

# مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 45 . العدد 11

1444 هـ - 2023 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

رئيس هيئة التحرير	أ. د. محمود حديد
رئيس التحرير	أ. د. درغام سلوم

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث

بشرى مصطفى

عضو هيئة التحرير	د. محمد هلال
عضو هيئة التحرير	د. فهد شريباتي
عضو هيئة التحرير	د. معن سلامة
عضو هيئة التحرير	د. جمال العلي
عضو هيئة التحرير	د. عباد كاسوحة
عضو هيئة التحرير	د. محمود عامر
عضو هيئة التحرير	د. أحمد الحسن
عضو هيئة التحرير	د. سونيا عطية
عضو هيئة التحرير	د. ريم ديب
عضو هيئة التحرير	د. حسن مشرقي
عضو هيئة التحرير	د. هيثم حسن
عضو هيئة التحرير	د. نزار عبشي

تهدف المجلة إلى نشر البحوث العلمية الأصيلة، ويمكن للراغبين في طلبها

الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة البعث

سورية . حمص . جامعة البعث . الإدارة المركزية . ص . ب (77)

. هاتف / فاكس : ++ 963 31 2138071

. موقع الإنترنت : [www.albaath-univ.edu.sy](http://www.albaath-univ.edu.sy)

. البريد الإلكتروني : [magazine@ albaath-univ.edu.sy](mailto:magazine@albaath-univ.edu.sy)

**ISSN: 1022-467X**

## شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

- 2 نسخة ورقية من البحث بدون اسم الباحث / الكلية / الجامعة) + CD / word من البحث منسق حسب شروط المجلة.
  - طابع بحث علمي + طابع نقابة معلمين.
  - إذا كان الباحث طالب دراسات عليا:  
يجب إرفاق قرار تسجيل الدكتوراه / ماجستير + كتاب من الدكتور المشرف بموافقة على النشر في المجلة.
  - إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية:  
يجب إرفاق قرار المجلس المختص بإنجاز البحث أو قرار قسم بالموافقة على اعتماده حسب الحال.
  - إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية من خارج جامعة البعث :  
يجب إحضار كتاب من عمادة كليته تثبت أنه عضو بالهيئة التدريسية و على رأس عمله حتى تاريخه.
  - إذا كان الباحث عضواً في الهيئة الفنية :  
يجب إرفاق كتاب يحدد فيه مكان و زمان إجراء البحث ، وما يثبت صفته وأنه على رأس عمله.
  - يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (العلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية):  
عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي ( كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
- 1- مقدمة
  - 2- هدف البحث
  - 3- مواد وطرق البحث
  - 4- النتائج ومناقشتها .
  - 5- الاستنتاجات والتوصيات .
  - 6- المراجع.

- يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات ( الآداب - الاقتصاد - التربية - الحقوق - السياحة - التربية الموسيقية وجميع العلوم الإنسانية):
- عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي ( كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
- 1. مقدمة.
- 2. مشكلة البحث وأهميته والجديد فيه.
- 3. أهداف البحث و أسئلته.
- 4. فرضيات البحث و حدوده.
- 5. مصطلحات البحث و تعريفاته الإجرائية.
- 6. الإطار النظري و الدراسات السابقة.
- 7. منهج البحث و إجراءاته.
- 8. عرض البحث و المناقشة والتحليل
- 9. نتائج البحث.
- 10. مقترحات البحث إن وجدت.
- 11. قائمة المصادر والمراجع.
- 7- يجب اعتماد الإعدادات الآتية أثناء طباعة البحث على الكمبيوتر:
  - أ- قياس الورق 25×17.5 B5.
  - ب- هوامش الصفحة: أعلى 2.54- أسفل 2.54 - يمين 2.5- يسار 2.5 سم
  - ت- رأس الصفحة 1.6 / تذييل الصفحة 1.8
  - ث- نوع الخط وقياسه: العنوان . Monotype Koufi قياس 20
- . كتابة النص Simplified Arabic قياس 13 عادي . العناوين الفرعية Simplified Arabic قياس 13 عريض.
- ج . يجب مراعاة أن يكون قياس الصور والجداول المدرجة في البحث لا يتعدى 12سم.
- 8- في حال عدم إجراء البحث وفقاً لما ورد أعلاه من إشارات فإن البحث سيهمل ولا يرد البحث إلى صاحبه.
- 9- تقديم أي بحث للنشر في المجلة يدل ضمناً على عدم نشره في أي مكان آخر، وفي حال قبول البحث للنشر في مجلة جامعة البعث يجب عدم نشره في أي مجلة أخرى.
- 10- الناشر غير مسؤول عن محتوى ما ينشر من مادة الموضوعات التي تنشر في المجلة

11- تكتب المراجع ضمن النص على الشكل التالي: [1] ثم رقم الصفحة ويفضل استخدام التهميش الإلكتروني المعمول به في نظام وورد WORD حيث يشير الرقم إلى رقم المرجع الوارد في قائمة المراجع.

تكتب جميع المراجع باللغة الانكليزية (الأحرف الرومانية) وفق التالي:

آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

الكنية بالأحرف الكبيرة . الحرف الأول من الاسم تتبعه فاصلة . سنة النشر . وتتبعها معترضة ( - ) عنوان الكتاب ويوضع تحته خط وتتبعه نقطة . دار النشر وتتبعها فاصلة . الطبعة ( ثانية . ثالثة ) . بلد النشر وتتبعها فاصلة . عدد صفحات الكتاب وتتبعها نقطة . وفيما يلي مثال على ذلك:

-MAVRODEANUS, R1986- Flame Spectroscopy. Willy, New York, 373p.

ب . إذا كان المرجع بحثاً منشوراً في مجلة باللغة الأجنبية:

. بعد الكنية والاسم وسنة النشر يضاف عنوان البحث وتتبعه فاصلة، اسم المجلد ويوضع تحته خط وتتبعه فاصلة . المجلد والعدد ( كتابة مختزلة ) وبعدها فاصلة . أرقام الصفحات الخاصة بالبحث ضمن المجلة . مثال على ذلك:

BUSSE,E 1980 Organic Brain Diseases Clinical Psychiatry News , Vol. 4. 20 – 60

ج . إذا كان المرجع أو البحث منشوراً باللغة العربية فيجب تحويله إلى اللغة الإنكليزية و التقيد

بالبنود ( أ و ب ) ويكتب في نهاية المراجع العربية: ( المراجع In Arabic )

## رسوم النشر في مجلة جامعة البعث

1. دفع رسم نشر (40000) ل.س أربعون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.
2. دفع رسم نشر (100000) ل.س مئة الف ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .
3. دفع رسم نشر (200) مئتا دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .
4. دفع مبلغ (6000) ل.س ستة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.

## المحتوى

الصفحة	اسم الباحث	اسم البحث
28-11	ونام عقاد د. ابراهيم أسعد اسماعيل د. عدنان كودلاً	اصطناع مركب كروميت النيكل بطريقة الاصطناع الصلب ودراسة بنيته
48-29	حمزه محمد د. وعد صافتي	المحاكاة العددية لانتشار الأمواج الزلزالية في الأوساط المتجانسة
70-49	عبد القادر دياب د. بشير الياس د. علا مصطفى	تحديد الأوندانسيترن هيدروكلورايد في المستحضرات الصيدلانية باستخدام المسرى المحضر من معجونة الكربون المعدلة كيميائياً بمعقد الزوج الأيوني
92-71	علي ابراهيم د. ندى سلمان د. سامر غدير	دراسة تحديد المصدر للرمال في موقع الرميلة شمال غرب القريتين



110-93	ورد ابراهيم فرج	توسيع حل جملة معادلات خطية ضبابية إلى حل جملة خطية ضبابية عقدية
140-111	محمد زعرور د. حسن وسوف د. عبد الإله الشيخ حمود	دراسة خصائص زيوت التزليق المحلية وتحسين هذه الخصائص باستخدام بعض الإضافات



## اصطناع مركب كروميت النيكل بطريقة الاصطناع الصلب ودراسة بنيته

ونام عبدالقادر عقاد (1) - ابراهيم أسعد اسماعيل (2) - عدنان كودلاً (3)

### ملخص البحث:

نظراً للأهمية الكبيرة لمركب كروميت النيكل في الصناعات التكنولوجية الحديثة والحساسات الغازية وغيرها من الاستخدامات ، قمنا في هذا البحث بتقديم طريقة مبسطة وعالية الفعالية وهي طريقة الاصطناع الصلب من أجل دراسة وتحضير كروميت النيكل انطلاقاً من أكاسيده الأولية ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و  $\text{NiO}$ ) بنسبة (1:1) فحصلنا على بلورات خضراء داكنة اللون. تم ترميد العينات المحضرة لمدة 6h عند درجات حرارة مختلفة وذلك لدراسة تأثير درجة الحرارة على المركب المدروس. حيث تبين أنه يأخذ بنية مكعبية وذلك عند درجة اصطناع ( $1000^\circ\text{C}$ ) ولكن سرعان ما تتحول البنية من مكعبية إلى رباعية وذلك عند الاستمرار برفع درجة الحرارة حتى ( $1100^\circ\text{C}$ ) وهذا ما تم تأكيده وفقاً لمخططات الأشعة السينية. وأخيراً تم حساب ثوابت الشبكة البلورية والحجم البلوري في كل من البنيتين السابقتين.

كلمات مفتاحية: كروميت النيكل ، الاصطناع الصلب، ثابت الشبكة البلورية، الأشعة السينية.

