول موجة معين ولكن غالباً ما يكون ذا مجال متسع، ومبدأ عمل هذه المرشحات الملونة أيضاً أنها تمتص جميع ألوان الطيف ما عدا طيفاً واحداً له طول موجة معين. ومن أمثلة هذه المرشحات تلك التي تصنعها شركة الفوردي والجدول رقم (2-II) يبين ألوان هذه المرشحات وطول الموجة للطيف أحادي اللون الذي تستعمل عنده هذه المرشحات والتي يطلق عليها مرشحات الامتصاص . [10]

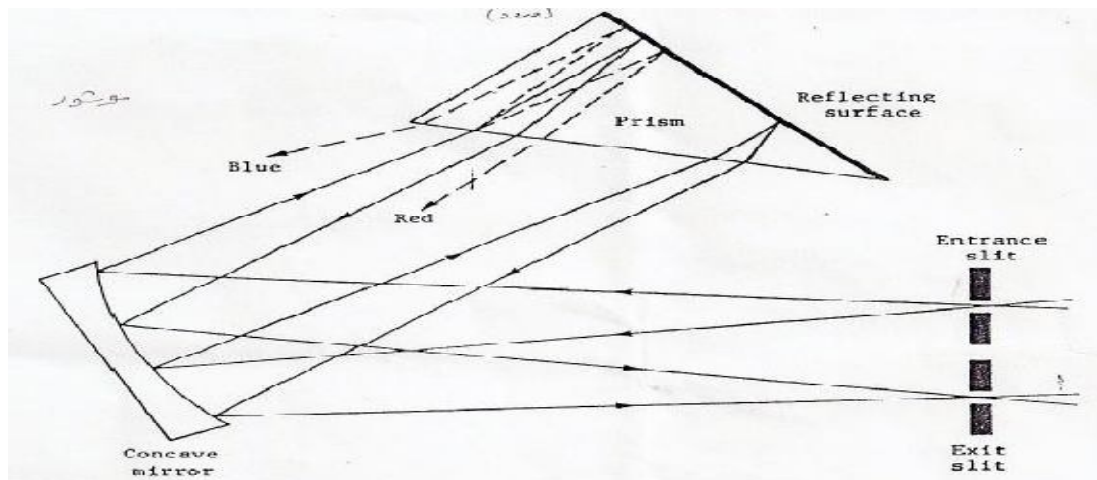
مجموعة مرشحات		
رقم المرشح	لون المرشح	طول موجة المرشح
621	بنفسجي	455
622	أزرق	465
623	أزرق مخضر	495
624	أخضر	520
625	أصفر مخضر	540
626	أصفر	570
607	برتقالي	600
608	أحمر	أو أكثر 700

الجدول (2-II) ألوان المرشحات وطول الموجة التي تستعمل عندها هذه المرشحات. [10]

ولكن هناك نوع آخر يطلق عليه المرشحات التداخلية وهي عبارة عن رقيقتين من الزجاج المصفح بطبقة من الفضة وبينهما يوجد مادة ملونة، واهم ميزة لهذا النوع عن سابقه أن الطيف الذي يحصل عليه ذو مجال ضيق من طول الموجة يصل أحيانا إلى (4 ن م)، وميزة أخرى لهذه المرشحات أنها تمرر حتى 90 % من الضوء الساقط عليها بعكس النوع السابق الذي يمتص جزءا كبيرا من الضوء الساقط عليه

❖ المنشور الزجاجي :

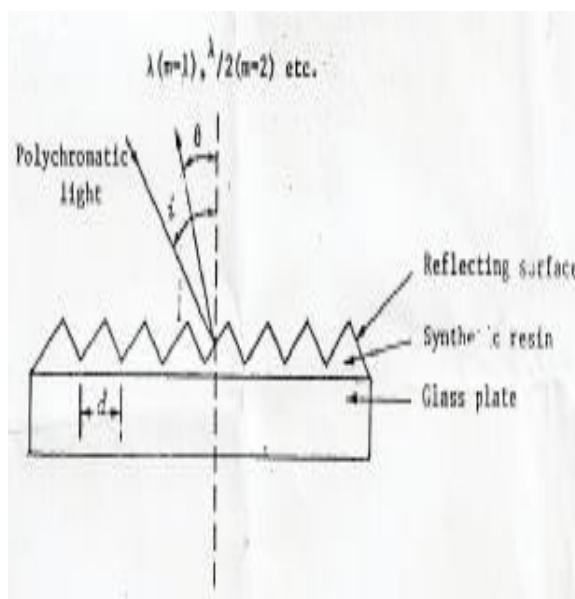
يتكون هذا النوع من موحد طول الموجة من منشور من الزجاج العادي يستعمل من أجل الحصول على الطيف في المجال المرئي (360-700 ن م)، ولكن يستعمل منشور من مادة الكوارتز Quartz في حال الرغبة في الحصول على المجال فوق البنفسجي حيث أن الزجاج يمتص جزءا كبيرا من الأشعة فوق البنفسجية، كما في الشكل (II-11). [10]



الشكل: (II- 11) المنشور الزجاجي لموحد طول الموجة. [10]

❖ كاسرات الضوء المحززة :

وهي وسيلة أخرى للحصول على حزمة ضوئية أحادية اللون، وتتكون من شريحة شفافة أو عاكسة للضوء ويوجد على سطحها عدد كبير جدا من الحزوز الطويلة المتوازية، وحينما يسقط الضوء على سطحها تقوم هذه الحزوز مقام المنشور الزجاجي بإحداث مجموعة من الانكسارات الضوئية، وبالتالي يتحلل الضوء العادي إلى مكوناته وبشكل أكثر انتظاما واتساعا عن المنشور الزجاجي. بهذه الوسيلة يمكن الحصول على عصابة ضيقة من طول الموجة تصل إلى (1 ن م)،



