

الماء الأكسجيني وبناء حمام القصر

بتصرف : عن منشورات شركة انتروكس

أولاً : عموميات

١- المقدمة : تستخدم البادئة فوق أو *Per* للدلالة على أن عنصراً من عناصر المركب في حالة أكسدة أعلى مما هي عليه في مركباته العادية ، فنقول منغذات البوتاسيوم مثلاً عندما تكون درجة أكسدة المنغيز +5 وفوق أو برمنغذات عندما تكون درجة الأكسدة +7 .

تتميز فوق الأكاسيد باحتوائها الجسر - O-O - مع عناصر لا معدنية ، ويرتبط هذا الجسر على شكل ثنائي قطب متجانس ، ويُعد الماء الأكسجيني من أبسط أفرادها . ونحصل على فوق الأكسيد باستبدال ذرة الهيدروجين بذرة معدنية ، وعلى فوق الحمض باستبدالها بوظيفة حمضية... ويطلق على هذه المركبات اسم مركبات فوق الأكاسيد الحقيقية ، أما المركبات الناتجة عن تجمع بعض جزيئات الماء الأكسجيني كـ بعض مركبات الاشمثال فيطلق عليها اسم فوق الأكاسيد ، وإن حوى فوق الأكسيد بعض جزيئات الماء صار اسمه فوق أكسيد مائي كما يبين الجدول ١ :

الجدول ١

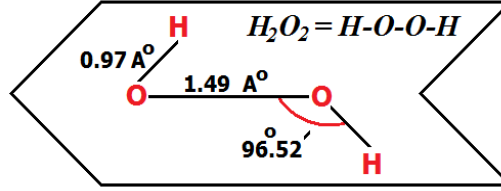
أمثلة عن أصناف فوق الأكاسيد		
المركب	الصيغة	التصنيف
فوق أكسيد الصوديوم	Na_2O_2	فوق أكسيد حقيقي
فوق كربونات الصوديوم	$Na_2CO_3 \cdot 1.5 H_2O$	فوق أكسيد
فوق بربورات الصوديوم	$Na_2B_4O_7 \cdot 9 H_2O$	فوق أكسيد مائي

ويمكن لهذه المركبات أن تطلق إحدى نرتي الأكسجين كأكسجين فعال بعد انكسار الجسر بظروف عمل مواتية .
٢- الخواص الفيزيائية والكيمائية للماء الأكسجيني : يرينا الجدول (٢) أهم الخواص الفيزيائية للماء الأكسجيني مقارنةً معها للماء العادي :

الجدول ٢

مقارنة بين أهم خواص الماء الأكسجيني والماء العادي وبعض المعلومات عن الماء الأكسجيني			
الخاصة	الوحدة	الماء الأكسجيني ١٠٠%	الماء العادي
الوزن الجزيئي	/	٣٤.٠٦	١٨.٠١٦
الكثافة في الحالة الصلبة	غ/سم ^٣	١.٦٤٣	٠.٩١٦٨
الكثافة في الحالة السائلة		١.٤٤٢٥	٠.٩٩٧٠٤
التوتر السطحي عند الدرجة ٢٠ م	دينة / سم ^٣	١٠.٤	٧٢.٥٨٣
نقطة الانصهار	درجة مئوية	١٥٠.٢	١٠٠
بعض أهم المعلومات عن الماء الأكسجيني			
الصيغة والوزن الجزيئي		$H_2O_2 = H-O-O-H \rightarrow M. W = 34.06$	
المظهر		سائل ضاوي عديم اللون	
الخاصة		نسبة الماء الأكسجيني وزناً	
		٣٥	٥٠
الوزن الجزيئي : ٢٠ م	١.١٠١	١.١٣١	١.١٩٥
نقطة التجمد : م	٢٢-	٣٤-	٥٢-
محتوى الماء الأكسجيني	٢٧٥	٣٥٠	٥٠٠
الأكسجين الفعال : غ/كغ	٣٠.٢	٣٩٦	٥٩٨
الأكسجين الفعال : غ/ل	١٢٩	١٦٥	٢٣٥
الأكسجين الفعال : غ/ل	١٤٣	١٨٦	٢٨١

٣- بنية الماء الأكسجيني : تتمتع جزيئات الماء الأكسجيني ببنية غير مستوية كما يظهر في الشكل التالي :



الشكل ١ : بنية جزيئة الماء الأكسجيني

والماء الأكسجيني حمض ضعيف إذ يبلغ ثابت تشرده عند الدرجة ٢٥ مئوية 2.24×10^{-11} لذا فإنه يتشرد في الوسط القلوي معطياً الشوارد : $O-OH$ - أو O^{--} مع إصابة الجسر $O-O$ - ببعض الضعف الذي يمنح الماء الأكسجيني قدرته على الأكسدة ، كما تنتشر أملاح الماء الأكسجيني بشدة في الوسط القلوي ، لذا فإن إضافة الماء الأكسجيني مع أملاحه يحد من شدة التفكك لفعل الشاردة المشتركة أو قانون فعل الكتلة .
وتبين المعطيات الترموديناميكية والكهركيماوية للماء الأكسجيني أنه أفضل أكسدة من الأكسجين الجزيئي نفسه لضعف ثباته وسهولة تخليه عن أكسجينه عند تفككه .

٤- الأكسدة الذاتية :

تدل عبارة الأكسدة الذاتية *Auto- Oxidation* على قدرة الماء الأكسجيني على أكسدة المركبات القابلة للأكسدة بالدرجة العادية من الحرارة ، وإمكانية السيطرة عليها بتغيير الشروط الأولية بما فيها رفع أو خفض درجة الحرارة .
ويمكن أن تتم الأكسدة الذاتية بالمركبات فوق الأكسيدية المتوسطة أو بوجود الوسطاء والمنشطات مثل : الأكاسيد ، فوق الأكاسيد ، ووسطاء معدنية علاوة عن الضوء ، وتختلف الأكسدة الذاتية عن الوسيطة في أن الذاتية لا تتخلى إلا عن نصف أكسجينها ، في حين أن الوسيطة تتخلى عن الكمية النظرية تماماً ، وتتخامد سرعة الذاتية مع اقتراب التفاعل من نهايته على العكس من الوسيطة التي تبقى ثابتة حتى النهاية.

٥- اصطناع الماء الأكسجيني : يتم اصطناع الماء الأكسجيني بعدة أساليب وطرق ، فمنها :

١. من عنصره بطرائق : الحرارة العالية ، الحرارة المنخفضة ، التفريغ الكهربائي ، الإرجاع المهبطي .
 ٢. بالأكسدة الذاتية للمركبات العضوية .
 ٣. من فوق الأكاسيد المعدنية .
 ٤. من بيروكسي حمض ثنائي الكبريت .
- وسنعرض لبعض من هذه الطرق للاطلاع :

١-٥- تحضير الماء الأكسجيني من عنصره بطريقة الحرارة العالية : وتتم بطريقة العالم باس " Peas " بحقن مزيج غازي الأكسجين والهيدروجين في وعاء من زجاج البيركس مع آثار لحمض الأزوت ، ومن ثم رفع درجة الحرارة لما يقارب $550^{\circ}C$ ما يؤدي لاشتعال وانفجار المزيج مشكلاً الماء الأكسجيني .
وكما يحدث التشكل بسرعة فإن التفكك يجري بنفس السرعة ما يستوجب منا إجراء تبريد مفاجئ لإيقاف تفاعل التفكك عند الحدود التي تجعل العمل اقتصادياً .

٢-٥- طريقة الأكسدة الذاتية للمركبات العضوية : وتقوم على أكسدة وإرجاع بعض المركبات العضوية في وسط غولي نحصل على الماء الأكسجيني ، ومن المركبات التي تم اعتمادها هيدرازو البنزن وهيدرازو التولوين ومشتقاتهما ، في حين تم الأخذ بملغمة الصوديوم كعامل مرجع .

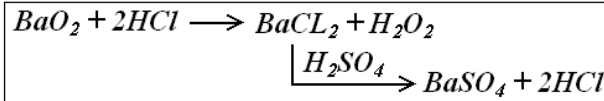
وتتم عملية الأكسدة الذاتية لمركبات الهيدرازو بسرعة جيدة في الوسط القلوي ، إذ يُرجع الوسيط المركبات الأزوتية إلى مركبات الهيدرازو التي تتأكسد من جديد لمركبات أزوتية ... وهكذا دواليك، ولقد اعتمدت شركة باسف *BASF* مثلاً :
٢- إيتيل الأنتراكينون الذي يتميز بقابلية أكسدة سريعة بأكسجين الهواء .

أما الإرجاع فيجري بوساطة سبيكة نيكل راني " *Raney* " الحاوية على الألمنيوم أو وساطة الببالاديوم تحت الضغط الجوي العادي ودرجة حرارة $30 - 36^{\circ}C$ ، وفي حين أن مردود عملية الأكسدة $90-95\%$ نجد أن مردود عملية الإرجاع يكون $80-90\%$.

وتنتهي العملية بمراحل ترشيح الوسيط ونقل الماء الأكسجيني من الطور العضوي للطور المائي ، وأخيراً بالتنقية من منتجات الأكسدة الجانبية .

وتتطلب هذه الطريقة مذيباً منخفض الضغط ، ثابت أمام مزيج الماء مع الماء الأكسجيني ، محققاً لمعامل توزع للماء الأكسجيني بينه وبين الماء ، إضافة لهيدروكينونات وكينونات ذات مقاومة كيماوية عالية وطاقة تنشيط منخفضة نسبياً .