- (1) طالبة دكتوراه في الكيمياء اللاعضوية جامعة البعث
- (2) أستاذ دكتور في الكيمياء اللاعضوية - جامعة البعث
- (3) أستاذ دكتور في الكيمياء الكوانتية - جامعة البعث

# Synthesis of Nickel Chromite by Solid State Method and study of its Structure

Weaam Abdulkader Akkad<sup>(1)</sup> Ibrahim Ismaeel<sup>(2)</sup> Adnan Kodlaa<sup>(3)</sup>

## Abstract:

Due to the importance of the nickel chromite compound in modern technological industries, gas sensors and other uses, in this research we presented a simple and highly effective method, which is the method of solid synthesis, in order to study and prepare nickel chromite from its primary oxides NiO , Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1:1 so we got dark green crystals. The prepared samples were incinerated for 6h at different temperatures in order to study the effect of temperature on the studied compound. Where it was found that it takes a cubic structure at 1000°C, but soon the structure turns from cubic to tetragonal when the temperature continues to be raised up to 1100°C, and this was confirmed according to X-ray charts. Finally, the crystal lattice constants and crystal size were measured for each of them.

**Key words:** Nickel Chromite, solid state, lattice constant, X-ray,

---

(1) PH.D. degree student in Al-baath Univ.

(2) Prof. Dr. in Inorganic Chemistry - Faculty of Science at Al-Baath University

(3) Prof. Dr. in Quantum Chemistry- Faculty of Science at Al-Baath University.

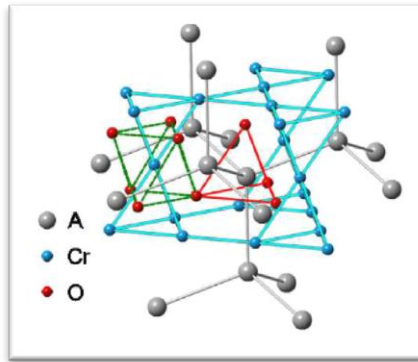
## 1 - مقدمة:

لقد حظت مركبات الكروم  $ACr_2O_4$  حيث  $(A=Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+})$  باهتمام عالي نظراً لخصائصها المغناطيسية وتطبيقاتها العملية، وعلى وجه الخصوص تم استخدام كروميت النيكل  $NiCr_2O_4$  كحفاز في تفاعل نزع الهيدروجين من البروبان وفي الحساسات الغازية<sup>[1]</sup>.

وتتنتمي هذه المركبات لمجموعة السباينل Spinel التي تملك الصيغة  $AB_2O_4$  وهي تأخذ غالباً بنية بلورية مكعبية، إذ تمثل  $A$  و  $B$  كاتيونات ثنائية وثلاثية التكافؤ تشغل مواقع رباعية وثمانية الوجوه ضمن البلورة حسب نوع السباينل بحيث تكون الطاقة الحرة للشبكة البلورية في نهايتها الصغرى، وتحتوي وحدة خلية السباينل على 56 أيون منها 32 أيون أكسجين و 8 كاتيونات ثنائية التكافؤ و 16 كاتيون ثلاثي التكافؤ<sup>[2] [3]</sup>.  
يتم تصنيف السباينل بحسب ترتيب الذرات المعدنية فيه إلى<sup>[4]</sup>:

### 1. سباينل طبيعي : Normal Spinel : $(A^{II})_{tetra} (B^{III})_{octa} O_4$

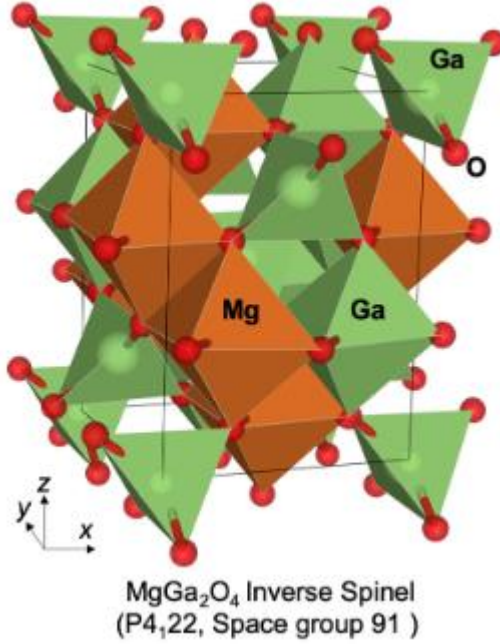
وفيها تتوضع ذرات العناصر ثنائية التكافؤ في مراكز رباعيات الوجوه بينما تشغل الذرات ثلاثية التكافؤ فجوات ثمانية الوجوه كما في الشكل الآتي:



الشكل (1): البنية البلورية لمركب  $ACr_2O_4$  سباينل طبيعي<sup>[5]</sup>.

## 2. سباينل مقلوب $(B^{III})_{tetra}(A^{II}B^{III})_{octa}O_4$ Inverse Spinel

حيث تشغل كل أيونات A موقع ثماني وجوه، وتتنوع أيونات B بالتساوي بين موقعي ثماني الوجوه ورباعي الوجوه.



الشكل (2): البنية البلورية لمركب سباينل معكوس [6].

بالإضافة إلى ذلك هناك حالات وسطية حيث تتوزع الأيونات الموجبة بين موقعي رباعي

الوجوه وثمانى الوجوه وفق الصيغة الآتية:  $(A_{1-x}B_x)_{tetra} [A_{x/2}B_{1-x/2}]_2 octa O_4$  حيث x درجة الانعكاس أو الانقلاب وتأخذ قيم بين (0) سباينل طبيعي و(1) سباينل مقلوب و (2/3) وفيها تتوزع الأيونات الموجبة بشكل عشوائي ويعود ذلك إلى البنية الإلكترونية للأيونات الموجبة كما هو موضح في الجدول الآتي:

الجدول (1): تأثير البنية الإلكترونية للمعادن على البنية البلورية للسباينيل.

Structure	A <sup>II</sup>	B <sup>III</sup>
Spinel Structure	معادن غير انتقالي أو معادن انتقالي بنيته الإلكترونية $d^0, d^5, d^{10}$	معادن غير انتقالي
Spinel Structure	معادن غير انتقالي أو معادن انتقالي بنيته الإلكترونية $d^0, d^5, d^{10}$	معادن انتقالي بنيته الإلكترونية $d^1, d^2, d^3, d^4, d^6, d^7, d^8, d^9$
Inverse Spinel	معادن انتقالي بنيته الإلكترونية $d^1, d^2, d^3, d^4, d^6, d^7, d^8, d^9$	معادن غير انتقالي أو معادن انتقالي بنيته الإلكترونية $d^0, d^5, d^{10}$

إن أغلب مركبات الكروم ذات خصائص فرومغناطيسية عند درجات حرارة منخفضة منها  $CoCr_2O_4$  عند درجات أقل من (26K) [1].

كلا المركبين  $MnCr_2O_4$  و  $CoCr_2O_4$  لهما بنية مكعبية ومجموعة تناظر  $Fd\bar{3}m$  ولم يتم الإبلاغ عن أية انتقالات طورية بنيوية لهذه المركبات [1].

بينما في المركبات التالية  $FeCr_2O_4$  ،  $NiCr_2O_4$  ،  $CuCr_2O_4$  يحدث تحول من البنية المكعبية إلى الرباعية نتيجة لتشوهات جان-تيلر على الكاتيون  $A^{2+}$  عند الدرجات  $(T_{JT}= 140, 310, 845K)$  على التوالي [1].

تم ملاحظة أنه في بنية الكرومات ذات النمط السباينيل يكون التشوه في البنية الرباعية بالنسبة للكاتيون  $A^{2+}$  لكل من  $Fe^{2+}(3d^6)$  والنحاس  $Cu^{2+}(3d^9)$  يكون مستقرًا عندما تكون  $(\frac{c}{a} < 1)$  وبالنسبة للنيكل  $Ni^{2+}(3d^8)$  عندما تكون  $(\frac{c}{a} > 1)$  [1].

كما إن المركب  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  يظهر تحول طوري آخر إلى البنية المعينية عند الدرجة ( $T_C = 74\text{K}$ ) ذات مجموعة التناظر Fddd حيث يتوافق هذا التحول مع الخصائص الفرومغناطيسية، أما عند درجة أدنى من  $T=31\text{K}$  تظهر خصائص فرومغناطيسية عكوسة<sup>[1]</sup>.

من الجدير بالذكر أن تأثير جان - تيلر لا يلاحظ في بنية السباينل المعكوسة، كمثال  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  لأن جميع أيونات  $\text{Ni}^{2+}$  مرتبة في ثمانية وجوه<sup>[1]</sup>.

وفقاً لنظرية المجال البلوري فإن هذا النوع من التشويه لالكترونات  $d^8$  يحدث فقط عند رباعي الوجوه<sup>[1]</sup>.

## 2- هدف البحث:

إن الهدف الأساسي من هذا البحث هو اصطناع مركب كروميت النيكل بطريقة الاصطناع الصلب وتحديد أبعاد الشبكة البلورية له وسنحاول أيضاً أن نبين إذا كان للمركب المصنع أية تحولات بنيوية نتيجة تغيير درجة الحرارة المطبقة عليه.

## 3- المواد المستخدمة في البحث:

أكسيد النيكل الثنائي (NiO – Qualikems 70%)

أكسيد الكروم الثلاثي (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – General purpose reagent)

أستون نقي (eurolab above 99.8%)

ماء مقطر

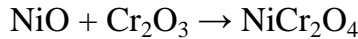


#### 4- الطريقة المتبعة:

تم اتباع الطريقة الصلبة (Solid-State) والتي تعتمد على استخدام الأكاسيد أو النترات أو الكربونات كمواد أولية في الاصطناع. وتتميز هذه الطريقة بكونها تمكننا من الحصول على مركبات متبلورة عالية النقاوة للمركب المحضر نظراً للانطلاق من مركبات أولية لا تحوي شوائب من مواد مختلفة في الاصطناع بالإضافة إلى أن البلورات الناتجة تكون كبيرة الحجم نسبياً بالمقارنة مع البلورات الناتجة لنفس المركب والمحضر بطرائق أخرى كطريقة Sol-Gel وطريقة الترسيب المشترك.