الشكل: (II- 12) كاسرات الضوء المحززة. [10]

ويساعد على انتقاء هذه الموجة المحددة حاجز ذو فتحة طولية ضيقة، ومجموعة من العدسات توجه بشكل مناسب حتى تسمح بمرور مثل هذه الحزمة الضوئية ذات المجال الضيق من طول الموجة،

الشكل (II-12) [10]

- المذيبات المستخدمة لتسجيل الأطياف الإلكترونية:

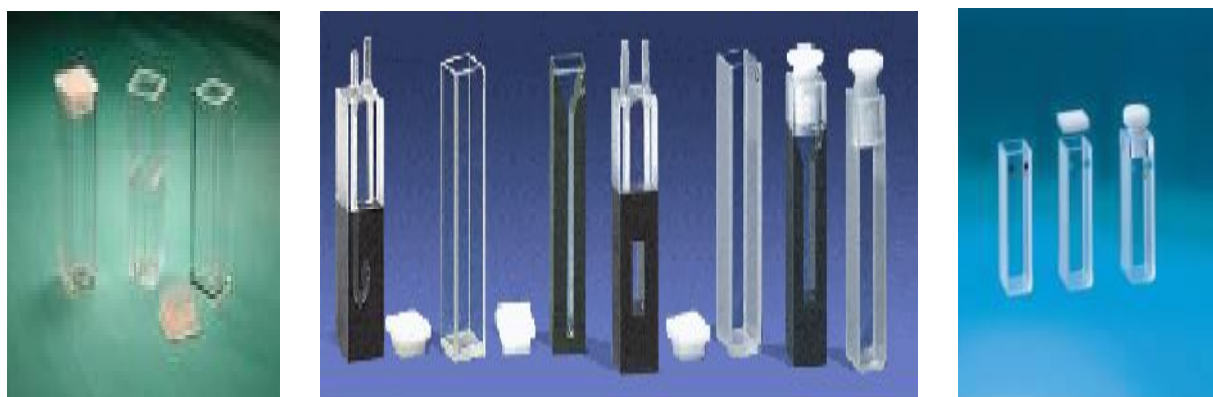
لتسجيل الطيف الإلكتروني لمركب ما يجب استخدام محلول المركب تحت الدراسة في مذيب مناسب. والمذيبات المستخدمة لهذا الغرض يجب أن تتميز بامتصاصية ضعيفة جداً أو لا تمتص على الإطلاق الأشعة في المنطقة التي يمتص فيها المركب ، ومن أمثلة هذه المركبات : الإيثانول ، الإثيرات ،

السايكلو هكسان ، الكلوروفورم . [10]

II-12-1 ج) الكيفيت أو خلية العينة :

الكيفيت هو الوعاء المستعمل لاحتواء السائل المراد قياس المادة الموجودة فيه، وهي إما أن تكون مصنوعة من الزجاج أو تكون مصنوعة من الكوارتز أو من مادة بلاستيكية شفافة في حال القياسات في طول موجة 340 ن م أو أكثر، والكوارتز أفضل لأن الخلية المصنوعة من الزجاج من ضمن مكوناتها الصوديوم الذي يمتص في مجال UV لذلك يفضل استخدام خلايا مصنوعة من الكوارتز وهذه الخلايا لا يكون من ضمن مكوناتها الصوديوم ولكن لا بد أن تكون هذه الأوعية من مادة الكوارتز في حال إذا كانت القياسات في المجال فوق البنفسجي (تحت 320 ن م). أما عن شكل الكيفيت فهو اسطواني في اغلب الأحيان وبقطر داخلي 1 سم ، ولكن قد يكون مربعا وأيضاً بمسار ضوئي مقداره 1 سم ويفضل هذا النوع لان سقوط الضوء على السطح الدائري يسبب التشتت، وبالتالي يقلل إلى حد ما فعالية القياس. وتتراوح أسعار خلايا الكوارتز ما بين 300 - 1000 ريال حسب جودة الخلية ومدى سمكها ويوجد أيضاً أنواع كثيرة وأشكال مختلفة من الكيفيات حسب الوظيفة المرجوة منها ونوع الأجهزة المستخدمة فيه ومن أمثلتها

الشكل (II-13)



الشكل: (II-13) أشكال مختلفة من الكيفيات تستعمل لاحتواء المحاليل المراد قياس المركبات المختلفة فيها. [11]

- كيفة لأخذ مقادير صغيرة من المحلول .
- كيفة يستعمل في نظام الجريان المستمر .
- كيفة يتم الرشف الآلي لمحتواه .

ومهما كان نوع الكيفة وخاصة الأنواع التي تستعمل في القياسات اليدوية، فيجب أخذ الاحتياطات التالية أثناء الاستعمال وإلا أدت إلى أخطاء قياسية أحيانا تكون كبيرة:

- يجب أن يكون الكيفة نظيف السطح ويجب غسله بعد الاستعمال مباشرة وعدم تجفيفه في أي فرن كهربائي.
 - يجب عدم مسك الجزء السفلي من الكيفة – الذي يمر منه الضوء أثناء القياس -حتى لا تترك الأصابع أي بصمات على سطح الأنبوب مؤثرة على شدة الامتصاص.
 - الاستعمال المتواصل للكيفة أثناء إدخاله وإخراجه في المكان المخصص له من الجهاز غالبا ما يؤدي إلى بعض الخدوش في سطح الزجاج، وبالتالي يجب الاستغناء عن مثل هذه الكيفيات بعد فترة زمنية من الاستعمال.
 - الكيفيات المصنوعة من مادة بلاستيكية والتي قصد منها الاستعمال لمرة واحدة يجب أن لا يعاد استعمالها، أو في حال الضرورة يجب أن يكون الاستعمال لفترة قصيرة.
 - الأنبوب الاسطواني يجب أن يكون على سطحه من الأعلى علامة طولية، وان يكون وضع هذه العلامة ثابتا عند إدخالها في المكان المخصص لها من الجهاز فهذا يقلل من خطأ القياس.
- ❖ **في الأجهزة ذات الشعاع المزدوج :** إن الضوء القادم من مصدر الضوء أحادي الموجة يوجه بالتناوب إلى العينة ونحو خلالي المصدر (خلالي الإسناد) وذلك بواسطة مرآة دورانية، أو يتم تقسيم "شق" الأشعة إلى حزم خاصة بالعينة وحزم خاصة بالمرجع أو المصدر، وذلك بواسطة صفيحة نصف فضية. إن الخلية تحتوي على العينة المتلاشية (العينة التي ستختفي وتذوب تدريجياً) بينما تحتوي الخلية المرجعية الخاص بالعينة عند أي طول I للعينة أو الانتقال (D) على المذيب وحده . وبهذه الطريقة فإن الكثافة البصري (D) للعينة أو الانتقال I الخاص بالعينة عند أي طول موجة يتم تحديده عن طريق قياس كثافة الضوء القادم من العينة (I₁) وخلالي المصدر (I₀). [11]
- ❖ **بينما في الأجهزة أحادية الشعاع :** يتم معادلة الامتصاص الذي قام به المذيب وذلك عن طريق وضع خلية تحتوي على المذيب وحده وبعد ذلك يتم تغيير مقياس التنقل الموجود في الجهاز والمدرج من 0 إلى 100% أو الكثافة البصرية عند درجة الصفر. يجب إعادة هذه الخطوات عند كل طول موجة يتم عندها تنفيذ القياسات. على الرغم من أن خلالي العينة متوفرة بأشكال متنوعة وأبعاد مختلفة إلا أنه هناك نوع أكثر شيوعاً ، وهو الخلية المربعة (10) ملم وارتفاعها (45) ملم، عندما يكون

تركيز العينة ضعيف جداً أو كان الامتصاص ضعيفاً، فإن امتلاك الخلية لممر ضوئي طويل يتم استخدامه بشكل فعال . [11]

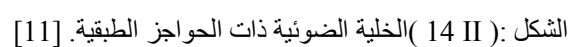
تصنع الخلايا غالباً من الزجاج الذي ينفذ الضوء بمعدل (340- 2500 ن م) ، أو من الكوارتز الذي ينفذ أو ينقل الضوء بمعدل (180- 2500 ن م) ويجب اختيار خلايا لها ممرات بصرية ذات أطوال متكافئة أو متساوية . [11]

II-12-1-د) مكشاف شدة الضوء:

مكشاف شدة الضوء هو الجزء الأكثر أهمية في أجهزة قياس الضوء الطيفي، وهو أداة لقياس شدة الضوء النسبية بين مختلف أجزاء الطيف ويقوم بتحويل الإشارة الضوئية إلى إشارة كهربائية تتناسب طرذا مع شدة الإشارة الضوئية التي يستقبلها هذا المكشاف . وهو المكشاف الذي يبين كمية الضوء الخارج من خلية العينة ويقوم بتوضيح ما إذا كانت كمية الضوء الخارج من خلية العينة مساوي لكمية الضوء الداخل للعينه فإذا حدث ذلك وكانت كمية الضوء الداخل للعينه مساوي لكمية الضوء الخارج من العينه أنه لم يحدث امتصاص وبالتالي لا نحصل إلا على خط مستقيم ليس به أي امتصاص . أما إذا حدث العكس وكان الضوء الخارج من خلية العينة أقل من الضوء الداخل للعينه نستدل من ذلك حدوث امتصاص . وهناك عدة بدائل يمكن أن تؤدي هذا الغرض أهمها وأكثرها استعمالاً الآتي [11] :

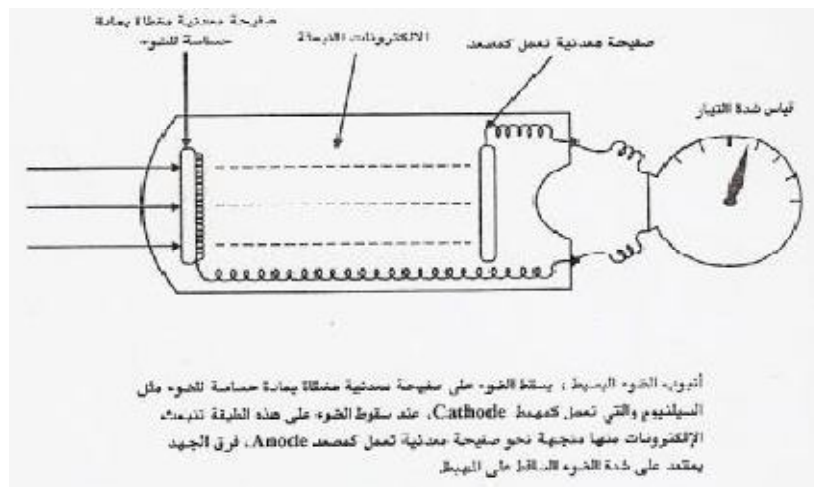
○ الخلية الضوئية ذات الحواجز الطبقيّة :

هذا النوع من الكشافات الضوئية هو أبسطها وأسهلها وأكثرها استعمالاً وتحملها، كما أن عمرها العملي طويل ونادر ما تحتاج إلى تبديل، الشكل (II-14) وتتكون هذه الخلية من ثلاث طبقات (حواجز)، الطبقة الأولى هي التي تستقبل الضوء وتتكون من صفيحة رقيقة من مادة الفضة شبه المنفذة خلفها الطبقة الثانية المكونة من السيليونيوم أو الكادميوم وهي مواد حساسة للضوء، يدعم هاتين الطبقتين ويحملهما طبقة ثالثة من مادة الحديد أو أي معدن آخر. وآلية عمل هذه الخلية تتلخص بأن الضوء إذا وقع على سطح الصفيحة الفضية نفذ إلى سطح طبقة السيليونيوم ونتيجة لذلك تنبعث من سطح السيليونيوم إلكترونات تتناسب طرذا مع شدة الضوء، تتجمع هذه الإلكترونات على سطح صفيحة الفضة ويجعلها سالبة الشحنة الكهربائية، وتصبح طبقة الحديد هي القطب الموجب فإذا وصلت طبقة الحديد (القطب الموجب) وصفيحة الفضة (القطب السالب) بمقياس كهربائي مناسب كان بالإمكان قياس شدة الضوء والذي يتناسب مع شدة التيار الكهربائي.