٣-٥- طريقة فوق الأكسيد المعدنية : كان العالم ميرك " Merck " أول من طبق تفاعل حمض مع فوق أكسيد معدني ليحصل على الماء الأكسجيني والأملاح الموافقة باعتماده حمض الكبريت مع فوق أكسيد الصوديوم ، تلاها اعتماد فوق أكسيد الباريوم مع حمض الكبريت وبوجود حمض كلور الماء كوسيط يلعب دوره على الشكل :



ويتم التفاعل في مفاعل مبطن بالرصاص ومجهز بمبرد حلزوني ، حيث نبدأ بإضافة حمض الكبريت مع ما يلزم من حمض كلور الماء وبعضاً من حمض الفوسفور لتثبيت الماء الأكسجيني وأخيراً معلق فوق أكسيد الباريوم حيث تبدأ العملية التي تنتهي بإضافة ماءات الصوديوم للتعديل .

يبلغ مردود هذه الطريقة ٩٥% من وزن فوق أكسيد الباريوم ، ويتم فصل المواد بالترشيح أولاً ثم تنقية بالتقطير بدرجات حرارة غير عالية وتحت الفراغ - خوفاً من تفكك الماء الأكسجيني - ومن ثم تبريد القطارة بسرعة في أنابيب خزفية ليتكاثف فيها الماء دون الماء الأكسجيني .

٤-٥- طريقة بيروكسي حمض ثنائي الكبريت : وتعتبر هذه الطريقة طريقة كهركيماوية ، إذ تجري وفق مرحلتين اثنتين:

طريقة بيروكسي حمض ثنائي الكبريت الكهركيماوية لتحضير الماء الأكسجيني للعالم ميرك	
مرحلة التحليل الكيماوي	
$2\text{H}^+ = 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	على المهبط
$2\text{HSO}_4^- - 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	على المصعد
مرحلة التفاعلات الكيماوية	
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} (+ \text{H}_2\text{SO}_4) \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4 (+ \text{H}_2\text{SO}_4)$	
$\text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O} (+ \text{H}_2\text{SO}_4) \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 (+ \text{H}_2\text{SO}_4) +$	
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} (+ \text{H}_2\text{SO}_4) \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 (+ \text{H}_2\text{SO}_4)$	

وتصنع المرابط من البلاطين والخلية من السيراميك أو بمعدن مبطن بالرصاص منعاً للتآكل بحمض الكبريت ، ويجب أن يكون حمض الكبريت غايةً في النقاوة ضماناً لمردود أعلى .

٦- رفع تراكيز الماء الأكسجيني :

تتم عمليات رفع التركيز من المحاليل المائية عادةً بالتبخير الجزأ ، أو بتجميد الماء ، أو بالاستخلاص بالايتر . وفي حين نحصل من الطريقتين الأوليتين على ماء أكسجيني مشوب ، فإن طريقة الاستخلاص بالايتر قد تؤدي لتشكيل بعض فوق الأكاسيد العضوية القابلة للانفجار من تفاعل الايتر مع الماء الأكسجيني نفسه .

وتكون التراكيز العالية عادةً عرضةً للتفكك ، ما يضطرنا لإضافة بعض عوامل التثبيت مثل : فوق فوسفات الصوديوم ، ٨- أو أكسي الكينولين ، حمض الصفصاف ، حمض الفوسفور .

كما نضيف عند التخزين بعض المواد مثل ميتيل ميتا كريلات ، خلات الإيثيل ، ويبين الجدول (٤) أهم خواص محاليل الماء الأكسجيني عالية التركيز

الجدول ٤

أهم خواص محاليل الماء الأكسجيني			
الخاصة	٩٠% وزناً	٧٠% وزناً	٥٠% وزناً
الكثافة عند ٢٠ م : غ/سم ^٣	١.٣٩٣	١.٢٨٩	١.١٩٥٤
اللزوجة عند ١٨ م : سنتي بواز	١.٣٤	١.٢٩	١.٤٣
نقطة التجمد المئوية	- ١١	- ٣٩	- ٥٠
نقطة الغليان تحت ١ ضغط جوي	١٤٠	١٢٣	١١١
محتوى الماء الأكسجيني الفعال : % وزناً	٤٢.٣	٣٢.٩	٢٣.٥
حرارة التفكك : كج / غ لمول H_2O_2 للتفاعل : $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ aq} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \text{ liq} + \text{O}_2 \text{ gaz}$	٣٢.٢٩	٢٣.٠٢	٢٢.٨٢

٧- استخدامات الماء الأكسجيني :

يستخدم الماء الأكسجيني كعامل مؤكسد على نطاق واسع جداً ، ومن أهمها اعتماده في مجال الصناعات النسيجية ، وخاصة في مجال قصر وتبييض السيليلوز لضعف تأثيره على بنية القطن مقارنةً مع المؤكسدات الأخرى الممكن استخدامها ، كما يستخدم مع الألياف البروتينية مثل الصوف والحريير ... ، وكذلك للألياف السيليلوزية المجددة بشرط الأخذ بعوامل الحيطه والحذر مع الألياف الحساسة للقلويات كحريير خلات الرايون .

٨- معاملات تحويل الماء الأكسجيني التجاري بتراكيزه الوزنية : يتم تحويل التراكيز لبعضها بعضاً وفق الجدول ٥ :

معاملات التحويل الوزنية للماء الأكسجيني				
الكمية اللازمة				ماء أكسجيني % وزناً
50%	35%	30%	27.5%	
0.55	0.79	0.92	1.00	27.5%
0.60	0.86	1.00	1.09	30%
0.70	1.00	1.17	1.27	35%
1.00	1.43	1.67	1.82	50%

٩- معاملات تحويل الماء الأكسجيني التجاري بتراكيزه الحجمية : يُمكننا الجدول ٦ من تحويل وحدات وزن الماء الأكسجيني لوحدات حجمية :

الجدول ٦

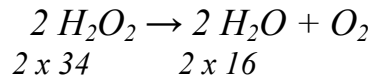
معاملات التحويل الحجمية للماء الأكسجيني				
الكمية اللازمة				ماء أكسجيني % وزناً
50%	35%	30%	27.5%	
0.51	0.76	0.91	1.00	27.5%
0.56	0.84	1.00	1.1	30%
0.66	1.00	1.19	1.31	35%
1.00	1.51	1.79	1.97	50%

ويتم استخدام هذا الجدول على الشكل :

مثال ١ : كم يلزمنا من الماء الأكسجيني ٥٠% بدلاً عن ١٥ ليتر ماء أكسجيني ٣٥% ؟
الحساب : $١٥ \times ٠.٦٦ = ٩.٩ \sim ١٠$ ليتر ماء أكسجيني ٥٠% وزناً.

مثال ٢ : كم يلزمنا من الماء الأكسجيني ٣٥% بدلاً عن ١٥ ليتر ماء أكسجيني ٥٠% ؟
الحساب : $١٥ \times ٨.٥ = ١٢.٨٤ \sim ١٣$ ليتر ماء أكسجيني ٣٥% وزناً.

١٠- حساب محتوى الأكسجين الفعال في الماء الأكسجيني بمختلف تراكيزه :
يتفكك الماء الأكسجيني وفق المعادلة :



ويكون بالتالي محتوى الماء الأكسجيني الخالص ١٠٠% من الأكسجين الفعال :

$$\text{الأكسجين الفعال} = ١٦ \times ٢ \div ٣٤ \times ١٠٠ = ٤٧.٠٥ \%$$

ويكون بالتالي محتوى الماء الأكسجيني ذي العيار س % من الأكسجين الفعال م :

$$م = ٤٧.٠٥ \times س \div ١٠٠$$

وتكون س للماء الأكسجيني هنا وزنية ، أي % W/W

مثال : ما هي النسبة المئوية للأكسجين الفعال وبالغرام في الماء الأكسجيني ٣٥% ؟

الحساب :

$$\text{النسبة المئوية للأكسجين الفعال في الماء الأكسجيني ٣٥} = ٤٧.٠٥ \times ٣٥ \div ١٠٠ = ١٦.٤٦$$

أي أن :

١٠٠٠ غرام ماء أكسجيني ٣٥% تحوي ١٦٤.٦ غرام أكسجين فعال

وبما أن الوزن النوعي للماء الأكسجيني عند الدرجة ٢٠م يساوي ١.١٣١ ، فإن ليتر من الماء الأكسجيني ٣٥% يكون وزنه ١١٣١ غرام وبالتالي فإنه يطلق :

$$١٦٤.٦ \times ١.١٣١ = ١٨٦.١٦ \text{ غرام أكسجين فعال}$$

كل ٣٢ غ أكسجين تعادل حجماً قدره في الشرطين النظاميين ٢٢.٤ ليتر

كل ١٨٦.١٦ غ أكسجين تعادل حجماً قدره في الشرطين النظاميين ٤ ليتر

$$ع = ١٨٦.١٦ \times ٢٢.٤ \div ٣٢ = ١٣٠.٣ \text{ ليتر}$$

مثال ٢ : كم من الأكسجين الفعال مقدراً بالغرام/ليتر عند تحضير حمام بتركيز ٣٠ مل/ليتر ٣٥% حجماً علماً بأن الوزن النوعي له ١.١٣١ ؟

الحساب : وزن ٣٠ مل ماء أكسجيني ٣٥% = ١.١٣١ × ٣٠ = ٣٣.٩٣ غرام
ومن المثال ١ : كل ١٠٠ غرام ماء أكسجيني ٣٥% تحوي ١٤٦.٦ غرام أكسجين فعال. وبالتالي :
الأكسجين الفعال = ٣٠ × ١.١٣١ × ١٦٤.٦ ÷ ١٠٠٠ = ٥.٦ غرام / لتر

١١- دور الكيماويات في عمليات التبييض :

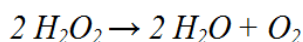
تسعى طرائق التحضير الحديثة للتخلص من جميع الشوائب والمواد الملونة الطبيعية عبر مجموع عمليات : إزالة النشاء ، الغلي ، المرسزة ، وتفاعلات الأكسدة في حمام التبييض لضمان عمليات صباغة أو طباعة وتجهيز نهائية متميزة ، ويستلزم كل هذا مواد مساعدة مرافقة لبناء الحمامات السالفة الذكر ، ونجد من هذه المواد : المواد الفعالة سطحياً مثل المبللات والمنظفات ، وعوامل التحلية والمثبتات التي تربط الشوارد السامة المسببة للتفكك الخاطئ للماء الأكسجيني والتي تُمكننا من التحكم بكامل عملية القصر أو التبييض .