#### 5- تحضير العينات وطريقة الاصطناع:

تم استخدام الأكاسيد المذكورة كمواد أولية للاصطناع وتم اعتماد النسبة المولية للتفاعل 1:1 حسب التفاعل الآتي:



أُخذت عينات بتراكيز (0.01 mol) من المواد الأولية المذكورة ووزنت على ميزان بدقة (0.0001gr) ثم سحقته باستخدام هاون من العقيق ومُزجت المواد باستخدام مذيبات طيارة كالأستون لثلاث مرات متتالية وذلك للمساعدة على الخلط وتحقيق التجانس بأبسط درجة ممكنة.

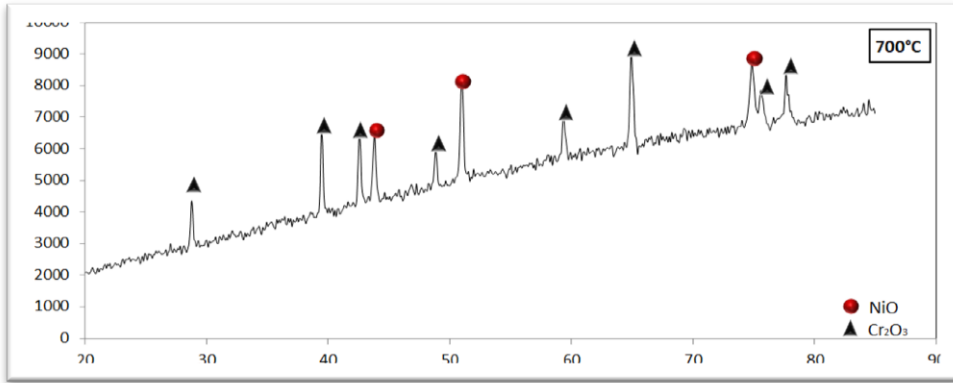
تم تجفيف العينات في مجففة كهربائية من النوع (memmert) لمدة ست ساعات ، تم سحقته مرة أخرى للتأكد من تمام التجانس ومن ثم وُضعت في بوتقات خزفية متحملة للحرارة ضمن فرن كهربائي من النوع (CARBOLITE CWF 1200).

أُخذت نماذج من العينات المصنعة عند الدرجات (700,800,900,1000,1100°C) وسحبت مخططات انعراج الأشعة السينية لكل من المواد الأولية والمركبات المحضرة

حيث لم يلاحظ أية قمم تعود لتشكل كروميت النيكل عند الدرجة (700°C). وعند رفع درجة الحرارة حتى (800°C) بدأت تظهر قمم تشير إلى تشكل مركب كروميت النيكل.

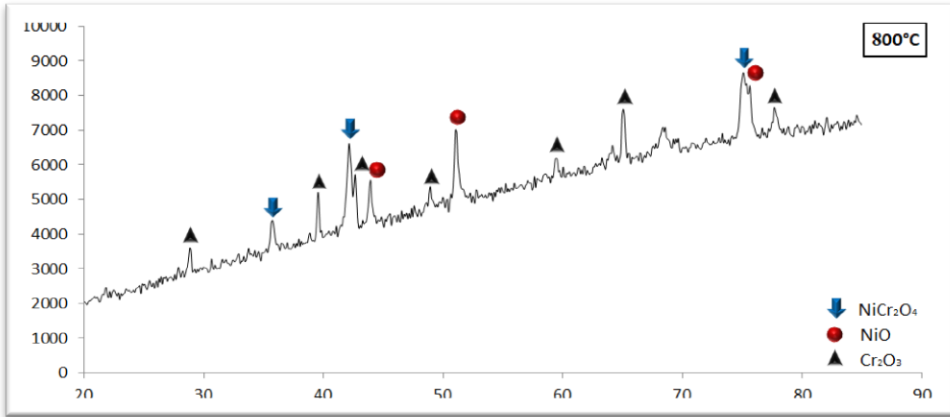
#### 6- الحسابات والنتائج:

تم سحب مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات الناتجة بواسطة جهاز الانعراج (Diffraction -PW-1840) العامل على مهبط من الكوبالت (CoK $\alpha$ ) بطول موجة ( $\lambda=1.78897 \text{ \AA}$ ) حيث حصلنا على المخططات المعروضة في الأشكال الآتية



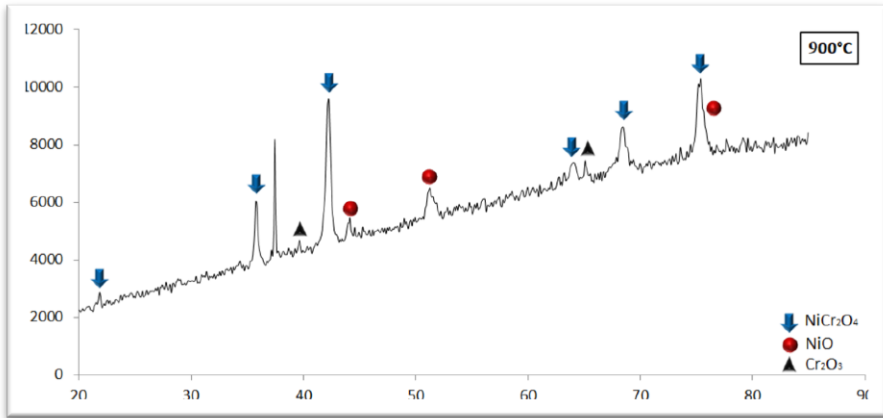
الشكل (3): مخطط انعراج الأشعة السينية لمزيج من أكسيدي النيكل الثنائي والكروم الثلاثي عند الدرجة 700°C.

نجد أن جميع القمم تعود للأكاسيد الأولية، لذا قمنا برفع درجة الحرارة حتى (800°C) فظهرت القمم على النحو الآتي:



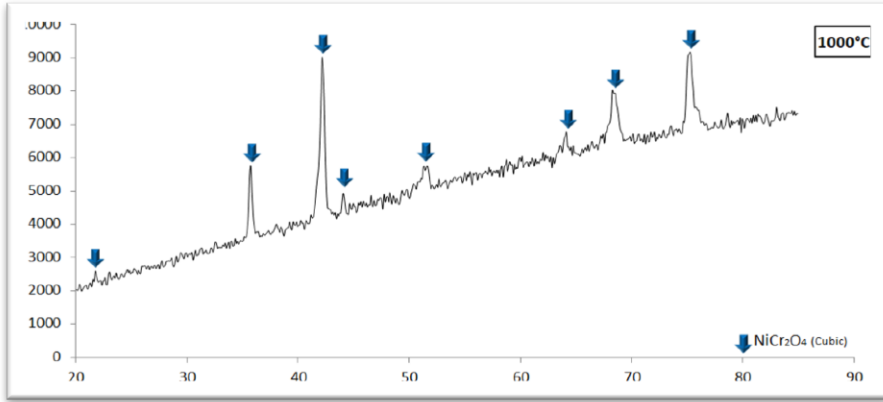
الشكل (4): مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  المحضر عند الدرجة  $(800^\circ\text{C})$ .

نلاحظ تناقص شدة القمم العائدة للأكاسيد الأولية مع بداية ظهور قمم جديدة بشدات منخفضة تعود لمركب كروميت النيكل. وباستمرار رفع درجة الحرارة حتى  $900^\circ\text{C}$  نلاحظ استمرار انخفاض شدة قمم الأكاسيد الأولية وزيادة شدة القمم العائدة للمركب المدروس.



الشكل (5): مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  المحضر عند الدرجة  $(900^\circ\text{C})$ .

في طيف XRD العائد للمركب المحضر عند الدرجة (1000°C) نلاحظ اختفاء جميع القمم العائدة للأوكاسيد الأولية وظهور قمم جديدة تعود لمركب كروميت النيكل مع زيادة حدتها وهذا ما يظهر بشكل واضح في الشكل (6).



الشكل(6): مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب  $NiCr_2O_4$  المحضر عند الدرجة (1000°C).

تم حساب قيم زوايا الانعراج لمركب كروميت النيكل والمسافة ما بين المستويات البلورية وقرائن ميلر وعرضت القيم في الجدول(2).

الجدول (2): قيم زوايا انعراج الأشعة السينية لمركب  $NiCr_2O_4$  المحضر عند الدرجة (1000°C).

2θ (°)	θ (°)	I/I <sub>o</sub> (%)	d (Å)	$\frac{1}{d^2}$	hkl
21.5	10.75	5.3	4.79554	0.04348	
35.5	17.75	44.2	2.93404	0.1161	220
41.9	20.95	100	2.5016	0.1597	311
43.9	21.95	13.6	2.39296	0.1746	222
51.2	25.6	13.6	2.07015	0.2333	400
63.7	31.85	15.3	1.69507	0.3480	422
68.2	34.1	32.6	1.59547	0.3928	511
75.1	37.55	51.9	1.46768	0.4642	440

وبعد مقارنة شدة القمم في طيوف X-ray وقيم قرائن ميلر المحسوبة مع ما يقابلها في البطاقة المرجعية لـ  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  ذات النمط المكعبي والرقم [231271] نجد وجود تطابق فيما بينها وبالتالي أصبح من الممكن أن نحسب قيم d الناتجة من المخططات الطيفية للعينات المعروضة سابقاً من العلاقة:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

والتي ترتبط بقيم (hkl) :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2)$$

تم تحديد ثابت الشبكة البلورية وحساب حجمه البلوري باستخدام العلاقات الآتية (3,4):

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3)$$

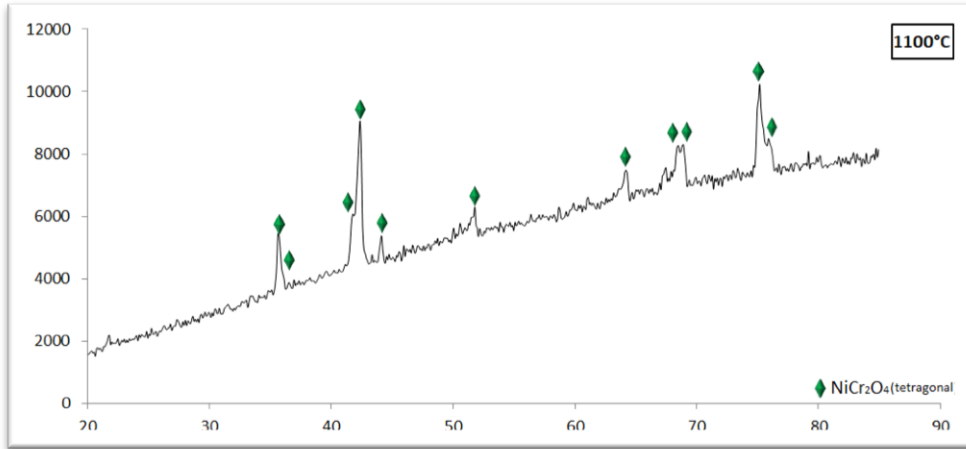
$$V = a^3 \quad (4)$$

رتبت النتائج في الجدول الآتي:

الجدول (3): يعطي القيم التجريبية المحسوبة لمركب  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  المتشكل عند الدرجة  $(1000^\circ\text{C})$ .