○ الأنبوب الضوئي البسيط :

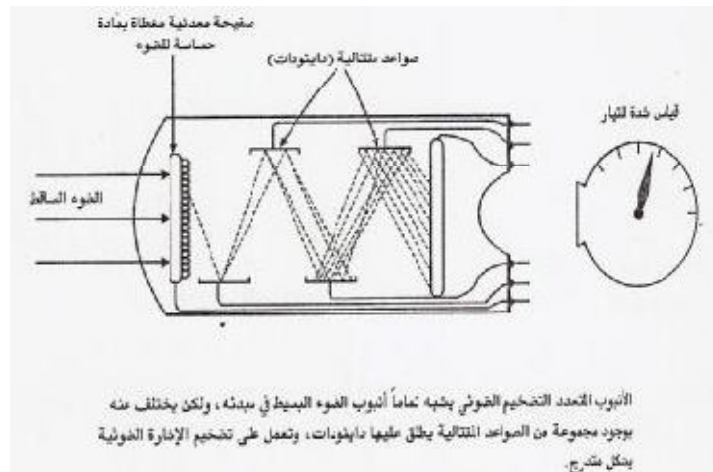
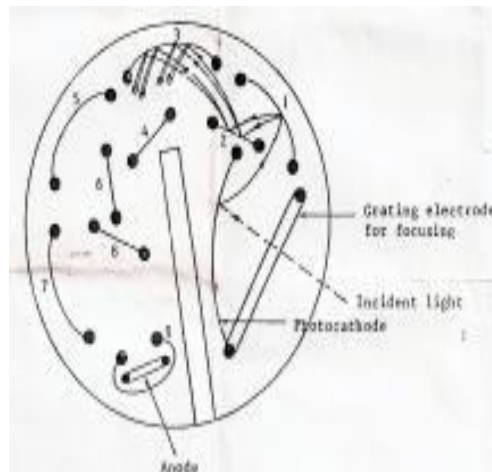
33



الشكل: (II- 15) أنبوب الضوء البسيط. [11]

○ الأنابيب المتعدد التضخيم الضوئي :

تعتبر هذه الخلية الضوئية أكثر الأنواع حساسية، كما أنها تستشعر أي تغيير سريع في شدة الضوء مهما كان صغيراً. وتشبه هذه الخلية النوع السابق في مبدأها تماماً ولكن تختلف بوجود مجموعة من الصواعد المتوالية يطلق عليها الدينودات ، كل واحد منها متصل بفولط اقل من الذي يتبعه حتى نصل إلى الدينود الأخير وهو أعلى الجميع فولطاً، الشكل (II- 16). ومبدأ عمل هذه الخلية أن الضوء الساقط على المهبط المغطى بطبقة من السيليونيوم تنبعث منه كمية من الإلكترونات تصطدم بالدينود الأول، فيثير خروج مجموعة ثانية من الإلكترونات مع المجموعة الأولى، وبالتالي يتضخم عدد الإلكترونات عدة أضعاف، بمعنى آخر تزداد الإشارة بالتوالي من دينود إلى آخر ، الشكل (II- 17) ومن أجل ذلك يجب دائماً حماية هذه الخلايا من التعرض المباشر للضوء إلا أثناء القياس فقط وذلك لشدة حساسيتها، ومن المفيد أن يذكر جميع الأجهزة المتطورة وذات الحساسية العالية تستعمل هذا النوع من الخلايا الضوئية.



الشكل (II - 17) الداينود. [11]

الشكل: (II - 16) الأنبوب المتعدد التضيق الضوئي. [11]

II-12-1 هـ) القارنة أو الشاشة :

تؤخذ الإشارة الكهربائية الصادرة عن الخلية الضوئية وتحويل إلى قراءة عن طريق أداة تختلف في الشكل والأسلوب، ويطلق عليها "أدوات القراءة". وبالنسبة للتحاليل الطبية أو الحيوية تكون واحدة القراءة في معظم أجهزة قياس الضوء الطيفي هي :

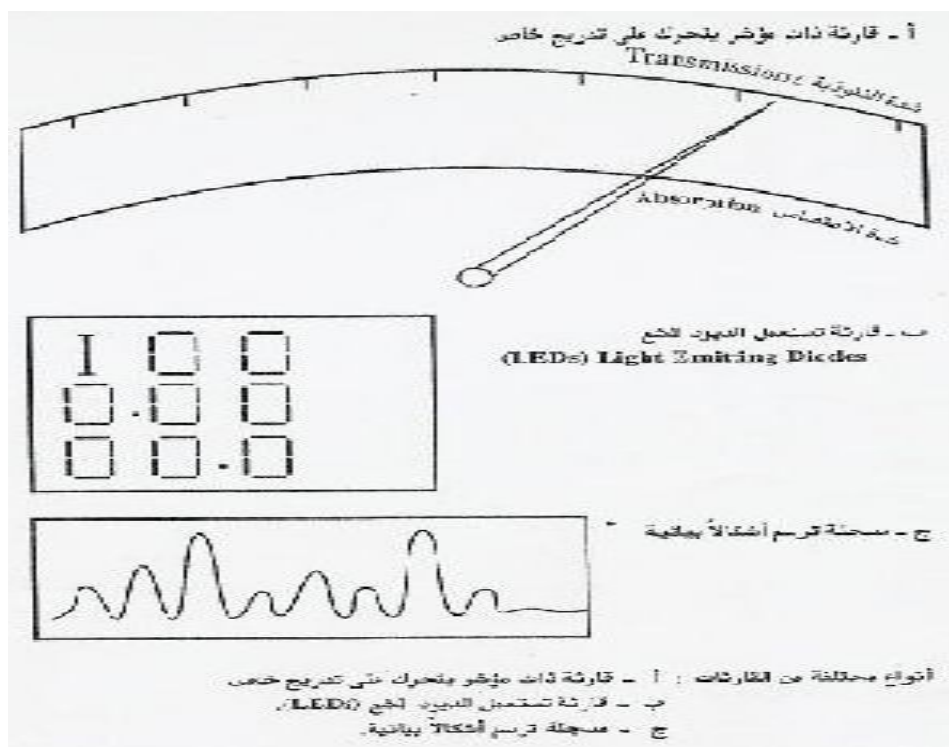
- النسبة المئوية للنفاذية %.