ثانياً : التبييض بالماء الأكسجيني وبناء حمام التبييض

١- آلية تفكك الماء الأكسجيني : لم تُفهم الآلية التي يتفكك وفقها الماء الأكسجيني بشكل كامل باستثناء المرحلة الأولى التي تم التسليم فيها لتشكل شارسات فوق الهيدروكسيل :



والتي يستلزم تشكلها وسطاً قلوياً استدعى منا استخدام الماء الأكسجيني كعامل قصر في الحمام القلوي كشرط أساسي . ويمكن للماء الأكسجيني أن يدخل تفاعلات جانبية لوجود بعض الوسطاء المعدنية بما يؤدي لتخرب أو تكسر الجسر الأكسجيني فيه وتحوله لماء وأكسجين جزيئي :



ويتسارع هذا التخرب بالوسط القلوي بما يؤدي لانطلاق وهروب الأكسجين الجزيئي مسبباً تراجعاً في جدوى عملية التبييض مع تشكل مركبات وسطية ذات فعالية عالية تتسبب بتخرب الألياف ، لذا فإننا نجد أنه من الضروري جداً الموازنة بين عمليتي التنشيط والتثبيت .

ويصل الماء الأكسجيني لأعلى درجات نشاطه عند $pH: 11.5$ ما يستوجب منا الأخذ بعين الاعتبار لمدى حساسية الألياف في مثل هذه الشروط ، مثل نوعية الألياف ، كمية البذور... وترتبط تبعاً لذلك نوعية العامل القلوي المستخدم : إذ نأخذ بالصدور الكاوي أو الصودا آش مع الألياف السيليلوزية ، في حين أننا نعتمد مع الألياف البروتينية كالصوف بيرو الفوسفات رباعية الصوديوم أو ماءات الأمونيوم .

في حين أن بعضهم اقترح آلية لمجمل تفاعلات تفكك الماء الأكسجيني على الشكل التالي :

إحدى الآليات المقترحة لتفكك الماء الأكسجيني	
المرحلة	التفاعل
١	$H_2O_2 \rightarrow H_2O + (O) + K cal$
٢	$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^-$
٣	$HO_2^- \rightarrow OH + (O)$
٤	$NaHO_2 \rightarrow Na^+ + HO_2^-$
٥	$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$

وترينا هذه التفاعلات أن الماء الأكسجيني يلعب دوره كحمض يتحلل لشاردة الهيدروجين وشاردة فوق الهيدروكسيل كما في المعادلة ٢ ، والتي تتفكك بدورها ولعدم ثباتها للأكسجين الذري حسب المعادلة ٣ مع شاردة الهيدروكسيل ، وبإضافة القلوي ينزاح التفاعل ٢ نحو اليمين معطياً المزيد من شوارد فوق الهيدروكسيل وبالتالي المزيد من الأكسجين الذري ، ومع ذلك فعلياً الحذر من المبالغة في إضافة القلوي حرصاً على متانة الخامة.

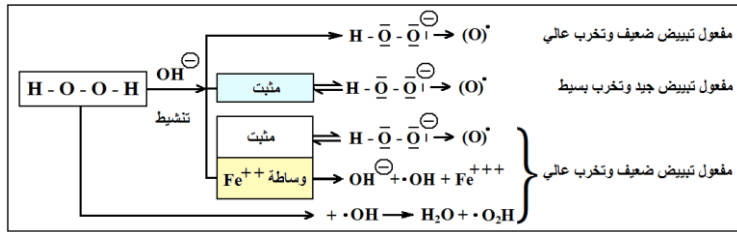
وبرغم أهمية إضافة القلوي لحمام التبييض لتنشيط تحلل الماء الأكسجيني وفق المعادلة ٢ ومنع تكون الأكسجين الجزيئي كما في المعادلة ٥ فإنه يتوجب علينا الاعتدال بإضافة القلوي تجنباً لارتفاع سرعة التفكك وبالتالي سرعة تكوين الأكسجين الذري ما يؤدي بالنهاية لانطلاقه السريع وقبل الاستفادة من معظمه من جهة وحرصاً على متانة الخامة من جهة أخرى كما سبق وأسلفنا.

٢- التثبيت :

تُستخدَم بعض المركبات لتثبيت حمام التبييض بالماء الأكسجيني سواء أكانت مادة تثبيت فقط أم أنها متعددة الوظائف ك بعض المثبتات التي تحسن من ملمس الألياف بعد القصر.

ويجب أن تتوفر في المنتج الكيماوي مجموعة خواص يمكنه تحقيقها في حمام التبييض كي نعتمده مثبتاً ، ومن أهم هذه الخواص نجد :

١. قدرته على التثبيت بمختلف درجات الحموضة والحرارة ، نسب الحمام ودرجات قساوة الماء .
 ٢. عزل الشوارد الضارة مثل شوارد : الحديدي ، النحاس ، ...
 ٣. امكانية امتصاصه من قبل القماش أو الألياف .
 ٤. درجة التبييض وتأثيره على الألياف ، وتعلق بـ ١ و ٢ .
 ٥. اقتصادية العملية .
 ٦. المحتوى النهائي للألياف من الرماد .
 ٧. تأثيره على ملمس الألياف بعد القصر .
 ٨. ثباته تجاه الشروط الفيزيائية والميكانيكية لحمام التبييض مثل : التدفق ، الانحلال ، الضخ ...
- ويمكننا مع الألياف السيليلوزية استخدام مثبتات مثل سيليكات الصوديوم ، أو المثبتات العضوية أو اللاسيليكونية ، أما مع الألياف البروتينية فتعمل بيرو الفوسفات رباعية الصوديوم كعامل غلي ومثبت في آن معاً .
ووضعت شركة باسف تصوراً لآلية تفكك الماء الأكسجيني مع وبدون مثبت على الشكل :



أ- سيليكات الصوديوم : يمكن لمجموعة سيليكات الصوديوم مثل : السيليكات الغروية " الزجاج المائي " ، أورتو السيليكات ، ميتا السيليكات ، أن تمارس فعل التثبيت عبر إمكانية توفيرها وسطاً قلوياً وفعالاً معاكساً لفعل الشوارد المعدنية السامة ، وترتفع قدرات تثبيتها هذه بوجود أملاح المغنيزيوم .

ومن المهم جداً المحافظة على الشكل الغروي لسيليكات المغنيزيوم والسيليكات المائية لأكسيد السيليسيوم SiO_2 في مرحلتها تشكلها أو أثناء إجراء حمام القصر .

وتترسب لندرة تحقيق شروط العمل المثالية على الدوام بعض السيليكات على الألياف لتؤثر سلباً فيما بعد على عمليتي الصباغة أو الطباعة ، وعلى الملمس .

ولذا من الضروري جداً العمل على تحقيق التوازن فيما بين السيليكات ودرجة القلوية المثلى وفق مبادئ حساب نسبة أكسيد الصوديوم : أكسيد السيليسيوم التي سترد في نهاية البحث .

ب- المثبتات العضوية : يمكننا تجنب مساوئ اعتماد سيليكات الصوديوم كمثبت بالاعتماد على مواد مساعدة عضوية لا سيليكاتية كأن تكون عوامل تحلية أو منتجات إرجاع بروتينية ، أو بعض العوامل الفعالة سطحياً .

ونجد على الصعيد التجاري نمطين من المنتجات : أولهما مثبت فقط ، وثانيهما متعدد الوظائف كأن يكون بالإضافة لكونه مثبتاً نجده منظفاً أو مطرياً ، وهناك مثبتات تستخدم وحيدة وأخرى يستحسن مزجها مع السيليكات .

ج- مركبات الفوسفات : من بين مختلف مركبات الفوسفات نجد أن بيرو الفوسفات رباعية الصوديوم $T.S.P.P$ أو $Na_4P_2O_7$ ، وهكسا ميتا الفوسفات تلعبان دور المثبت في حمام التبييض القلوي آخذين بعين الاعتبار :

- عدم ارتفاع درجة القلوية عن $PH:10$ ودرجة الحرارة عن $60^\circ C$ تجنباً لتراجع قدرتهما عن التثبيت .
- استخدام البيرو فوسفات مع ماءات الأمونيوم لأن وجود الصود الكاوي أو الصودا آش يؤديان عند درجتهم الحرارة والقلوية العاليتين لتحويل $T.S.P.P$ لثلاثي فوسفات الصوديوم الضعيف التثبيت .

وعليه فإن معظم استخدام $T.S.P.P$ يكون كمثبت لحمام التبييض للألياف البروتينية الحساسة لدرجات القلوية والحرارة المرتفعتين .

وعلى العكس من السيليكات فإن لشوارد القساوة " الكالسيوم والمغنيزيوم " أثراً سلباً كونه يخفض من قدرات البيرو فوسفات كمثبت .

٤- بناء حمام التبييض :

إن من أهم ما يدخل في بناء حمام التبييض : الماء ، محاليل الأملاح القاسية عند استخدام السيليكات كمثبت ، سيليكات الصوديوم ، أو مثبتات أخرى ، عوامل تحلية عند اللزوم ، العامل القلوي ، العوامل الفعالة سطحياً : منظفات ، مبلات ، ... ، الماء الأكسجيني .