المركب	اللون	نمط التبلور	ثابت الشبكة البلورية $a$ (Å)	مجموعة التناظر	حجم الخلية العنصرية $V$ (Å <sup>3</sup> )	Z
$\text{NiCr}_2\text{O}_4$	اخضر داكن	مكعبية متمركزة الوجوه	8.2947	Fd-3m	570.6926	8
$a_{\text{Theo}} = 8.316$						

عندما قمنا برفع درجة الحرارة حتى الدرجة  $(1100^\circ\text{C})$  لاحظنا ظهور بعض قمم جديدة تشير إلى تحول البنية المكعبية للمركب إلى بنية رباعية وخاصة عند الزوايا الآتية:  $(3^\circ, 41.1^\circ, 49.8^\circ, 62.8^\circ, 66.5^\circ, 67.9^\circ, 74.3^\circ)$  كما في الشكل (7):



الشكل (7): مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  المحضر عند الدرجة  $(1100^\circ\text{C})$ .

قمنا بإيجاد البعد بين المستويات البلورية وفق الجدول الآتي:

**الجدول (4):** قيم زوايا انعراج الأشعة السينية لمركب  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  المحضر عند الدرجة  $(1100^\circ\text{C})$

$2\theta$ (°)	$\theta$ (°)	I/I <sub>0</sub> (%)	d (Å)	$\frac{1}{d^2}$	hkl
35.2	17.6	41	2.958248	0.11427	202
41.1	20.55	35	2.548211	0.154003	113
41.8	20.9	100	2.5074	0.159057	311
43.6	21.8	19	2.408623	0.17237	222
49.8	24.9	15	2.124487	0.22156	004
51.3	25.65	21	2.066393	0.234193	400
62.8	31.4	17	1.71683	0.33927	224
63.8	31.9	21	1.692695	0.349014	422
66.5	33.25	28	1.631399	0.375733	115
67.9	33.95	30	1.601673	0.389809	333
68.5	34.25	30	1.589334	0.395886	511
74.3	37.15	54	1.481171	0.455816	404
75.1	37.55	29	1.467684	0.464232	225

وبعد مقارنة شدة القمم في طيوف X-ray وقيم قرائن ميللر المحسوبة مع ما يقابلها في البطاقة المرجعية ل  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  ذات النمط الرباعي والرقم [231272] نجد وجود تطابق فيما بينها وبالتالي أصبح من الممكن أن نحسب قيم d الناتجة من المخططات الطيفية وفق العلاقة (1) والتي ترتبط بقيم (hkl) للبنية الرباعية [7] [1]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

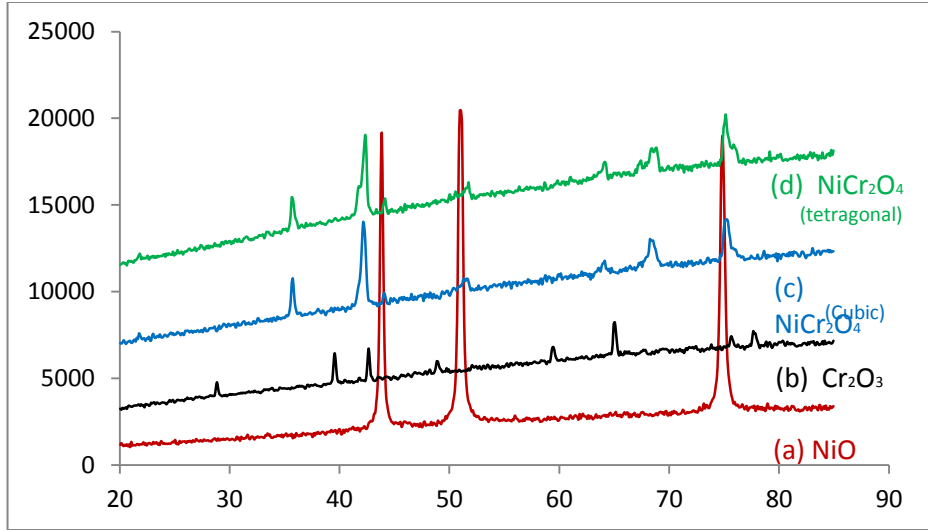
تم تحديد ثوابت الشبكة البلورية وحساب الحجم البلوري ورُتبت النتائج ضمن الجدول (5)

الجدول (5): القيم التجريبية المحسوبة لمركب  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  المتشكل عند الدرجة  $1100^\circ\text{C}$ .

المركب	اللون	نمط التبلور	ثابت الشبكة البلورية a (Å)	ثابت الشبكة البلورية c (Å)	مجموعة التناظر	حجم الخلية العنصرية V (Å <sup>3</sup> )	Z
$\text{NiCr}_2\text{O}_4$	اخضر داكن	رباعية متمركزة الحجم	8.2498	8.4979	I 4 <sub>1</sub> /amd	578.3699	4
$a_{\text{Theo}}=8.253 \quad c_{\text{Theo}}= 8.441$							

وأخيراً تمت مقارنة مخططات الأشعة السينية لكل من الأكاسيد الأولية والأكاسيد المختلطة الناتجة للتأكد من تمام الاصطناع عند الدرجات المشار إليها سابقاً وفق الشكل (9):





الشكل (9): مخطط انعراج الأشعة السينية ل (a) أكسيد النيكل الثنائي، (b) أكسيد الكروم الثلاثي، (c) مركب كروميت النيكل المحضر عند الدرجة (1000°C) ذا البنية المكعبية، (d) مركب كروميت النيكل المحضر عند الدرجة (1100°C) ذا البنية الرباعية.

## 7- الاستنتاجات :

- بعد الاصطناع وإجراء الدراسة بطريقة انعراج الأشعة السينية توصلنا إلى النتائج الآتية:
- تم تحضير مركب كروميت النيكل بطريقة الاصطناع الصلب انطلاقاً من أكاسيده الأولية (NiO: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) بنسبة (1:1) وتبين أن المركب يبدأ بالتشكل ابتداءً من الدرجة (800°C).
  - إن العينات الناتجة عن الاصطناع والمحضرة عند الدرجة (1000°C) تحوي على طور وحيد هو كروميت النيكل وكانت جميع الخطوط في مخطط X-ray متطابقة

مع الخطوط العائدة للمادة المرجعية ذات الرقم [231271] فالمركب المصنع كان نقياً ومتبلور وفق النمط المكعبي عند هذه الدرجة.

• عند الاستمرار برفع درجة الحرارة حتى الدرجة (1100°C) طرأ تحول بلوري لمركب كروميت النيكل من النمط المكعبي إلى النمط الرباعي وهذا ما تطابق مع البطاقة المرجعية ذات الرقم [231272].

• تم حساب ثابت الخلية الأساسية وحجم البلورة وعدد الصيغ الداخلة في الخلية العنصرية الواحدة لمركب كروميت النيكل ذا البنية المكعبية وكانت على الشكل الآتي:

$$Z= 8 \quad V= 570.6926 \text{ \AA}^3 \quad a= 8.2947 \text{ \AA}$$

• كما تم حساب ثابت الخلية الأساسية وحجم البلورة وعدد الصيغ الداخلة في الخلية العنصرية الواحدة لمركب كروميت النيكل ذا البنية الرباعية وكانت على الشكل الآتي:

$$c = 8.4979 \text{ \AA} \quad a = 8.2498 \text{ \AA}$$
$$Z = 4 \quad V = 578.3699 \text{ \AA}^3$$

## 8-المراجع:

- [1] Ptak M, Maczka M, Gağor A, Pikul A, Macalik L, Hanuza J. **Temperature-dependent XRD, IR, magnetic, SEM and TEM studies of Jahn–Teller distorted NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders.** Journal of Solid State Chemistry. 2013 May 1;201:270-9.
- [2] Hill RJ, Craig JR, Gibbs GV. **Systematics of the spinel structure type.** Physics and chemistry of minerals. 1979 Aug 1;4(4):317-39.
- [3] Burdett JK, Price GD, Price SL. **Role of the crystal-field theory in determining the structures of spinels.** Journal of the American Chemical Society. 1982 Jan;104(1):92-5.
- [4] West AR. **Solid state chemistry and its applications.** John Wiley & Sons; 2007.
- [5] Kocsis V, Bordács S, Varjas D, Penc K, Abouelsayed A, Kuntscher CA, Ohgushi K, Tokura Y, Kézsmárki I. **Magnetoelasticity in ACr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel oxides (A= Mn, Fe, Co, Ni, and Cu).** Physical Review B. 2013 Feb 20;87(6):064416.