- شدة الامتصاص

- شدة التركيز .

أما الأسلوب الذي تشاهد أو تدون به هذه الواحدات فهي كما يوضحها الشكل (II - 18) :

- مؤشر يتحرك على تدريج يمثل هذه الواحدات (وغالبا الأول والثاني).
- قراءة مباشرة بواسطة ديود مشع للضوء وتظهر القراءة على لوحة على واجهة الجهاز. ومعظم الأجهزة تعمل الآن على هذا المبدأ، وبواسطة مفتاح يمكن التحول من قراءة النسبة المئوية للنفاذية، أو شدة الامتصاص أو قراءة شدة التركيز مباشرة.
- التدوين بواسطة مسجلة ترسم خطوطا بيانية أو تدون التركيز مباشرة.



الشكل: (II- 18) طريقة إظهار النتائج على القارئة أو الشاشة [11]

II- 12-2) طريقة العمل بجهاز Uv- visible :

II- 12-2-1) تحضير العينات:

- تحضير العينة المراد تحليلها ويراعي أن تكون عينة متجانسة خالية من المعلقات وممثلة للجزء المأخوذ منه . يتم تخفيف العينة بمقدار محسوب [11] .

يتم تحضير 6- 8 عينات ذات تراكيز مختلفة ومحددة من محاليل معايرة .

- طبعا تحضير العينات المعايرة يتم تبعا للعنصر أو المركب المراد تحليله.

II- 12-2-2) تحضير جهاز UV:

- في بداية أي عملية تحليل يجب عمل إعادة معايرة للجهاز أو بمعنى آخر (تصفيره) . يمكن إتباع الإرشادات الموجودة على الكتيب المرفق مع الجهاز أو من المشرف.

- تحديد الامتصاص من قبل المذيب وذلك بتحضير عينة بلانك وهي عينة تشمل كل ما تم وضعه في محاليل العينات باستثناء المادة الفعالة أو المراد معرفة تركيزها (يعني ممكن ماء أو كحول فقط) يؤخذ الطول الموجي لها ومن ثم تخزين في الجهاز، لاحقا الجهاز يعمل على تحديد أثر المذيب آليا.
- بعض الأجهزة تحتوي على أكثر من مكان لوضع خلايا التحليل ، بهذه الحالة يتم وضع عينة بلانك في مكان والعينات الأخرى بالتبادل في المكان الآخر. [11]

II- (3-2-12) التحليل :

- بعد معايرة الجهاز، نبدأ بتحليل العينات المسبق تحضيرها وأخذ القراءات سواء على هيئة نفوذية أو الامتصاص .

- أخيرا تؤخذ عينة المجهولة التركيز ونعمل لها تحليل.

II- (4-2-12) رسم المنحنى :

- على ورقة رسم بياني (أو باستخدام الحاسب برنامج الإكسل مثلا أو أي برنامج للرسم البياني) نمثل النقاط، حيث محور السينات يمثل بالتركيز ومحور العينات يمثل بالامتصاص.
- نصل بين النقاط التي تشكل خط مستقيم (منحنى خطي) .
- من قراءة الامتصاص للعينة المجهولة نحدد على الرسم البياني التركيز المقابل باستخدام المنحنى الخطي ويكون هو التركيز المجهول.

II- (3-12) أنواع أجهزة التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية :

توجد هنالك العديد من هذه الأجهزة الحديثة إلا أن فكرة عملها واحدة في كل المنتجات وتنقسم هذه الأجهزة إلى ثلاثة أقسام من حيث استخدامها: [12]

II- (1-3-12) أجهزة تقيس طيف الأشعة المرئية فقط أو تقيس طيف الأشعة فوق البنفسجية فقط:

وهي أجهزة وحيدة الشعاع . وهي نوعين النوع الأول يستخدم أنابيب في عملية التحليل والنوع الآخر يستخدم خلايا من الكوارتز أو الزجاج في عملية التحليل . وفكرة هذا الجهاز أنه لإجراء عملية التحليل لا بد في البداية من القيام بتصفير الجهاز ويتم ذلك باستخدام البلانك أو المذيب وبعد تصفير الجهاز ترفع أنبوبة البلانك أو خلية البلانك ويوضع في مكانها أنبوبة أو خلية العينة المراد إجراء القياس لها. في الأجهزة التي تقيس فقط الأشعة المرئية المصدر الضوئي فيها عبارة عن لمبة تنجستن . بينما المصدر الضوئي في الأجهزة التي تقيس الأشعة فوق البنفسجية عبارة عن لمبة الديوتيريوم [12] .