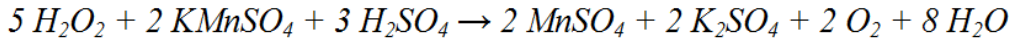
ثالثاً : معايرة حمام التبييض بالماء الأكسجيني

١- مقدمة : من المهم جداً لتطوير ومتابعة طرائق تبييض ناجحة أن نكون قادرين على معايرة تراكيز كيميائيات التبييض إضافة لضرورة مراقبة درجتي القلوية والحرارة لنتمكن من ترسيم صورة متكاملة عن ثبات الحمام ، الكيماويات المستخدمة ، محتوى القلوي ، وعبر إجراءات خاصة وبسيطة .

٢- تحديد محتوى الماء الأكسجيني في حمام التبييض :

يتم تحديد محتوى الحمام من الماء الأكسجيني بمعايرته ببرمنغنات البوتاسيوم أو بالطريقة اليودومترية .

أ- المعايرة بالبرمنغنات : وتجري على أساس التفاعل :



مثال ١ : لزمننا من محلول برمنغنات البوتاسيوم ٠.١ نظامي مقدار ٨.٥ مل لمعايرة ١٠ مل من عينة محلول حمام التبييض ، فما هو محتوى الحمام من الماء الأكسجيني ؟

الحساب : محتوى الماء الأكسجيني :

$$100\% \times 0.0017 \times 8.5 \div 1000 \div 10 = 1.445 \text{ غ/ل ماء أكسجيني } 100\%$$

ولتحويل هذا المحتوى إلى ماء أكسجيني ٣٥% ذي الوزن النوعي ١.١٣١ نكتب :

$$1.445 \text{ غ ماء أكسجيني } 100\% = 1.445 \times (35 \div 100) \times (1.131 \div 1) = 3.66 \text{ مل ماء أكسجيني } 35\%$$

ونرى فيما يلي بعضاً من معاملات التحويل :

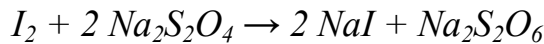
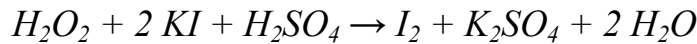
بعض معاملات تحويل الماء الأكسجيني					
معاير الماء الأكسجيني	الوحدة	معامل التحويل	س / ح ×		
35%	غ/ل	4.86		=	
	مل/ل	4.28			
50%	غ/ل	3.4			=
	مل/ل	2.86			
100%	غ/ل	1.07			

ونرى في الجدول ٨ وباعتماد عينة بحجم ٢ مل قيم التحويلات السريعة لمحتوى الماء الأكسجيني :

الجدول ٨

التحويلات السريعة لمحتوى الماء الأكسجيني في عينة ٢ مل ٢ مل										
١٠	٩	٨	٧	٦	٥	٤	٣	٢	١	حجم برمنغنات البوتاسيوم ٠.١ ن ٠.٢ مقدراً بـ مل
٨.٥٠	٧.٦٥	٦.٨٠	٥.٩٥	٥.١٠	٤.٢٥	٣.٤٠	٢.٥٥	١.٧٠	٠.٨٥	100%
17.0	15.3	13.6	11.9	10.2	8.50	6.80	5.10	3.40	1.70	50%
14.30	12.87	11.44	10.01	8.58	7.15	5.72	4.29	2.86	1.43	35%
24.20	21.78	19.36	16.97	14.52	12.1	9.68	7.26	4.84	2.42	35%
21.40	19.26	17.12	14.98	12.84	10.7	8.56	6.42	4.28	2.14	35%

ب- المعايرة بالطريقة اليودومترية : تعتمد هذه الطريقة على معايرة اليود الحر الذي يتكون بإضافة محلول الماء الأكسجيني لمحلول يود البوتاسيوم المُحمّض ، وتتم معايرة اليود الحر بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم ٠.١ نظامي ووفق المعادلتين :



وبما أن الوزن الجزيئي للماء الأكسجيني ٣٤ ، ولثيوكبريتات الصوديوم ١٥٨ ، فإننا نجد أن ١٥٨×٢ غرام ثيوكبريتات الصوديوم تكافئ ٣٤ غ ماء أكسجيني ، وبالتالي فإن ١ مل ثيوكبريتات الصوديوم ٠.١ نظامي تحوي ٠.١٥٨ غرام ثيوكبريتات وتعاود ٠.٠٠١٧ غرام ماء أكسجيني ١٠٠% .

طريقة العمل : نأخذ بماصة مناسبة حجم ح مل من محلول القصر ، ونأخذ عادةً ١٠ مل في أرلينة سعة ٥٠٠ مل وتحوي ٢٠٠ مل ماء مقطر ، و ٢٠ مل حمض كبريت ممدد ١٠% ونعاير بثيوكبريتات الصوديوم الذي يكون بلون القش الفاتح.

نضيف ٥ مل محلول نشاء ١% وزناً ، ونتابع المعايرة حتى ظهور اللون الأزرق ، ونأخذ رقم ثيوالكبريتات الصوديوم ٠.٠١ نظامي على أساس س مل.

ملاحظة : يُستحسن إضافة ثلاث قطرات من محلول موليبيدات الأمونيوم ٣% وزناً للمعايرة كونها تساعد على رفع سرعة تحرر اليود من محلول يود البوتاسيوم بفعل محلول الماء الأكسجيني.
الحساب :

كل ١ مل تيوكبريتات ٠.١ ن تعادل ٠.٠٠١٧ غرام ماء أكسجيني ١٠٠%
كل ح مل محلول قصر سيحوي ٠.٠٠١٧ × س غ ماء أكسجيني ١٠٠%

وبالتالي يكون تركيز الماء الأكسجيني في محلول القصر :

$$٠.٠٠١٧ \times س \times ١٠٠٠ \div ح = \text{غ ماء أكسجيني } ١٠٠\%$$

٣- **تجديد محلول القصر بالماء الأكسجيني** : تستوجب اقتصادية عملية التبييض اعتماد نظام مراقبة مستمرة لتركيز مكونات حماماتها لتعويض الناقص منها كما هو الحال على آلة الونش.

إذ نلجأ للاحتفاظ بمحلول التبييض بضخه لخزان خاص من الألمنيوم أو البولي إيثيلين ليصار لتعويض ما يلزمه من مواد قصر ، فيتم حساب كمية الماء الأكسجيني اللازمة التعويض وفق المعادلة :

$$\text{الإكمال} = \text{الإضافة الأصلية} \times (\text{العيار الأولي} - \text{العيار المستخدم}) \div \text{العيار الأولي}$$

مثال : يتم بناء حمام تبييض بـ ٧٢ ليتر ماء أكسجيني ٣٥% ن ويلزمنا لمعايرة ٢ مل من عينة السائل المستخدم ٣.٦ مل برمنغنات بوتاسيوم ٠.١ ن ، وبعد الاستخدام يلزمنا ١.٤ مل فقط ، فكم يلزمنا للتعويض ؟
الحساب :

$$\text{الإكمال} = ٧٢ \times (٣.٦ - ١.٤) \div ٣.٦ = ٤٤ \text{ ليتر ماء أكسجيني } ٣٥\%$$

٤- **جدول التحويل المليميترى** : يسهل الجدول ٩ تحويلات معايرة الماء الأكسجيني لعينة بحجم ١٠٠ مل سائل عند معايرتها بتيوكبريتات الصوديوم ٠.١ نظامي.

٥- **تحديد محتوى حمام التبييض من القلوي** : يستخدم عادةً كعامل قلوي في حمامات التبييض : الصود الكاوي ، الصودا أش ، ماءات الأمونيوم ، ويتم تحديد محتوى الحمام منها عادةً بمعايرتها بالتعديل بحمض كلور الماء ٠.١ ن أو حمض الكبريت ٠.١ ن وبوجود مشعر.

طريقة العمل : نأخذ ١٠ مل من سائل حمام التبييض ونبدأ المعايرة بإضافة حمض كلور الماء ٠.١ ن أو حمض الكبريت ٠.١ ن وبإضافة نقطة من مشعر بروم أزرق التيمول ونستمر حتى تغير اللون آخذين بعين الاعتبار أنواع المشعرات الواردة في الجدول ١٠ ودرجة الحموضة التي ينقلب عندها لون المشعر :

الجدول ١٠

درجات الحموضة وانقلاب ألوان المشعرات					
انقلاب المشعر		من	مجال الحموضة pH	المشعر	
إلى	من				
أصفر	أحمر	أحمر	3.0-4.4	Methyle Orange	برتقالي الميتيل
أصفر	أحمر	أحمر	4.4-6.2	Methyle Red	أحمر الميتيل
أزرق	أحمر	أحمر	5.0-8.0	Litmus	عباد الشمس
أحمر	أصفر	أصفر	6.8-8.0	Phenol Red	أحمر الفينول
أحمر	عديم اللون	عديم اللون	5.2-10	Phenol Phthalein	الفينول فتالئين
أخضر	أصفر	أصفر	0.13-0.5	Methyle Violet	بنفسجي الميتيل
أزرق	أخضر	أخضر	1.0-1.5		
بنفسجي	أزرق	أزرق	2.0-3.0		
أصفر	أحمر	أحمر	1.2-2.8	Thymol Blue	التيمول الأزرق
أزرق	أصفر	أصفر	8.0-9.6		

الجدول ٩

جدول التحويل المليميترى			
محتوى سائل التبييض من الماء الأكسجيني			حجم محلول التيوكبريتات ٠.١ نظامي المستخدم
35%	50%	100%	
0.42	0.28	0.17	1
0.85	0.57	0.34	2
1.28	0.85	0.51	3
1.71	1.14	0.68	4
2.14	1.42	0.85	5
2.56	1.71	1.02	6

3.00	1.99	1.19	7
3.42	2.28	1.36	8
3.85	2.56	1.53	9
4.28	2.85	1.70	10
4.70	3.13	1.87	11
5.13	3.42	2.04	12
5.56	3.70	2.21	13
5.99	3.99	2.38	14
6.42	4.27	2.55	15
6.84	4.56	2.72	16
7.27	4.84	2.89	17
7.70	5.13	3.06	18
8.13	5.41	3.23	19
8.56	5.70	3.40	20

ويتوجب علينا أولاً لتحديد أو معايرة القلوي في حمام التبييض بالهيبوكلوريت إضافة الماء الأكسجيني لإزالة جميع الهيبوكلوريت.