[6] Pilania G, Kocevski V, Valdez JA, Kreller CR, Uberuaga BP. **Prediction of structure and cation ordering in an ordered normal-inverse double spinel.** Commun. Mater. 1, 84 (2020).

[7] Ueno G, Sato S, Kino Y. **The low-temperature tetragonal phase of NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.** Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. 1999 Dec 15;55(12):1963-6.

# المحاكاة العددية لانتشار الأمواج الزلزالية

## في الأوساط المتجانسة

حمزه محمد<sup>1</sup>

د. وعد صافتي<sup>2</sup>

### ملخص

تمثل معادلات نافير-لامي التفاضلية الجزئية في علم المرونة الديناميكية نموذجاً رياضياً للاضطرابات الحاصلة في حقول الإزاحة، والانفعال، والإجهاد بوصفها أمواج منتشرة في الوسط، بيد أنه من المعروف أنه يصعب إيجاد حلول دقيقة لهذه المعادلات بالطرق التحليلية، ويعود ذلك لعدم التجانس الغالب في الأوساط المرنة أو كونها ذات حدود هندسية غير منتظمة. لهذا فإن تقديم صياغة عددية لمسائل المرونة الديناميكية تمكّن من إجراء محاكاة حاسوبية لتصرّف هذه الأوساط تحت تأثير القوى المختلفة. يقدم هذا البحث صياغات عددية تقريبية لمعادلات نافير-لامي (2) في المرونة الديناميكية، والتي بدورها تمكّن من محاكاة بعض الظواهر الفيزيائية الهامة كانتشار الأمواج الزلزالية في الأوساط المتجانسة.

**الكلمات المفتاحية:** أمواج المرونة، موجة الضغط، موجة القص، الحل العددي، طريقة الفروق المنتهية، مؤثر الفروق المركزي، الشبكة المتداخلة.

<sup>1</sup> طالب دراسات عليا (ماجستير)، قسم الرياضيات، كلية العلوم، جامعة البعث.

<sup>2</sup> أستاذ، قسم الرياضيات، كلية العلوم، جامعة البعث.

# Numerical Simulation of seismic waves propagation in homogeneous media

Hamza Mohammad<sup>1</sup>  
Dr: Waad Saftly<sup>2</sup>

## Abstract

In dynamical elasticity the navier–lame partial differential equations represent a model of perturbations take place in displacement, strain, and stress fields described as wave propagation through media. However, it is known that Exact solutions for these equations are hard to be obtained by analytical methods, because of the usual inhomogeneity of elastic media or its irregular geometric boundaries. Thus, presenting numerical formulations of elastodynamic problems enables running computational simulations of behaviors of media under different acting forces.

This work presents numerical approximate formulations for navier–lame equations in elastodynamics, which in its turn enables the simulation of some important physical phenomena such as propagation of seismic waves in homogeneous media.

**Key words:** Elastic Waves, P–Wave, S–Wave, Numerical Solution, Finite Difference Methods, Centered Differences Operator, Staggered Grid.

<sup>1</sup> Postgraduate Student, Department of Mathematics, Faculty of Science, Al–Baath University.

<sup>2</sup> Professor, Department of Mathematics, Faculty of Science, Al–Baath University.

## 1. مقدمة:

إن تقديم إجابات متعلقة بخصائص مكونات الإنشاءات الصناعية، يتطلب دراسة الانفعالات الديناميكية الخاصة بهذه المكونات تحت تأثير قوى شد عامة، ولأجل ذلك درس الرياضيون نماذج من المعادلات التفاضلية التي تصف المرونة الديناميكية للأوساط المختلفة، ويعد انتشار الأمواج في الأوساط المرنة أو اللزجة مشكلة يتم مواجهتها في العديد من مجالات العلوم والهندسة المعمارية [12]، كما تعتبر الأمواج الزلزالية من أهم مجالات تطبيق نظرية الموجات في الأوساط المرنة، ولا تزال تخضع لأبحاث مكثفة سواء من منظور تجريبي أو نظري.

إن معظم مسائل المرونة الخطية لا يمكن حلها عملياً بالطرائق التحليلية، لذلك نلجأ إلى الطرائق العددية لحل مثل هذه المسائل والتي تعطي بدورها تقريب مقبول للحل ومن هذه الطرائق طريقة الفروق المنتهية التي تُستخدم في إيجاد الحلول العددية لمسائل قيم حدية لمعادلات تفاضلية جزئية، حيث يؤول الحل إلى حل جمل معادلات جبرية نوجد حلولها التقريبية، وهو ما تمّ اعتماده في هذا البحث باستخدام مفهوم الشبكات المتداخلة لحل مسائل انتشار أمواج المرونة وفهم سلوكها في وسط مرن متجانس وذو كثافة ثابتة.

## 2. هدف البحث:

يهدف البحث إلى دراسة الحلول العددية لمسائل المرونة الديناميكية المستوية لوسط متجانس موحد خصائص المرونة وتقديم الصيغ العددية للتقريب لموجة المرونة باستخدام طريقة الفروق المنتهية وتقديم محاكاة عددية لانتقال الأمواج الزلزالية في الأوساط المتجانسة من البعد الثاني.

### 3. طرائق البحث ومواده:

يندرج هذا البحث تحت اختصاص الرياضيات التطبيقية، وبشكل خاص في مجال التحليل العددي والميكانيك، إذ يعتمد على طرائق التحليل العددي الأساسية، ويوظفها لمعالجة المعادلات التفاضلية الجزئية عددياً.

### 4. أمواج المرنة:

قبل البدء لا بد من التنويه أنّ كلاً من حقل الإزاحة  $u_i$  الذي نرغب بتحديدده أو تحديد دورهما حقل الانفعال  $\epsilon_{ij}$  المتناسب مع حقل الإجهاد  $\sigma_{ij}$ .

بالانطلاق من العلاقات الأساسية في المرونة الديناميكية:

$$\begin{aligned} \rho \partial_t^2 u_i &= \partial_j \sigma_{ij} + F_i \\ \sigma_{ij} &= \lambda \epsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \epsilon_{ij} \\ \epsilon_{kl} &= \frac{1}{2} (\partial_k u_l + \partial_l u_k) \end{aligned} \quad (1)$$

تمثل الثوابت  $\mu$  و  $\lambda$  ثوابت لامي، و  $\rho$  الكثافة، و  $F_i$  للقوى المؤثرة.

وتعطى معادلات لامي في الحالة الديناميكية بالشكل:

$$(\lambda + \mu) u_{j,ji} + \mu u_{i,jj} + F_i = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad (2)$$

تصف المعادلة الأساسية في المرونة الديناميكية (2) انتقال موجة الإزاحة عبر الوسط

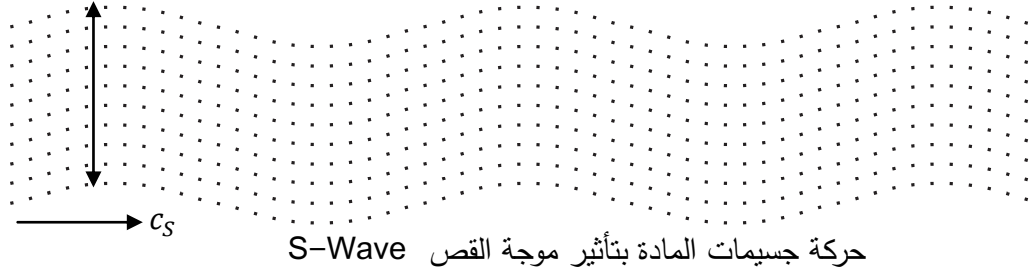
المرن، وتتربك الموجة المنتشرة من نوعين مختلفين من الأمواج، النوع الأول يعرف

بإزاحة الضغط  $u_{p,i}$  والآخر متعلق بالدوران  $u_{s,i}$  ويسمى موجة القص وبذلك تكون

موجة الإزاحة الإجمالية:

$$u_i = u_{p,i} + u_{s,i}$$





الشكل (1): مركبات موجة الإزاحة في الحالة المستوية

تنتشر الإزاحة كموجات بسرعات الطور  $c_p$  و  $c_s$  على التوالي في أي وسط ، ويوضح الشكل (1) حركة جسيمات المادة بتأثير كلا الموجتين.

بالتالي تتركب موجة المرنة من موجتين رئيسيتين، الأولى تعبر عن اهتزاز مواز لجهة انتقال الموجة يحدث إجهاد شد Tension Stress، والثانية تعبر عن اهتزاز عمودي على جهة انتقال الموجة يحدث إجهاد قص Shear Stress. يمكن باستخدام المعادلة (2) فصل هاتين المركبتين عن طريق تطبيق المؤثر  $\nabla = \partial_i$  للحصول على تفرق الإزاحة  $\nabla \cdot \mathbf{u}$  الذي يحقق أن  $\nabla \times (\nabla \cdot \mathbf{u}) = 0$ ، وبالتالي تغيب الإزاحة العمودية على جهة الانتقال وتصبح الموجة خالية من التدوير وتسمى موجة ضغط  $P - Wave$ . وباستخدام المعادلة (2) وتدوير الإزاحة  $\nabla \times \mathbf{u}$ ، بحيث يتحقق  $\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{u}) = 0$ ، تبقى الإزاحة العمودية على جهة الانتقال وتغيب إزاحة الضغط وتسمى الموجة الناتجة بموجة القص  $S - Wave$ .

### 5. التقريب العددي لمعادلة موجة المرونة:

تعتبر الفروق المنتهية إحدى طرق الحلول العددية التي تستخدم لحل المعادلات التفاضلية الجزئية التي يصعب حلها بالطرق التحليلية وتعتمد على استبدال المشتقات الجزئية في المعادلات التفاضلية بتقريبات متقطعة (أي أن الحل العددي معروف في عدد محدد من النقاط يتم تحديدها من قبل مستخدم الطريقة) بهدف الوصول إلى حل تقريبي متقطع للمسألة المدروسة، ويزيادة عدد هذه النقاط تزداد دقة الحل العددي.