II- (2-3-12) أجهزة تقيس طيف الأشعة المرئية وطيف الأشعة فوق البنفسجية معاً في جهاز واحد:

وهي أجهزة ثنائية الشعاع وهذه الأجهزة ميزتها أنه لاداعي لعملية تصفير الجهاز يدوياً حيث يقوم الجهاز بذلك أوتوماتيكياً . كما أن هذه الأجهزة تحتوي على فتحتين الأولى لخلية البلائك والفتحة الثانية لخلية العينة المراد قياسها . فلو أردنا قياس الطيف المرئي في هذا الجهاز كل ما علينا فعله هو أن نقوم باختيار المصدر الضوئي المناسب وهو هنا لمبة التنغستين فقط ونضع خلية البلائك في فتحته الخاصة ونضع خلية العينة في الفتحة الثانية ونقوم بإجراء التحليل . أما إذا أردنا إجراء قياس الطيف فوق البنفسجي فقط فما علينا إلا أن نختار لمبة الديوتيريوم فقط [12] .

II- (3-3-12) وصف لبعض أنواع الأجهزة المختلفة لقياس الضوء الطيفي :

- 1- مقياس الضوء الطيفي البسيط Simple spectrophotometer.
- 2- مقياس الضوء الطيفي ذو الشعاع المزدوج Double beam spectrophotometer.
- 3- أجهزة القياس الضوئي المخصصة للقياسات الحركية Kinetic spectrophotometer.

II- 13- تطبيقات طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية:

- 1 تقدير النترت في اللحوم والمنتجات اللحمية: [12]
- 2 تقدير الفوسفور في الزيوت:
- 3 تقدير بعض مكونات الزيوت وتحديد الكمية المضافة من مضادات الأكسدة: ٣ . متابعة عملية التبييض (إزالة اللون) في تكرير الزيوت:
- 4 متابعة الأكسدة الذاتية والتغيرات التكنولوجية التي تطرأ على نوعية الزيوت أثناء مراحل التنقية.
- 5 تقدير المكونات غير الغليسيريدية في الزيوت:
- 6 تقدير كمية الكلوروفيل Chlorophyll :
- 7 التحليل الكيميائي للدم:
- 8 تقدير الجلوكوز في الدم:

المراجع

مواقع الانترنت:

- www.dorarlaboratory.net..... [1]
- www.ibtisama.com/vb/showthread.php?p=236586[2]
- www.nuance.com..... [3]
- optimisation de la consommation des produits de traitement d'eau(ADE)..... [4]
- www.lapshops.com..... [5]
- www.51natural.com..... [6]
- www.spectrocell.com..... [7]
- www.arabchemistry.com..... [8]
- www.thermo.com..... [9]
- www.marstian.8k.com..... [11]
- www.feedo.net..... [12]

III- الفصل الثالث : الدراسة التجريبية للعينات

من أجل الدراسة العملية و التقنية لماء الجافيل قمنا بأخذ عينات تجارية لماء الجافيل من السوق، المعرفة بالدرجة الكلورومترية التي تحدد الجودة و لتعينها استخدمنا جهاز المطياف الضوئي (Spectrophotomètre) حيث يقوم بتعين شدة الامتصاص الأعظمي.

هذه الدراسة أستوجبت أستعمال مرجع نحدد من خلاله الدرجة الكلورومترية ، ونظرا لعدم توفر إيبوكلوريت الصوديوم (NaClO) المطابق للمعايير استعملنا إيبوكلوريت الكالسيوم $\text{Ca}(\text{ClO})_2$.

III - 1- الأدوات و المواد المستعملة :

قبل البدء في عملية التحضير جهزنا الأدوات و المواد اللازمة لذلك و المتمثلة في :

الأدوات المستعملة :

- ميزان حساس.
- زجاجة ساعة .
- حوالة سعتها 100 مل .
- 6 بيشر سعتها 100 مل .
- ماصة.
- اجاصة مطاطية.
- جهاز الرج المغناطيسي .
- قمع .
- ملعقة .
- ورق ترشيح .

المواد المستعملة :

- إيبوكلوريت الكالسيوم الصلب .
- ماء مقطر من الدرجة الثانية (ناقليته معدومة) .

III - 2- تحضير المرجع :

لحساب الكتلة اللازمة لتحضير 100 مل من محلول إيبوكلوريت الكالسيوم ذو درجة كلورومترية

$$26^\circ \text{Chl}^\circ \text{ حيث لدينا } \longrightarrow 3.17 \text{ غ من الكلور } \longrightarrow 1^\circ \text{Chl}^\circ$$

$$26^\circ \text{Chl}^\circ \longrightarrow x$$

$$X = 82.42 \text{ غ من الكلور.}$$

ولدينا : 650 غ من الكلور $\longrightarrow$ 1000 غ من $\text{Ca}(\text{ClO})_2$

82.42 غ من الكلور $\longrightarrow$ X

$$X = 126.8 \text{ غ من } \text{Ca}(\text{ClO})_2 .$$

هذه الكتلة محضرة في حجم قدره 1 لتر إذن الكتلة اللازمة لتحضير 100 مل هي 12.68 غ

طريقة التحضير :

- وزنا 12.68 غ من إيوكلوريت الكالسيوم الصلب و وضعناها في حوجة سعتها 100 مل
- أضفنا الماء المقطر حتى ثلث الحوجة مع الرج ، ثم أكملنا بالماء المقطر حتى خط العياري لهذه الحوجة ، و وضعناها على جهاز الرج المغناطيسي لمدة 24 ساعة .
- نقوم بترشيح المحلول بواسطة ورق الترشيح ، وبذلك نحصل على محلول درجته الكلورومتريّة $\text{Chl}^\circ = 26^\circ$.