وعلى أساس الأوزان المكافئة ، ولمعايرة ١٠ مل من سائل التبييض يمكننا أن نكتب :

للصود الكاوي: حجم الحمض ٠.١ ن اللازم $\times ٠.٤ =$ ؟ غ/ل صود كاوي

للصودا أش: حجم الحمض ٠.١ ن اللازم $\times ٠.٥٣ =$ ؟ غ/ل صودا أش

لغاز النشادر: حجم الحمض ٠.١ ن اللازم $\times ٠.١٧ =$ ؟ غ/ل غاز نشادر

لماءات الأمونيوم ٢٥% "الوزن النوعي ٠.٩١" :

حجم الحمض ٠.١ ن اللازم $\times ٠.١٧ \times ٤ / ٠.٩١ =$ مل/ل محلول أمونيوم

لسيليكات الصوديوم :

حجم الحمض ٠.١ ن اللازم $\times ٠.٣١ \times ١٠٠ /$ محتوى السيليكات من أكسيد الصوديوم % = غ/ل سيليكات

ومن أجل ٧٩ درجة تواديل T_w والحاوية ٨.٨% أكسيد الصوديوم :

حجم الحمض ٠.١ ن اللازم $\times ٣٥ =$ غ/ل سيليكات ٧٩ درجة تواديل

أما من أجل ٤٢ درجة بومييه Be والحاوية ١٠.٦% أكسيد صوديوم :

حجم الحمض ٠.١ ن اللازم $\times ٣٠ =$ غ/ل سيليكات ٤٢ درجة بومييه

ويبين الجدول ١١ محتوى القلوي في سائل التبييض عند معايرة ١٠ مل منه.

ويتوجب علينا ملاحظة أن التحليل الموصوف يعطينا كامل القلوية والتي يكون جملها لسيليكات الصوديوم بالإضافة لأي قلوي آخر قد نجده في الحمام .

ولا يمكن لهذا التحليل تحديد محتوى حمام التبييض من القلوي بصورة فردية عند احتوائه على أكثر من قلوي كما هو حال الصود الكاوي مع الصودا أش ، بل إن هناك طرق تحليل أخرى يتوجب العمل على أساسها.

رابعاً : تقييم عملية تبيض البضائع

١- مقدمة : غالباً ما تتم عملية تقييم درجة البياض بمعايير وطرائق خاطئة ، وبخاصة عندما تتم عملية التبييض بقصد عمليات لاحقة للغزول أو الأقمشة ، مثل الحياكة مع غزول أخرى ملونة أو للطباعة ... وتعتبر من أهم مقومات تقييم عمليات التبييض :

١. درجة البياض .

٢. درجة تحرب الألياف كيميائياً وفيزيائياً ، والقدرة على الامتصاص وبخاصة للسيليلوز ومزائه.

٣. محتوى الشوائب السيليلوزية النهائي.

٤. طرق ومستويات التحضير.

٥. درجة التخلص من المكونات الأخرى غير المرغوب بها " مثل بذرة القطن " .

٦. ملائمة العمليات اللاحقة مثل الحياكة والصباغة .

وفي حين أنه بإمكاننا وبالنظر التحقق من البنود الثلاثة الأولى ، فإننا نجد أنه لا بد من إجراء تحاليل خاصة بالبنود الأربعة اللاحقة : تحديد درجتي البياض والتخرب ، القدرة على الامتصاص ، تحليل الشوائب اللا سيليلوزية.

الجدول ١١

محتوى القلوي في ١٠ مل سائل تبييض					
حجم الحمض ٠.١ ن اللزيم	صود كاوي	صودا آس	ماءات النشادر ٢٥% وزن نوعي : ٠.٩١	سيليكات ٧٩ ٥ تواديل ٨.٨ أكسيد الصوديوم	سيليكات الصوديوم خماسية الماء ٢٤% أكسيد الصوديوم
مل	غ/ل	غ/ل	مل/ل	غ/ل	غ/ل
0.1	0.04	0.05	0.07	0.35	0.13
0.2	0.08	0.11	0.15	0.7	0.26
0.3	0.12	0.16	0.22	1.05	0.39
0.4	0.16	0.20	0.30	1.40	0.52
0.5	0.20	0.27	0.37	1.75	0.64
0.6	0.24	0.32	0.44	2.10	0.77
0.7	0.28	0.37	0.52	2.45	0.90
0.8	0.32	0.42	0.59	2.80	1.00
0.9	0.36	0.48	0.67	3.15	1.20
1	0.4	0.53	0.75	3.50	1.30
2	0.8	1.06	1.49	4.00	2.60
3	1.20	1.59	2.24	10.50	3.90
4	1.60	2.12	2.99	14.00	5.20
5	2.00	2.65	3.74	17.50	6.40
6	2.40	3.18	4.48	21.00	7.70
7	2.80	3.71	5.23	24.50	9.00
8	3.20	4.24	5.98	28.00	10.30
9	3.60	4.77	6.72	31.50	11.60
10	4.00	5.30	7.47	35.00	13.00

٢- تحديد درجة البياض : يتم تحديد درجة البياض عموماً بواسطة أجهزة قياس فيزيائية مزودة بمعطيات وقيم ثابتة يمكننا من خلالها التجرّد عن الأمزجة الشخصية المرتبطة بالعمر وحساسية العين تجاه الألوان.

ونجد أن جميع الأجهزة أو الطرق المساعدة تقوم على استقرار العينة المراد قراءة درجة بياضها عبر قياس كمية الضوء المنعكس وبما تمتلك من الشروط الكافية للرؤيا بحيث يتم القياس عند طول موجة وحيد لإتمام الطيف بعد الفحص الدقيق وتحويل قيمته لأجهزة حاسوبية تبين لنا درجة البياض كرقم يمكننا استيعابه عبر جداول خاصة كما هو الحال في جداول اختبارات الجمعية الأمريكية لكيمائي وصباغي النسيج *AATCC* : طرق الاختبار ١١٠ مثلاً.

ويتم تحديد درجة بياض العينات غير المفلورة بصورة مناسبة عبر قياسها بطول موجة وحيد ، وغالباً ما يكون عند طول موجة ٤٥٧-٤٦٠ نانومتر بحيث يمكننا قراءة درجة زرقة البياض ما يستوجب احتواء المحلل الطيفي على معلومات واسعة من نوعيات المبيضات ودرجات صفار العينات ، إذ تستحسن العين البشرية اللون الأبيض المائل للزرقة ولا تستسيغ البياض المصفر.

وتعتمد النظم العالمية أكسيد المغنيزيوم *MgO* كبياض قياسي نظامي له قيمة انعكاس ١٠٠% ، وتعتمد أجهزة قياس درجات البياض والألوان في مرجعيتها لهانتر *HUNTER* أو مرجعيات سيبا ، باير...

وتعتبر طريقة زيس *" Elrepho " The Zeiss* الطريقة الأكثر رواجاً لكفها البسيطة ودقتها وسرعة تطبيقها ، وإمكانية مطابقتها مع معظم المعطيات.

ويجب أن تكون درجات انعكاس العينات المبيضة على الشكل :

درجات انعكاس بعض العينات المبيضة			
العينة	قطن / بولي استر ، صوف	صوف	كتان
درجة الانعكاس	80-90%	50-60%	60-80%

٣- تحديد درجة تخرب الألياف :

٣-١- الاختبارات النوعية : يمكننا وبعده طرق الكشف عن وجود أوكسي السيليلوز الذي يتشكل إثر تخرب السيليلوز بالمواد الكيماوية بسبب التعامل الخاطئ معها .

وتتأثر اختبارات الكشف النوعية بوجود شوائب غريبة عن العينة مثل : النشاء ، الشموع ، مواد الإنهاء ... ، لذا فإن أول ما يتوجب علينا فعله هو تنظيف العينات قدر الإمكان وصولاً لنتيجة أدق ، وتبين القائمة التالية تأثير بعض الكواشف على السيليلوز :

تأثير بعض الكواشف على السيليلوز					
محلل الاختبار	محلل فهلنغ	كاشف نسلر	كاشف شيفت	نترات الفضة القلوية	كلور القصدير وكلور الذهب
مظهر التخرب	بني محمر	أصفر إلى رمادي	أحمر	رمادي إلى أسود	بنفسجي

وقد اعتمدت شركة انتروكس *Interox* اختبار نترات الفضة القلوية والتي غالباً ما يؤخذ بها لتحديد التخرب الموضوعي بالأكسدة ، ويجري تطبيقها عادةً على الشكل :

تحضير المحاليل : نبدأ بتحضير محلولين :

- المحلل ١ الحاوي ٨ غرام نترات فضة في ١٠٠ مل ماء مقطر.
 - المحلل ٢ الحاوي ٢٠ غرام تيوسلفات الصوديوم مع ٢٠ غرام صود كاوي في ١٠٠ مل ماء مقطر.
- ويمكننا خزن هذين المحلولين في عبوات غامقة للتحضير الطازج منهما ولكل تجربة وبحيث يتم الاختبار بنسبة ٢٠/١.