لإيجاد الحل العددي لمسألة انتشار موجة المرونة، لا بد من تقديم صياغة لمعادلة موجة المرونة يتم استخدامها في المعالجة العددية لانتشار موجة المرونة في وسط متجانس وموحد خصائص المرونة، ولتبيان هذه الصياغة نطلق من المعادلات الأساسية (1) بوضع

الثانية والثالثة بالنسبة للزمن نجد:

$$\begin{aligned}\rho \partial_t v_i &= \partial_j \sigma_{ij} + F_i \\ \partial_t \sigma_{ij} &= \lambda \partial_t \epsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \partial_t \epsilon_{ij} \\ \partial_t \epsilon_{ij} &= \frac{1}{2} (\partial_i v_j + \partial_j v_i)\end{aligned}$$

بالتالي يمكن كتابة المعادلات السابقة في الحالة المستوية بالشكل:

$$\begin{cases} \partial_t v_x = \frac{1}{\rho} (\partial_x \sigma_{xx} + \partial_y \sigma_{xy}) + \frac{1}{\rho} F_x \\ \partial_t v_y = \frac{1}{\rho} (\partial_x \sigma_{xy} + \partial_y \sigma_{yy}) + \frac{1}{\rho} F_y \\ \partial_t \sigma_{xx} = (\lambda + 2\mu) \partial_x v_x + \lambda \partial_y v_y \\ \partial_t \sigma_{yy} = (\lambda + 2\mu) \partial_y v_y + \lambda \partial_x v_x \\ \partial_t \sigma_{xy} = \mu (\partial_y v_x + \partial_x v_y) \end{cases} \quad (3)$$

تدعى الصياغة (3) صياغة إجهاد-سرعة لمعادلة موجة المرونة، وسيتم استخدام هذه الصياغة لإيجاد الحلول العددية لموجة انتشار الزلزال، وعليه يجب إيجاد معادلات

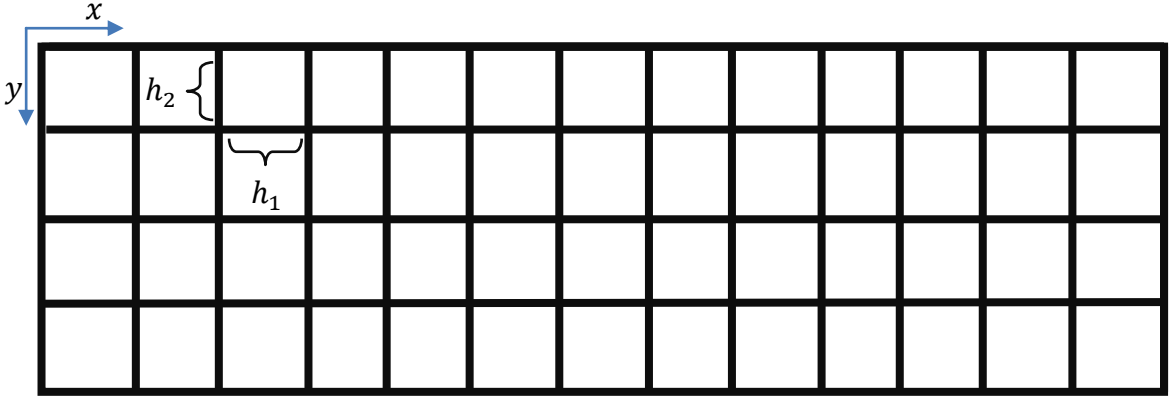
متقطعة كتقريب لمعادلات الموجة باستخدام صياغة إجهاد- سرعة، لذلك نقوم بتقطيع منطقة العمل المكانية ثنائية البعد  $x, y \in (a, b) \times (c, d)$  ، والمجال الزمني  $t \in [0, T]$  لنصل إلى شبكة ثنائية البعد تتعرض لتحديث زمني على نقاط زمنية متقطعة، وتكون المسافة بين كل نقطتين سواء على المحور الأفقي أو المحور الشاقولي متساوية كما في الشكل (2) كالآتي:

$$\left. \begin{array}{l} x_i = ih_1; i = 0, 1, \dots, M_1 \\ y_j = jh_2; j = 0, 1, \dots, M_2 \end{array} \right\} ; h_1 = \frac{(b-a)}{M_1}, \quad h_2 = \frac{(d-c)}{M_2}$$

حيث  $M_1, M_2 > 0$  ثابتين صحيحين و  $h_1, h_2 > 0$  تمثلان طول الخطوة المكانية، وبالتالي نحصل على نقاط شبكة التقطيع وهي مؤلفة من  $(M_1 + 1) \times (M_2 + 1)$  نقطة كما في الشكل (2)، وكذلك الأمر بالنسبة للتقطيعات الزمنية حيث تمثل  $\tau > 0$  طول الخطوة الزمنية:

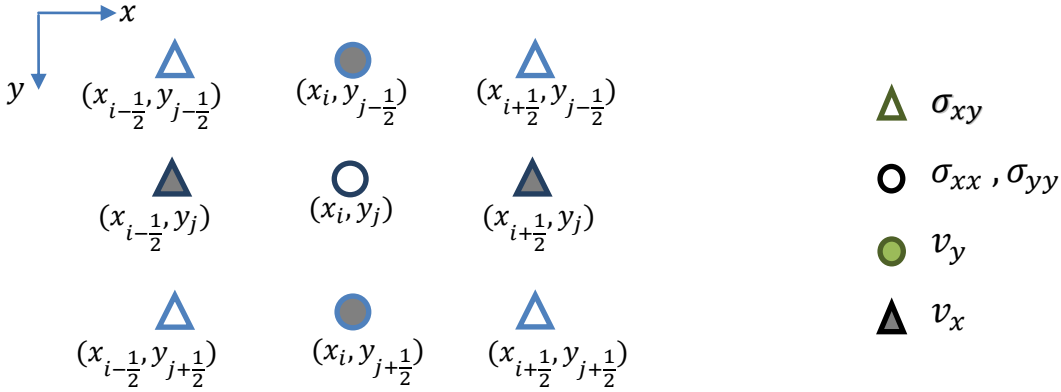
$$t_n = n\tau ; n = 0, 1, \dots, N, \quad \tau = T/N$$

يمكن عندئذٍ تعريف كل من المقادير المجهولة  $v_y, v_x, \sigma_{xy}, \sigma_{yy}, \sigma_{xx}$  في الصياغة (3) بأن نفترض وجود شبكة خاصة بكل متحول منها، وفي هذه الحالة يمكن أن نعرف من أجل  $(x_i, y_j, t_n)$  القيم  $v_x(x_i, y_j, t_n)$  و  $v_y(x_i, y_j, t_n)$  و  $\sigma_{xy}(x_i, y_j, t_n)$  و  $\sigma_{yy}(x_i, y_j, t_n)$  و  $\sigma_{xx}(x_i, y_j, t_n)$  ولكن وبهذه الطريقة لا بد من اختيار أحد المؤثرات الفروقية كـ  $\delta^+$  و  $\delta^-$  لتقريب المشتقات المكانية، ومن المعروف أنّ هذه التقريبات هي تقريبات من المرتبة الأولى وبالتالي فإننا بحاجة إلى عدد كبير من نقاط التقطيع لكي نصل إلى دقة مفيدة، وعليه فإنه يمكن القيام بعملية إزاحة الشبكات لكل متحول بشكل يمكننا من استخدام مؤثر الفروق المركزية  $\bar{\delta}$  للحصول على دقة من المرتبة الثانية.



الشكل (2): شبكة التقطيع المكانية لمنطقة العمل

تسمى هذه الفكرة بالشبكة المتداخلة *Staggered Grid*، وتتلخّص في تجزيء المتحولات إلى جزئين جزء منها يتم حسابه في اللحظة  $t_n + \frac{1}{2}\tau$  والآخر في اللحظة  $t_n$ ، يمكن تركيب الشبكة المتداخلة بأخذ الحقلين  $\sigma_{xx}$  و  $\sigma_{yy}$  بحيث يقعان على مراكز خلايا الشبكة المتداخلة واعتبار الشبكة الخاصة بكل منهما والمركبتين فوق بعضهما بالشبكة الأساسية غير المزاحة، ومنه فإنّ قيمة الحقلين  $\sigma_{xx}$  أو  $\sigma_{yy}$  ستحسب عند نقاط من الشكل  $(x_i, y_j, t_n)$ ، بينما يتم حساب قيم  $v_x, v_y, \sigma_{xy}$  في اللحظات الزمنية الكسرية، بعد إزاحة شبكات هذه المتحولات لنتمكن من استخدام التقريب المركزي، وإنه وعدا عن القيم الحدية فإن لكل قيمة  $\sigma_{xx}(x_i, y_j, t_n)$  توجد قيمتان لـ  $v_x$ ، واحدة على اليمين تبعد  $\frac{h}{2}$ ، وأخرى على اليسار تبعد  $\frac{h}{2}$ ، وكذلك الأمر بالنسبة لـ  $v_y$  من الأعلى والأسفل ويمكن تلخيص ذلك من أجل كل خلية كما في الشكل (3):