III-3- تحضير محاليل مخففة من المرجع :

إنطلاقاً من المرجع نحضر خمسة محاليل ذات الدرجات الكلورومتريّة الآتية :

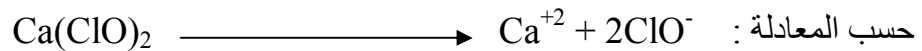
لدينا المرجع عند الدرجة الكلورومتريّة 26° كتلته 126.8 في 1 لتر إذن يمكن حساب تركيزه :

$$C = m/MV \text{ ومنه } C = 126.8/142.986 \times 1 \text{ ومنه } C = 0.88 \text{ مول / ل}$$

إذن يمكن أن نستنتج أن $26^\circ \longrightarrow 0.88 \text{ مول / ل}$

$$C \longrightarrow 21^\circ$$

$$C = 21 \times 0.88 / 26 \text{ ومنه } C = 0.71 \text{ مول / ل وهو تركيز إيوكلوريت الكالسيوم}$$



$$\text{وحسب مبدأ انحفاظ المادة } [\text{Ca}(\text{ClO})_2] = [\text{Ca}^{+2}] = 1/2[\text{ClO}^-]$$

$$\text{إذن } [\text{ClO}^-] = 2 \times [\text{Ca}(\text{ClO})_2] = 2 \times 0.71 = 1.42 \text{ مول من } \text{ClO}^- \text{ / ل}$$

$$\text{ومنه الحجم المضاف : لدينا العلاقة } C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$$

$$\text{ومنه } V_1 = C_0 \times V_0 / C_1 \text{ إذن } V_1 = 0.88 \times 5 / 0.71$$

$$V_1 = 6.2 \text{ مل إذن الحجم الواجب إضافته } V = 6.2 - 5 = 1.2 \text{ مل}$$

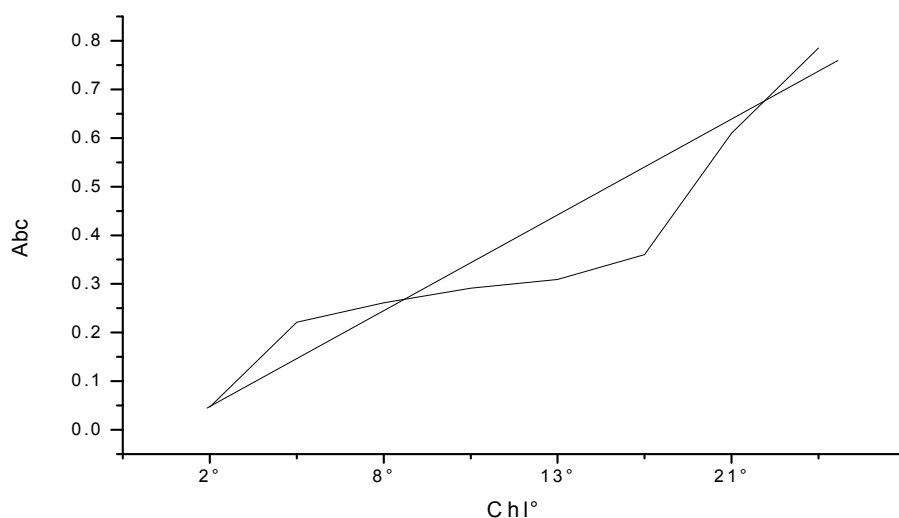
وبنفس الطريقة يتم تحضير بقية المحاليل .

- محلول ذو درجة كلورومترية $\text{Chl}^\circ = 21^\circ$: نأخذ بواسطة ماصة 5 مل من المحلول المرجع ونضعه في بيشر ونضيف إليه 1.2 مل ماء مقطر
- محلول ذو درجة كلورومترية $\text{Chl}^\circ = 17^\circ$: نأخذ بواسطة ماصة 5 مل من المحلول المرجع ونضعه في بيشر ونضيف إليه 2.71 مل ماء مقطر.
- محلول ذو درجة كلورومترية $\text{Chl}^\circ = 13^\circ$: نأخذ بواسطة ماصة 5 مل من المحلول المرجع ونضعه في بيشر ونضيف إليه 5 مل ماء مقطر .
- محلول ذو درجة كلورومترية $\text{Chl}^\circ = 10^\circ$: نأخذ بواسطة ماصة 5 مل من المحلول المرجع ونضعه في بيشر ونضيف إليه 8.33 مل ماء مقطر .
- محلول ذو درجة كلورومترية $\text{Chl}^\circ = 8^\circ$: نأخذ بواسطة ماصة 5 مل من المحلول المرجع ونضعه في بيشر ونضيف إليه 11.29 مل ماء مقطر .
- محلول ذو درجة كلورومترية $\text{Chl}^\circ = 6^\circ$: نأخذ بواسطة ماصة 5 مل من المحلول المرجع ونضعه في بيشر ونضيف إليه 17 مل ماء مقطر .
- محلول ذو درجة كلورومترية $\text{Chl}^\circ = 2^\circ$: نأخذ بواسطة ماصة 5 مل من المحلول المرجع ونضعه في بيشر ونضيف إليه 60 مل ماء مقطر .

تركيز المحلول مول / ل	تركيز (ClO^-) مول / ل	حجم الماء المضاف بـ (مل) لـ 5 مل من المحلول المرجع	الدرجة الكلورومترية Chl°	شدة الامتصاص
0.88	1.76	0	26°	0.785
0.70	1.4	1.2	21°	0.610
0.57	1.14	2.71	17°	0.360
0.44	0.88	5	13°	0.309
0.33	0.66	8.33	10°	0.291
0.27	0.54	11.29	8°	0.261
0.20	0.40	17	6°	0.221
0.067	0.134	60	2°	0.047