ولإجراء الاختبار نأخذ ٢٠ مل ماء مقطر في بيشر ونضيف لها ٢ مل محلل ٢ ، ثم نبدأ بإضافة ١ مل من المحلول ١ ببطء مع التحريك المنتظم ، ومن المهم جداً إضافة المحلول ١ لمحلل ٢ الممدد ، وإعادة حل أية ترسبات قد تظهر. وبعد إنهاء عملية المزج نغلي المحلول ونضيف العينة لنتابع الغلي لمدة خمسة دقائق مع التحريك المستمر ، ثم ننزع العينة ونغسلها ، ونلاحظ أنه وبحدوث التخرب يأخذ المحلول اللون الغامق .

٢-٣- الاختبارات الكمية : يمكن لبعض المذيبات أن تذيب السيليلوز دون أن تؤثر على بنيته البوليميرية ، وبحيث يمكننا الاستدلال على تركيز السيليلوز ومتوسط طول سلسلته البوليميرية من درجة لزوجة المحلول الناتج. ويؤدي التخرب الكيماوي للسيليلوز لتراجع رقم بلمرته وبالتالي لتناقص طول السلسلة أي وزنه الجزيئي ، كما تتراجع لزوجة المحلول بسبب التحلل الحاصل للسلاسل السيليلوزية بتأثير بعض التفاعلات الكيماوية. والنظامان المعتمدان لتحديد درجة التخرب عموماً هي :

- في بريطانيا : نظام إذابة السيليلوز بمحلول مائات النحاس النشادرية ومقارنتها مع جداول درجات اللزوجة كقيم السيولة مثلاً ، أما في الاتحاد الأوروبي فإن المذيب الأكثر شيوعاً هو ثنائي أمين إيتيلين النحاسي الذي يمكننا من قياس اللزوجة مباشرةً حسب درجات البلمرة " D.P "
- في الولايات المتحدة : نجد أن معظم المذيبات المستخدمة والطرق المعتمدة تناسب الخيوط الصناعية الأخرى كما هو الحال مع محلل مينا الكريزول الملائم للبولي أميد .

٤- قيمة السيولة : ويتم تحديدها بالاعتماد على مذيبين أنثيين : محلل النحاس النشادري ، وثنائي أمين إيتيلين النحاسي. ١-٤- طريقة محلل النحاس النشادري *Cuam* : دُوِّنت هذه الطريقة في كتاب المواصفات البريطانية رقم ١١ ، إذ تقوم على محلل النحاس النشادري القياسي ، ومقياس اللزوجة من طراز *Shirley - X* . وأهم ما تتميز به هذه الطريقة إمكانية تطبيقها بساعات زمنية متباينة ، إذ يمكن تطبيقها بإذابة العينة في المحلول وتركه ليلة كاملة ، كما يمكن تطبيقها وفق طريقة قانونية ونظامية حسب معهد شيرلي وبحيث يمكننا أخذ النتيجة خلال ساعة واحدة وبدرجة دقة ذات ارتيابٍ قدره وحدة واحدة فقط عن قيمة السيولة الحقيقية.

وتستخدم هذه بشكلٍ رئيسٍ للحصول على نتيجة سريعة في شروط العمل ، كما تتميز بإمكانية تطبيقها مع مزائج السيليلوز من الخيوط الصناعية غير القابلة للإنحلال بتحديد قيمته قبل إدخال المحلول لجهاز قياس اللزوجة. تقدير النتائج : تتساوى قيمة اللزوجة التي تقدر بالبواز ويرمز لها بـ F بين محلول ٠.٥% من القطن مع محلول ٢% حرير سيليلوز مجدد في محلول نظامي لماءات النحاس النشادرية ، وتحسب من المعادلة :

$$F = C / t$$

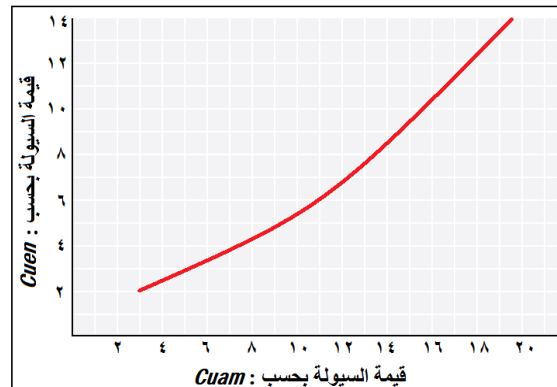
وتكون قيمة C ثابتة في مقياس اللزوجة ، ونقيس عادةً زمن السقوط من الأعلى للأسفل لعدسة معينة في أنبوب مقياس اللزوجة المدرج .

ولزمن ٢٠٠ ثانية أو أقل يتم تعديل الطاقة الحركية كما هو مبين على شهادة معايرة الجهاز. ويمكننا تفسير النتائج من خلال الجدول ١٢ :

الجدول ١٢

قيم سيولة بعض المواد عن : <i>A Bleachers Handbook: Introx</i>					
قطن		حرير		حرير <i>HWM</i>	
مقبول التبييض	مخرب كيماوياً	مقبول التبييض	سيليلوزي خام	مقبول التبييض	خام مبلل جيداً
4-6	8-40	8-10	5-7	4-6	2-3
2					

٤-٢- طريقة محلول ثنائي الأمين إيتيلين النحاسي *Cuen* : دونت هذه الطريقة في طرائق التجارب ٨٢ للجمعية الأمريكية لكيموي وصباعي النسيج *AATCC* ، إذ يمكننا حساب قيمة السيولة باستخدام جهاز قياس اللزوجة من طراز *Ostwald – Fenske* كما يمكننا قياس درجة التخرب .
وعلينا أن نلاحظ أن قيمة السيولة الناتجة عن طريقة مذيبي *Cuen* تختلف عن تلك الناتجة عن مذيبي *Cuam* ، كما هو واضح في الخط البياني التالي :



شكل يبين العلاقة بين درجتي السيولة بحسب *Cuam* و *Cuen*

٥- درجة البلمرة : اعتمد الاتحاد الأوروبي درجة البلمرة *D.P* التي يتم الحصول عليها من اللزوجة حسب معادلة ستاودينغر *Staudinger* وبالتالي فإنه لم يأخذ بقيمة السيولة التي يمكننا الوصول لها عبر تجارب التخرب الكيموي . وتأخذ درجة البلمرة *D.P* وبحسب نوع الخيوط جدول القيم التالية :

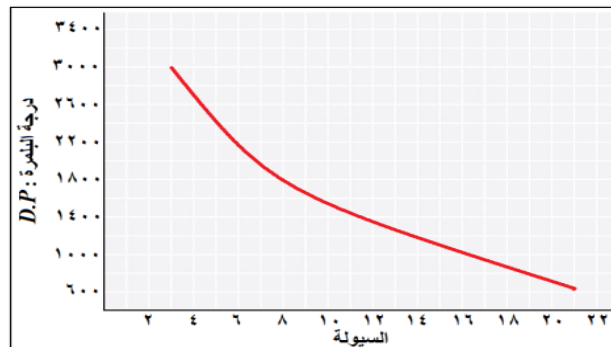
قيم درجة البلمرة <i>D.P</i> لبعض الألياف عن : <i>A Bleachers Handbook: Introx</i>				
المادة	قطن ، كتان ، قنب	قطن جيد التبييض	سيليلوز مجدّد	فيسكوز
درجة البلمرة <i>D.P</i>	2300-3000	1800-2000	100-1200	250-400

وترتبط درجة البلمرة مع قيمة السيولة للقطن بالمعادلة :

$$\text{درجة البلمرة} = 2032 \left\{ \frac{F}{F + 74.35} \right\} - 575$$

حيث F قيمة السيولة .

ونرى هذه العلاقة ممثلة بالخط البياني التالي :



٦- عامل التخرب : يرتبط عامل التخرب S بدرجة البلمرة بالعلاقة :

$$S = \text{عامل التخرب} = \text{Log}_{10} \left(\frac{2000}{P_t} - \frac{2000}{P_{t_x}} + 1 \right) \div \text{Log}_{10} 2$$

P_t : درجة البلمرة قبل المعالجة الكيموية ، P_{t_x} : درجة البلمرة بعد المعالجة الكيموية
2000 : القيمة المرجعية

ويمكننا توصيف عامل التخرب ضمن مجموعة قيم على الشكل :

قيم التخرب S عن : <i>A Bleachers Handbook: Introx</i>					
قيمة عامل التخرب S	ممتاز	جيد	مقبول	تخرب بسيط	تخرب عالي
التقييم	0.01-0.2	0.21-0.3	0.3-0.5	0.5-0.75	0.76

خامساً : تحليل البقايا اللا سيليلوزية

كثيراً ما يكون من الضروري إجراء بعض الاختبارات المعبرة عن محتوى القطن من المواد المرافقة ذات الأثر الضار على العمليات أو الاستخدامات التالية كما هو الحال مع القطن الطبي مثلاً ، لذا فإننا سنعرض هنا لبعض من هذه الاختبارات :

١- **محتوى الرماد** : اعتمدت عملية ترميد أو تكليس الغزول أو الأقمشة لتحديد البقايا من الأملاح أو الأكاسيد اللاعضوية ، لذا لا يمكننا اعتمادها كطريقة اختبار كيميائي أو كيميائي كمي كونها تعطي مجموع الرماد كمزيج من السيليكات والكلس و... ويتم تطبيقها عادةً بأخذ عينة بوزن ٥ غرام تقريباً وتجفيفها حتى ثبات وزنها ، ما يضطرنا لتقسيمها لأجزاء صغيرة أحياناً لتسهيل العملية وخفض زمنها ، ومن ثم وضعها في بوتقة ورفع درجة حرارتها ببطء حتى تتحول إلى بقايا بنية اللون وبحيث يمكننا التأكد من زوال جميع مكوناتها العضوية عبر متابعة عملية الترميد في فرن خاص .