الشكل (3): يوضح خلية من الشبكة المتداخلة لحل معادلات إجهاد - سرعة

وبناءً على الشبكة المتداخلة الموضحة في الشكل (3) سوف نستخدم مؤثر الفروق المركزية من المرتبة الأولى لتقريب المشتقات من المراتب الأولى في معادلات إجهاد - سرعة (3) وفق الآتي:

$$\begin{aligned} \bar{\delta}_\tau v_x \left( i + \frac{1}{2}, j, n \right) &= \frac{1}{\rho} \left( \bar{\delta}_{h_1} \sigma_{xx} \left( i + \frac{1}{2}, j, n \right) + \bar{\delta}_{h_2} \sigma_{xy} \left( i + \frac{1}{2}, j, n \right) \right) \\ &\quad + \frac{1}{\rho} F_x \left( i + \frac{1}{2}, j, n \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{\delta}_\tau v_y \left( i, j + \frac{1}{2}, n \right) &= \frac{1}{\rho} \left( \bar{\delta}_{h_1} \sigma_{xy} \left( i, j + \frac{1}{2}, n \right) + \bar{\delta}_{h_2} \sigma_{yy} \left( i, j + \frac{1}{2}, n \right) \right) \\ &\quad + \frac{1}{\rho} F_y \left( i, j + \frac{1}{2}, n \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{\delta}_\tau \sigma_{xx} \left( i, j, n + \frac{1}{2} \right) &= (\lambda + 2\mu) \bar{\delta}_{h_1} v_x \left( i, j, n + \frac{1}{2} \right) + \lambda \bar{\delta}_{h_2} v_y \left( i, j, n + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{\delta}_\tau \sigma_{yy} \left( i, j, n + \frac{1}{2} \right) &= (\lambda + 2\mu) \bar{\delta}_{h_2} v_y \left( i, j, n + \frac{1}{2} \right) + \lambda \bar{\delta}_{h_1} v_x \left( i, j, n + \frac{1}{2} \right) \\ \bar{\delta}_\tau \sigma_{xy} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2} \right) &= \\ &\mu \left( \bar{\delta}_{h_2} v_x \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \bar{\delta}_{h_1} v_y \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2} \right) \right) \end{aligned}$$

وبهذا تلخص الصيغة النهائية للتقريب وفق الآتي:

$$\begin{aligned} &\frac{v_x \left( i + \frac{1}{2}, j, n + \frac{1}{2} \right) - v_x \left( i + \frac{1}{2}, j, n - \frac{1}{2} \right)}{\tau} \\ &= \frac{1}{\rho} \left( \frac{\sigma_{xx}(i+1, j, n) - \sigma_{xx}(i, j, n)}{h_1} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sigma_{xy} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, n \right) - \sigma_{xy} \left( i + \frac{1}{2}, j - \frac{1}{2}, n \right)}{h_2} \right) \\ &\quad + \frac{1}{\rho} F_x \left( i + \frac{1}{2}, j, n \right) \\ &\frac{v_y \left( i, j + \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2} \right) - v_y \left( i, j + \frac{1}{2}, n - \frac{1}{2} \right)}{\tau} \\ &= \frac{1}{\rho} \left( \frac{\sigma_{xy} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, n \right) - \sigma_{xy} \left( i - \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, n \right)}{h_1} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sigma_{yy}(i, j+1, n) - \sigma_{yy}(i, j, n)}{h_2} \right) + \frac{1}{\rho} F_y \left( i + \frac{1}{2}, j, n \right) \end{aligned}$$

$$\frac{\sigma_{xx}(i, j, n + 1) - \sigma_{xx}(i, j, n)}{\tau} = (\lambda + 2\mu) \frac{v_x\left(i + \frac{1}{2}, j, n + \frac{1}{2}\right) - v_x\left(i - \frac{1}{2}, j, n + \frac{1}{2}\right)}{h_1} + \lambda \frac{v_y\left(i, j + \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}\right) - v_y\left(i, j - \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}\right)}{h_2}$$

$$\frac{\sigma_{yy}(i, j, n + 1) - \sigma_{yy}(i, j, n)}{\tau} = (\lambda + 2\mu) \frac{v_y\left(i, j + \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}\right) - v_y\left(i, j - \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}\right)}{h_2} + \lambda \frac{v_x\left(i + \frac{1}{2}, j, n + \frac{1}{2}\right) - v_x\left(i - \frac{1}{2}, j, n + \frac{1}{2}\right)}{h_1}$$

$$\frac{\sigma_{xy}\left(i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, n + 1\right) - \sigma_{xy}\left(i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, n\right)}{\tau} = \mu \left( \frac{v_x\left(i + \frac{1}{2}, j + 1, n + \frac{1}{2}\right) - v_x\left(i + \frac{1}{2}, j, n + \frac{1}{2}\right)}{h_2} + \frac{v_y\left(i + 1, j + \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}\right) - v_y\left(i, j + \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}\right)}{h_1} \right)$$

المعادلات الخمس أعلاه تُمثل تقريباً منقطعاً للمعادلات (3).

## 6. النتائج و المناقشة:

إن الظاهرة الفيزيائية المتمثلة بانتشار أمواج المرونة عبر الأوساط المادية المتجانسة وموحدة خصائص المرونة يُمكن نمذجتها، باستخدام معادلات لامي الديناميكية، وهذا النموذج يشكّل ضابطاً عاماً لسلوك أمواج المرونة عبر الوسط المحدد بثوابت لامي، فالمعادلة التفاضلية الجزئية التي تشكّل النموذج الرياضي العام، ومعها الشروط الحدية المتعلقة بشكل وحالة الوسط، والشروط الابتدائية المتعلقة بحالته الابتدائية، جميعها يطلق عليها تسمية (مسألة القيمة الابتدائية الحدية) والتي بحلّها تُقدّم محاكاة دقيقة إلى حد دقة النموذج الرياضي للظاهرة الفيزيائية المدروسة، وبإيجاد تقريب لحلّها تُقدّم محاكاة عددية تقريبية للظاهرة المدروسة، وسنعمد في هذا البحث على لغة البرمجة Mathematica12 لتنفيذ البرامج الحاسوبية المبنية وفق التقريبات العددية المقترحة.

### مصدر موجة المرونة:

لمحاكاة أمواج المرونة الزلزالية، فإنه لابد من وجود مصدر لهذه الموجة، يمكن نمذجة مصدر زلزالي بكونه شرط ابتدائي، كما يمكن أن يكون شرط حدي، أو قوى خارجية أو داخلية مطبقة عبر حد المصدر في معادلة نافير\_لامبي (2)، كما يمكننا إدخاله على شكل انفجار يحدث في داخل منطقة العمل كما في المرجع [6]، ويتم بإحداث تغيير قسري في قيمة الإجهاد  $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}$  في نقطة معينة من داخل منطقة العمل  $\Omega$ ، يدعى ذلك مصدر انفجاري للزلزال وسيؤدي إلى انتشار هذا التغيير على شكل موجة مرونية عبر الوسط، وبشكل عام يمكن تعديل قيمة تنسور الاجهاد في معادلة التوازن بالشكل:

$$\rho \partial_t^2 u_i = \partial_j (\sigma_{ij} + M_{ij}) + F_i$$

ويدعى  $M_{ij}$  بتنسور العزم الزلزالي [مرجع 3-صفحة 17].



في حالتنا سوف نستخدم حد المصدر الانفجاري في نقطة معينة  $(x_0, y_0)$  والذي يمكننا التعبير عنه باستخدام تنسور العزم الزلزالي وتابع النبضة الغوسية ذات التردد  $\alpha$  والسعة  $r$  بالشكل:

$$M_{xx}(\mathbf{P}, t) = M_{yy}(\mathbf{P}, t) = \begin{cases} re^{-\alpha(t-t_0)^2}, & \text{at } \mathbf{P} = (x_0, y_0), t \geq 0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$M_{xy} = M_{yx} = 0, \quad \forall \mathbf{P} \in \Omega, t \geq 0 \quad (4)$$

محاكاة انتشار موجة زلزالية في وسط متجانس موحد خصائص المرنة:

نبدأ من تعريف المنطقة المستطيلة  $\Omega = [a, b] \times [c, d]$ ، وباستخدام معادلات (إجهاد-سرعة) الصياغة (3)، والتي ستمثل على شبكة التقطيع باستخدام التقريبات العددية.

وسيتم تقديم نموذج انتشار الموجة الزلزالية من أجل الشروط الحدية من نوع ديرخلية (أي عدم وجود ازاحة مكانية على الحدود، وبالتالي فإن سرعة الإزاحة معدومة) وتحقق:

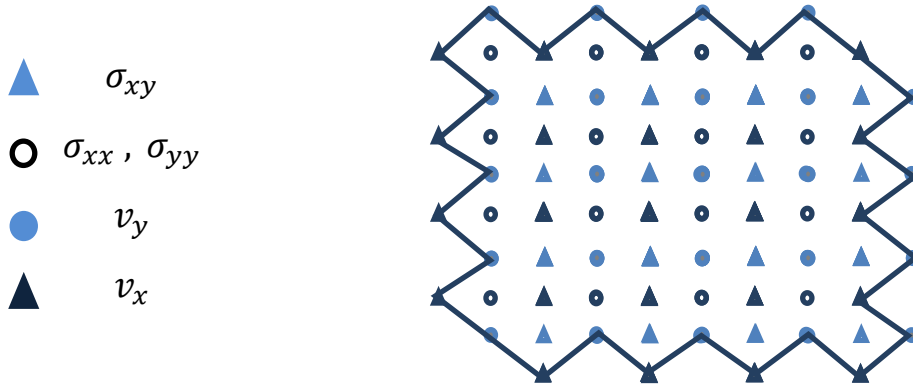
$$v_i(\mathbf{x}, t) = 0 \quad \forall \mathbf{x} \in \partial\Omega, t \geq 0$$

ومصدر الزلزال في النموذج سيكون تابع المصدر الانفجاري العلاقة (4)، كما سيحدد الوضع الابتدائي للحقول الواردة في المعادلات (3) على فرض أن الانطلاق من حالة السكون وفق:

$$\sigma_{ij}(\mathbf{x}, 0) = 0 \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega$$

$$v_i(\mathbf{x}, 0) = 0 \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega$$

حيث تم بناء الشبكة المتداخلة بحيث تكون جميع قيم الحقل الواقعة على الحدود تعود لحقل السرعة  $v_i$ ، وهي تخضع للشروط الحدية من النوع ديرخلية كما في الشكل (4).