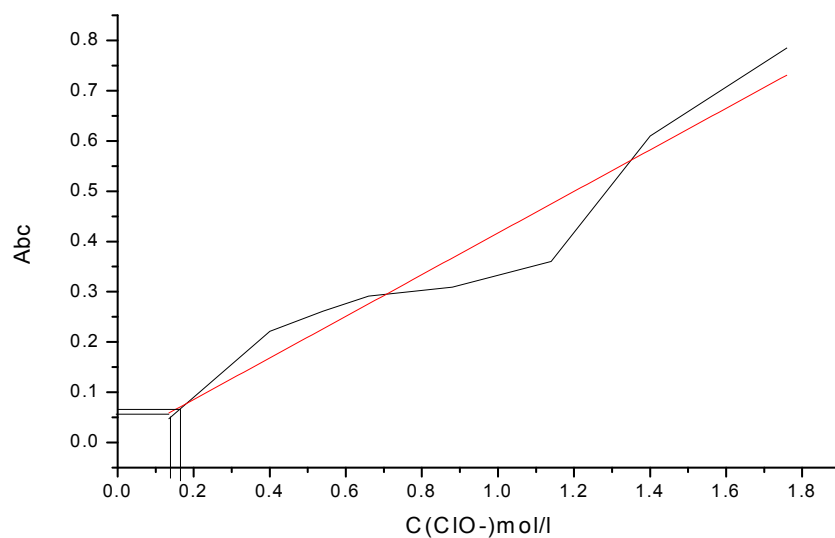
جدول (III - 1) جدول نتائج القياس للمحاليل المخففة من المرجع

- من خلال البيانات الموضحة في الجدول (III- 1) يمكن تمثيلها في البيانات التالية :



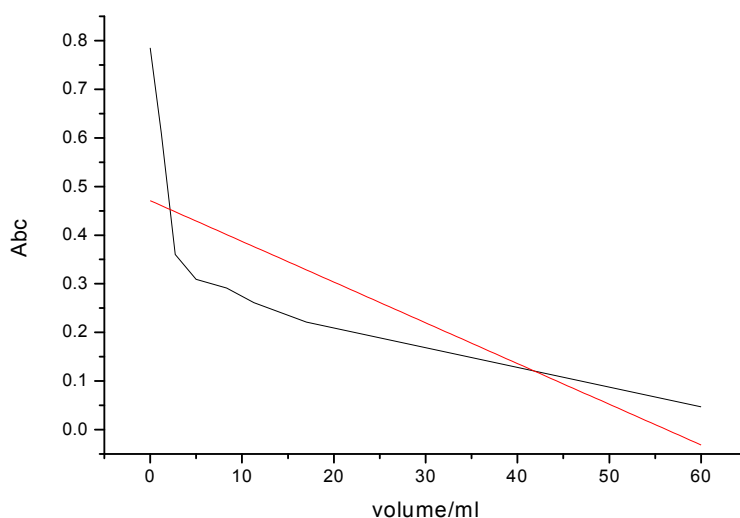
الشكل (III- 1) منحنى بياني يبين شدة الامتصاص بدلالة الدرجة الكلورومترية

من خلال المنحنى نلاحظ أن شدة الامتصاص تزداد بزيادة الدرجة الكلورومترية



الشكل (III- 2) منحنى بياني يبين شدة الامتصاص بدلالة تركيز (ClO⁻)

من خلال المنحنى نلاحظ أن شدة الامتصاص تزداد بزيادة الدرجة الكلورومترية



الشكل (III - 3) منحنى بياني يبين شدة الامتصاص بدلالة الحجم المضاف

من خلال المنحنى نلاحظ أن شدة الامتصاص تتناقص بزيادة حجم الماء المضاف

III - 4 - التحليل :

من خلال البيانات السابقة يمكن الحصول على الدرجة الكلورومترية وتركيز العينات المدروسة ، وذلك بقياس شدة امتصاص العينات عند طول موجة 630 واسقاطها على المنحنى البياني.

وهذا الجدول يبين الدرجة الكلورومترية وتراكيز العينات:

الدرجة الكلورومترية المعلن عليها	الدرجة الكلورومترية	التركيز	شدة الامتصاص	العينة
°13	أقل من °2	0,108	0.046	Lax
°13	أقل من °2	0,108	0.043	Mir
°13	أقل من °2	0.131	0.056	Doz
°12	أقل من °2	0.131	0.055	Bref
°12	أقل من °2	0.108	0.042	star
°13	أقل من °2	0.143	0.058	Zina
°13	أقل من °2	0.157	0.066	Aigle
°13	أقل من °2	0.108	0.043	Le chois

جدول (III - 2) يبين الدرجة الكلورومترية وتركيز العينات المدروسة

III - 5- النتيجة :

من خلال النتائج الموضحة في الجدول (III-2) نستنتج أن جميع العينات المدروسة لا تطابق المعايير المتفق عليها حيث نجد على القارورة درجة كلورومتريية 12° و 13° وفي الحقيقة هي أقل من ذلك بكثير .

الخاتمة

من خلال الدراسة التي أجريناها على العينات و النتائج المتحصل عليها ،وجدنا أن البيانات المكتوبة على القارورة لا توافق المعايير المعمول بها يؤدي إلى عدم نجاعة هذا المنتج والذي يعود بالضرر على المستعمل مع أنه يحقق الفائدة للمنتج من الناحية المادية وذلك بالتقليل من المركز عن طريق التخفيف حيث يتم استعمال مقدار واحد لإنتاج أضعاف الكمية وإضافة الملونات الصناعية قصد التميويه، وهذا التخفيف يؤدي إلى تغيير موصفات الجودة .

ونظرا لعدم توفر ماء الجافيل إيبوكلوريت الصوديوم بشكله النقي ،مما أدى إلى عدم دقة النتائج المتحصل عليها وحيث كانت دراستنا نسبية نوعا ما .

المراجع

مواقع الانترنت:

[1]www.dorarlab.net

[2]www.ibtisama.com/vb/showthread-b_236586.html

[3]www.nuance.com

[4]optimisation de la consommation des produits de traitement d'eau(ADE)

[5]www.lapshops.com

[6]www.51natural.com

[7]www.spectrocell.com

[8]www.arabchemistry.com

[9]www.thermo.com

[11]www.marstian.8k.com

[12]www.feedo.net