نبرد البوتقة ونعيد وزنها من جديد ، ونحسب وزن البقايا على أساس النسبة المئوية للوزن الأصلي للعينة بعد

تجفيفها طبعاً ، وتكون النسبة النموذجية للقطن الخام عادةً بحدود ٠.٥ - ١% ، وتنخفض إلى ٠.٢ - ٠.٥% بعد الغلي والتبييض ، علماً بأنه لا يمكننا الوصول للقيم الدنيا إلا من خلال عمليات الغلي أو الغلي مع التبييض . وانتشرت في الآونة الأخيرة الطرق الآلية التي تعتمد على مطيافية الامتصاص الذري لدقتها ونوعيتها العاليتين .

٢- **الاختبارات النوعية للسيليكات في الألياف** : نرمد ٥ - ١٠ غرام من المنتج المراد اختباره في بوتقة بلاتينية ونبرد ، ونضيف لها ٥ - ٦ أمثال وزنها من مزيج كربونات الصوديوم والبوتاسيوم ١:١ ونسخن حتى الانصهار ، نبرد الصهارة ونحلمها بالماء ثم نضيف لها موليبدات الأمونيوم ، ثم نحض بحمض الأزوت ٢٠% حتى ظهور رواسب بلورية صفراء أو صفراء فاقعة .

ونلجأ في حال احتمال احتواء العينة على الفوسفات لإذابة منتجات الترميد أولاً بحمض الأزوت ٢٠% ، نرشح ونمزج رواسب عملية الترشيح بمزيج كربونات الصوديوم والبوتاسيوم بمعدل ٥ - ٦ أمثال وزنها ونتابع كما ورد أعلاه .

٣- **تعيين الكالسيوم في الألياف** : نرمد ٥ - ١٠ غرام من العينة ونضيف منتجات الترميد إلى حمض كلور الماء ١٠% وكلور الأمونيوم وماءات الأمونيوم " الوزن النوعي ٠.٨٨ " إلى أن يصبح المحلول قلوياً ، فإن ظهرت أية رواسب نرشح ثم نحض الرشاحة النشارية بحمض الخل ، وأخيراً نضيف حمض الحماض لترسيب الكالسيوم على شكل حمضات ونرشح ، نُعرض الرواسب للهب مصباح بنزن ، فإن تلون اللهب باللون الأحمر القرميدي كان ذلك دلالة وجود الكالسيوم .

وفي حال كان المطلوب تعيين الكالسيوم كميّاً استوجب ذلك ترشيح حمضات الكالسيوم وغسلها بماء مقطر ومن ثم إضافتها لحمض الكبريت الساخن ٢٠% وأخيراً المعايرة بمحلول برمغنات بوتاسيوم ٠.١ ن والحساب على أساس:

$$١ \text{ مل محلول برمغنات بوتاسيوم } ٠.١ \text{ نظامي} = ٢.٠٠٤ \text{ مغ كالسيوم}$$

مثال : بترميد عينة وزنها ٥.١٣٠٣ غرام ، ومن ثم إذابة منتج الترميد كما هو موصوف أعلاه والمعالجة بحمض الحماض ، أذبيت الرواسب المرشحة بالحامض ولزمها للمعايرة ١.٨ مل برمغنات بوتاسيوم ٠.١ نظامي ، فما هي النسبة المئوية لمحتوى الكالسيوم في العينة ؟

الحساب :

$$\text{محتوى الكالسيوم} = (١.٨ \times ٢.٠٠٤ / ٥١٣٠.٣) \times ١٠٠ = ٠.٠٧\%$$

ملاحظة : قد تتداخل قساوة الماء وتلعب دوراً في انحراف القيمة الحقيقية لمحتوى العينات من شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم ، لذا فإننا نجد أن من المهم التذكير بأن نتائج الاختبارات المطبقة على القطن الخام دلت على أن المحتوى يكون عادةً :

$$\text{كالسيوم} : ٠.٠٤٣ - ٠.١٥\%$$

$$\text{مغنيزيوم} : ٠.٠٤٦ - ٠.١١\%$$

٤- **تعيين الحديد والنحاس في الألياف** : يؤدي وجود بعض الشوارد في القطن الخام وبخاصة شوارد الحديد والنحاس لتخريب عمليات التبييض ، بسبب دورها كوسيط سام في تسريع تفكك الماء الأكسجيني " وهو ما يطلق عليه اسم التفسير الواسطي " وبالتالي تخريب القطن ، لذا فإنه كثيراً ما يكون من الضرورة بمكان تحديد محتوى القطن منهما أولاً للعمل على إزالتها أو إبطال مفعولهما قبل المباشرة بعمليات القصر .

٤-١- تعيين الكمي للحديد :

أ - اختبار تيوسيانات البوتاسيوم :

الكواشف :

محاليل اختبار تيوسيانات البوتاسيوم			
حمض الأزوت العياري ٥ أو ١٠%	بيكبريتات البوتاسيوم العياري ١٠ غ تيوسيانات في ٩٠ مل ماء	محلول تيوسيانات ١٠% وزناً	ماء أكسجيني ٣٥% وزناً

نأخذ عينة صغيرة الوزن " ٠.٥ - ١ غرام " من الخامة ونضعها في زجاجة ساعة ، ونضيف لها ١ - ٢ قطرة من حمض الأزوت ٥% ، ونتركها مدة ٢ - ٣ دقائق لتتحول أكاسيد الحديد لشوارد حديد يمكننا أن نضيف لها محلول التيوسيانات ١٠% .

إن لم يظهر أي تلون في المحلول بعد إضافة التيوسيانات كان ذلك دلالة وجود الحديد بتراكيز ضعيفة ، واللون الأحمر لتراكيز عالية .

في حال حدوث أخطاء أو كانت العينة مصبوغة نلجأ للترميد أولاً في بوتقة على مصباح بنزن أو في فرن مناسب ، لنذيب منتجات الترميد بحمض الأزوت ١٠% بعد تبريدها ، فإن لم تذوب بحمض الأزوت فإننا نضيف ما يقارب ١ غرام بيكبريتات البوتاسيوم في مرحلة التبريد ونعيد عملية تسخين البوتقة حتى الدرجة الحمراء ، ومن ثم وبعد تبريد منتج الترميد يضاف لـ ١٠ - ١٥ مل من الماء المقطر حتى تمام الانحلال ، نعود ونسخن مع إضافة قطرة واحدة من الماء الأكسجيني ٣٥% ، وقطرة من تيوسيانات البوتاسيوم ، فإن ظهر لون وردي أو أحمر كان ذلك دلالة وجود شوارد الحديد.

ب- اختبار فروسيانيد البوتاسيوم :

نأخذ عينة من الألياف في زجاجة ساعة ، ونضيف لها بعضاً من حمض كلور الماء ١٠% ، نتبعها ببعض من محلول فروسيانيد البوتاسيوم ١% المُحَضَّر طازجاً ، فإن ظهر تلون بالأزرق الغامق كان ذلك دلالة وجود شوارد الحديد.

٢-٤- التعيين الكمي للنحاس :

يجب أن يتم الكشف عن النحاس في عينة مُرْمِدة ، لأن تفاعلات شاردة النحاس ليست بتلك الحساسية التي تتمتع بها شوارد الحديد ، وبخاصة عندما تكون كميات النحاس صغيرة جداً ولا تحتمل الأخطاء.

١-٢-٤- اختبار رباعي أمين النحاس :

نضيف لمنتج الترميد ٥ - ٤ قطرات حمض أزوت ١٠% أو حمض كلور الماء أو بالصهر مع بيكبريتات البوتاسيوم كما ورد في اختبار الحديد .

نضيف محلول النشادر الممدد (١ ماء / ١ ماءات أمونيوم مركزة) حتى يصير المحلول قلوياً ، ظهور اللون الأزرق يدل على النحاس .

٢-٢-٤- اختبار كربامات النحاس :

الكواشف اللازمة :

الكواشف اللازمة لاختبار كربامات النحاس " كربامات المعدن $MO-CO-NH_2$ "				
ماءات الأمونيوم ٣٥% ١ ماء / ١ ماءات النشادر العيارية	محلول ثنائي ايتيل تيوكربامات الصوديوم ٠.١% العياري	بيكبريتات البوتاسيوم العياري	محلول الليمون ١٠% عياري	حمض كلور الماء ٢٠% ٨٠٠ غ حمض كلور الماء ٢٥% في ٢٠٠ مل ماء

نذيب منتج الترميد كما هو الحال في تجربة الحديد ، ثم نعدل بمحلول ماءات النشادر ونضبط درجة الحموضة عند $pH:6$ بإضافة حمض الليمون ١٠% وباستخدام ٥ قطرات لكل ميلي ليتر من محلول الاختبار ، ثم نضيف محلول ماءات الأمونيوم الممدد (١ : ١) حتى يصير الوسط قلوياً من جديد ، نتبعها بإضافة قطرة من ايتيل ثنائي كربامات الصوديوم ٠.١% ، فإن ظهر لون أصفر كان ذلك دلالة وجود شوارد النحاس .

سادساً : اختبار وتعيين مواد التنشئة

يمكننا باختبارات بسيطة وسريعة معرفة ما إذا كانت هناك بقايا مواد تنشئة على القطن المعالج أو المبييض بالمقارنة مع القطن الخام .

وأكثر مواد التنشئة انتشاراً : النشاء *Starch* ، بولي فينيل أسيتات *Polyvinyl acetate* ، بولي فينيل الغول *Polyvinyl alcohol* ، كربوكسي ميثيل سيليلوز *CMC* ، لذا فإننا سنعرض سريعاً للكشف عن كل منهم على حدا :

١- **الكشف عن النشاء** : تعالج العينة مع قطرة من يود البوتاسيوم ١٠٠% ، فيظهر لون البقعة أزرقاً مائل للسواد على المنتجات الخام ، ويميل لونه للأزرق الفاتح / أخضر عند المعالجة لإزالة التنشئة.

٢- الكشف عن البولي فينيل أسيتات *PVAc* : تعطي العينة عند معالجتها بمحلول اليود لوناً بنياً محمراً غامقاً ، تزداد شدته بتطبيق عملية غسل ساخن.

٣- الكشف عن البولي فينيل الغول *PVAI* : تعطي العينة عند معالجتها بمحلول اليود لوناً أزرقاً فاتحاً / أخضر إلى أزرق داكن لا يلبث أن يعود للفتح المخضر إذا ما تمت عملية إزالة تنشية وتبييض ، وعند المعالجة بمحلول اليود / بوراكس " يحضر بإضافة ٠.٥ مل حمض كلور ماء مركز مع ٠.٥ غرام بوراكس لمحلول يود البوتاسيوم / يود " سيظهر لوناً كامداً عندما يكون هناك نشاء أو بولي فينيل الغول أو مزيج منهما ، وفي هذه الحالة تساعدنا الطريقة التالية : نعالج العينة بماء حار عند الدرجة ٧٠م ، ثم يطبق الاختبار على الخلاصة المائية بمحلول اليود / بوراكس ، فإن تلون المحلول أو الرواسب باللون الأزرق كان ذلك دلالة وجود بولي فينيل الغول ، ومن ثم تعالج العينة من جديد بغليها مع حمض كلور الماء الممدد " لإزالة النشاء كاملاً " ونعيد عملية التبقيع باليود / بوراكس ، فإن ظهرت بقعاً زرقاء كان ذلك دلالة وجود بولي فينيل الغول .

٤- الكشف عن الكربوكسي ميتيل سيليلوز *CMC* : يمكن للكربوكسي ميتيل سيليلوز أن يعطي اختباراً إيجابياً مع ٧،٢- ثنائي هيدروكسي النفتالين ، وتكمن الصعوبة في عملية الاستخلاص ، والطريقة الأقل إيجابية تقوم على التبقيع بأزرق الميتيلين وعلى الشكل التالي :

نحضر محلول الاختبار الحاوي ٠.٥ غرام أزرق الميتيلين *2B100* في ٤ مل ماء مع ١ مل حمض خل ثلجي ونمدد حتى ١٠٠ مل بالميتانول ، نرشح قبل الاستخدام ثم نغمر العينة في المحلول لمدة ٢٠ ثانية بدرجة حرارة الغرفة ، نشطف بـ ٥٠٠ مل ماء مقطر لمدة ٣٠ ثانية ونجفف بين ورقتي ترشيح ، ونعيد التجربة باستخدام التولوين كمذيب استخلاص . تدل البقع الزرقاء البنفسجية على العينة الأولى إلى وجود كربوكسي ميتيل سيليلوز أو مواد تنشية من النمط الاكريليكي " بولي أكريلات " الذي ينحل في التولوين .

الاختبار الكمي لتعيين مجموع المواد النشوية

يعتمد مبدأ الاختبار على عمليات استخلاص متعاقبة :

- المواصفات البريطانية ، الكتاب ١١ : مذيب ثم أنزيم .
 - اختبارات الجمعية الأمريكية ، الطريقة ٩٧ : الماء ، أنزيم مع مذيب .
 - المواصفات الألمانية *DIN 54285* : مذيب ، الماء مع الأنزيم .
والطريقة الناجعة لإزالة المواد النشوية هي :
١. ماء : ٢٠ دقيقة عند درجة حرارة ٦٠ مئوية بنسبة حمام ٤٠/١
 ٢. مذيبات : ثلاث ساعات على جهاز سوكسوليه للاستخلاص بإيتزر الكلوروفورم أو إيتزر البترول عند درجة حرارة ٦٠ - ٨٠ مئوية.
 ٣. الأنزيم : ٥ غ/ أنزيم لمدة ٣٠ دقيقة عند درجة حرارة ٦٥ مئوية بنسبة حمام ٤٠/١ .

الاختبار الكمي لتحديد محتوى المواد الدسمة والشموع

تذوب المواد الدسمة والشموع في المذيبات العضوية ، ويتم استخلاصها بجهاز سوكسوليه الذي يمكننا من القياس الكمي لها ، ويتم تطبيق الاختبار على الشكل :

يُهيئ جهاز سوكسوليه ويوضع في أسفله دورق كروي وزنه س غرام ، نأخذ عينة بوزن ١٠ غرام تقريباً ونجففها حتى ثبات الوزن عند الدرجة ١٠٠م وليكن وزنها الجاف ع غرام ، ندخل العينة إلى الجهاز وتعالج مع المذيب مدة ثلاث ساعات " الكلوروفورم للسيليلوز ، وإيتزر البترول لمزائج البولي استر " ، وأخيراً يُخَر المذيب ويعاد وزن الدورق من جديد وليكن ص غرام فيكون :

النسبة المئوية للدسم والشموع = [(س - ص) / ع] × ١٠٠%

وقد ورد شرح مختلف هذه الطرق في تجارب النظام ٩٧ للجمعية الأمريكية *AATCC* والنظام الألماني *DIN 54278*.

حساب نسبة أكسيد الصوديوم / أكسيد السيليسيوم : Na_2O / SiO_2

للوصول لأفضل نتائج تبييض ، يجب أن تكون نسبة أكسيد الصوديوم / أكسيد السيليسيوم ١ : ١.٣ و ١ : ١.٦ مقدرةً بـ غ/ل ، وكما نرى فإن الرقم المضروب بأكسيدي الصوديوم والسيليسيوم يحوي كسوراً لسيليكات الصوديوم والصود الكاوي المستخدمين ، فالصود الكاوي يحوي ٧٧% وزناً أكسيد صوديوم وصفر مئوي أكسيد سيليسيوم.

مثال : ما هي نسبة أكسيد الصوديوم : أكسيد السيليسيوم في باد تبييض يحوي ٢٥ غ/ل سيليكات صوديوم ٧٩ درجة تواديل Tw و ٥ غ/ل صود كاوي ؟
الحساب : يمكننا إدراج المعطيات وفق الجدول التالي :

طريقة حساب نسبة أكسيد الصوديوم / أكسيد الصوديوم : Na_2O / SiO_2			
أكسيد السيليسيوم	أكسيد الصوديوم	غ/ل	I
$٧.٢ = ٠.٢٩ \times ٠.٢٥$	$٢.٢ = ٠.٠٨٨ \times ٢٥$	٢٥	سيليكات الصوديوم ٧٩ ° تواديل
$٠ = ٠ \times ٥$	$٣.٩ = ٠.٧٧ \times ٥$	٥	صود كاوي
٧.٢	٦.١	٣٠	المجموع
١.٢	١		النسبة

تعيين الوزن النوعي بمقياس كثافة السائل النسبية

تجري عملية قياس الوزن النوعي وبسرعة بالا اعتماد على مقياس كثافة السوائل ، ولا تعطي هذه الطريقة الكثافة قيمتها الحقيقية لاحتواء معظم السوائل على بعض الشوائب التي يمكنها التسبب بانحراف القيمة الحقيقية ، فوسائل التحرير " المرسزة " يحوي وإلى جانب ماءات الصوديوم بعضاً من الكربونات ، بقايا تنشئية ، بعض الألياف ، مواد بكتينية ، وبعض منتجات حلمة المواد المساعدة المحمولة على النسيج ، لذا فإن الوزن النوعي المقروء على الجهاز لا يمثل تركيز ماءات الصوديوم فقط ، إنما يمثل كامل محتويات الحوض .
وعلى الانتباه لدرجة الحرارة أثناء القراءة ، إذ أن جداول الوزن النوعي وضعت بشروط حرارة ١٥ م .
وفي حين أن بعض أجهزة قياس السوائل دُرِجَت لتعطي الوزن النوعي مباشرةً ، فإن بعضها الآخر دُرِجَ على أساس درجة البوميه Be أو درجة التواديل Tw .
تحويل وحدات أجهزة قياس كثافة السوائل :
تستخدم الصيغ التالية لتحويل الوزن النوعي SG لدرجات البوميه أو العكس .

$$\text{الوزن النوعي } SG = (Be - 144.38) / 144.38 \text{ أو درجة البوميه } = SG / (1 - SG) \times 144.38$$

علماً بأن هذه القيم وضعت على أساس درجة الحرارة ١٥ مئوية .
مثال ١ : ما هو الوزن النوعي لمحلل الصود الكاوي ٣٢.٦ بوميه عند الدرجة ١٥ مئوية ؟
الحساب : $SG = (32.6 - 144.38) / 144.38 = 1.29$
بينما تحول الصيغة التالية الوزن النوعي لدرجة التواديل Tw :

$$\text{درجة التواديل } Tw = (\text{الوزن النوعي } SG - 1) \times 200 \text{ أو الوزن النوعي } SG = 1000 / (5 \times Tw)$$

مثال ٢ : ما هو الوزن النوعي لمحلل الصود الكاوي ١٠٠ درجة تواديل ؟
الحساب : $SG = 1 + [1000 / (5 \times 100)] = 1.5$