الشكل (4): شبكة توضح كيفية بناء الشبكة للمحاكاة

وهكذا يتم اكمال وصف المسألة الحدية الابتدائية عددياً، وسنستعين بالمعادلات التقريبية والشروط الحدية والابتدائية، لتحديد الحقول في لحظات زمنية مختلفة كما في التجربة الآتية:

تجربة انتشار موجة زلزالية حدودها لا تتعرض للإزاحة:

بتطبيق الصيغ العددية المقترحة من أجل الوسائط التالية:

$$b = d = 10000 , a = c = -10000 , T = 3$$

$$\rho = 1000 \mu = 3 * 10^{10} , \lambda = 3 * 10^{10} ,$$

$$\tau = \frac{3}{1000} h_2 = 50 , h_1 = 50 ,$$

وإدخال حد المصدر في النقطة  $(x_0, y_0) = (0,0)$  بتردد  $\alpha = 600$  وسعة  $10^{11}$

وفق العلاقة (4)، والتحقق من شرط استقرار الحل (5) الوارد في المرجع [6]:

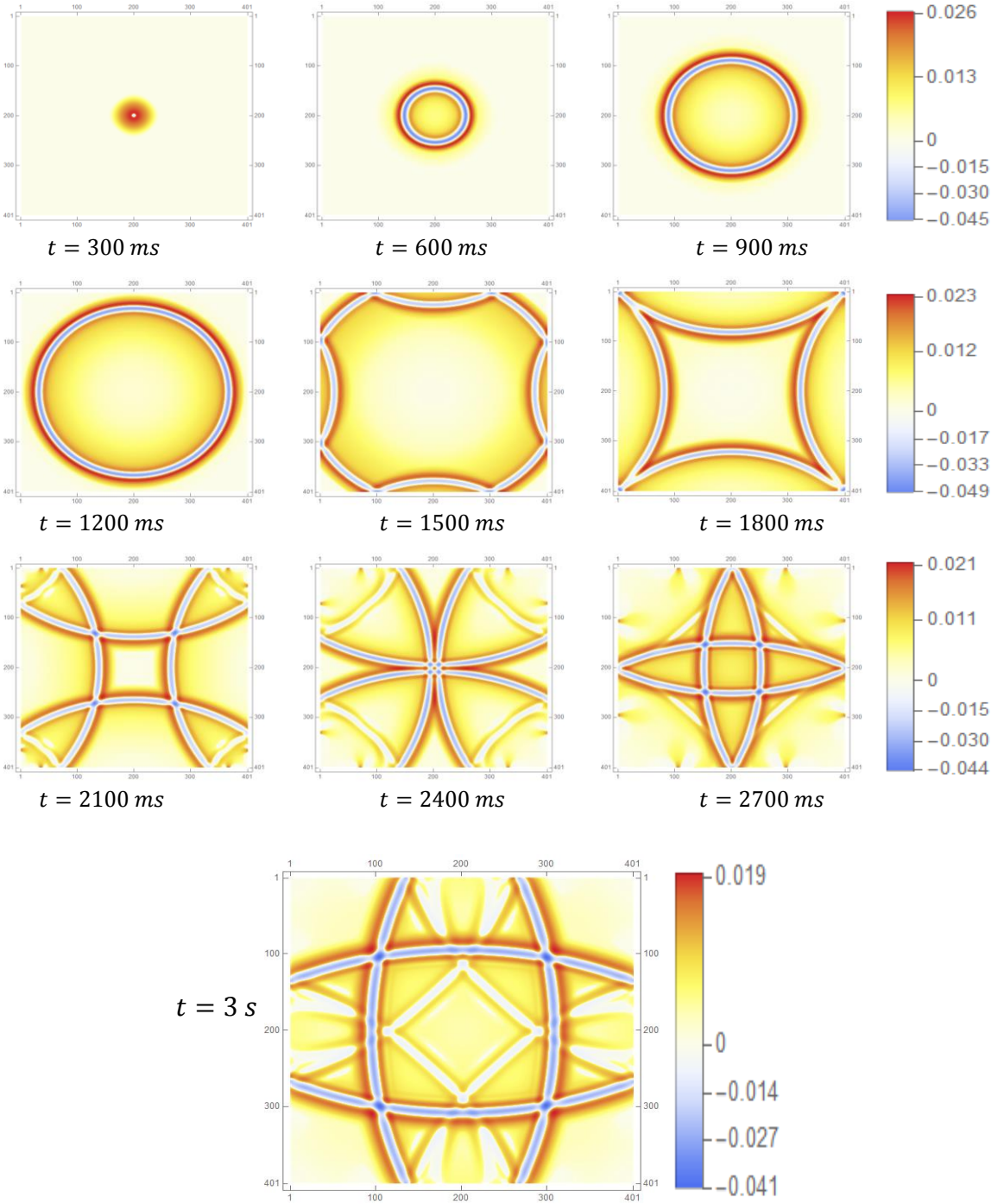
$$\frac{c_p \tau}{h_1} < \frac{1}{\sqrt{2}} , \quad c_p = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \quad (5)$$

نلاحظ من الشكل (5) انتشار موجة الضغط المرورية وارتدادها عن الحدود والتي نحصل عليها من قيم حقل الإزاحة الناتجة باستخدام العلاقة  $\nabla u$ ، وتعتبر هذه الموجة نموذجاً

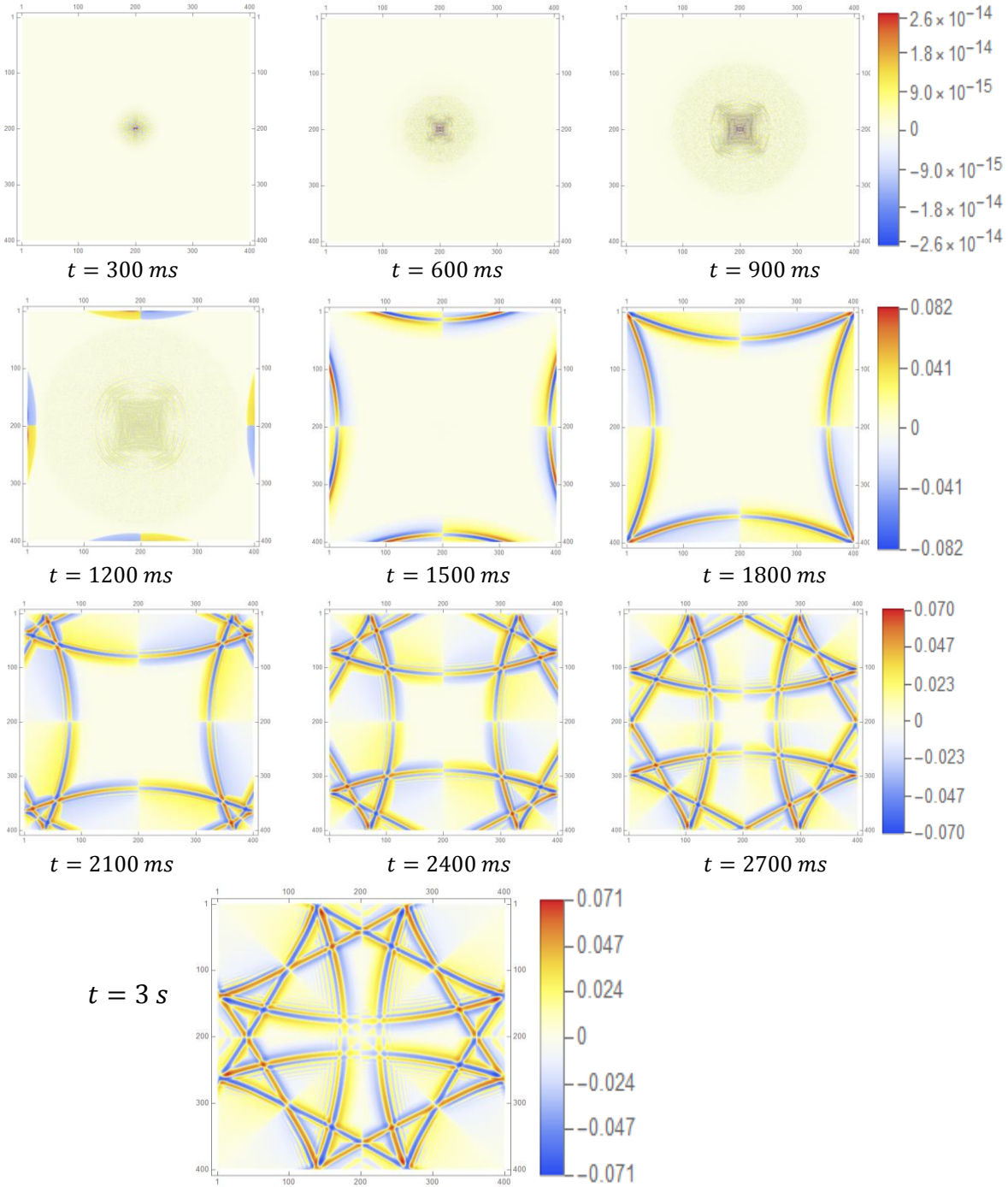
لانتشار الأمواج الصوتية عبر الأوساط المختلفة، كما أنّ التناظر الظاهر في الشكل هو نتيجة كون نقطة التأثير في مركز تناظر الوسط المتجانس الموحد خصائص المرنة، وهذه المحاكاة تقدّم ملاحظات مهمّة لطبيعة انتشار الأمواج في الأوساط المتجانسة أو تلك القريبة من المتجانسة كما هو الحال في صحراء رملية أو في مياه البحر.

كما يوضّح الشكل (6) انتشار موجة القص التي نحصل عليها من العلاقة  $\nabla \times \mathbf{u}$ ، والتي تملك قيم قريبة من الصفر هي في الحقيقة قيم عديدة غير فيزيائية ناجمة عن أخطاء التدوير الحاسوبية نلاحظ أنّ قيمتها صغيرة جداً وتتلشى تماماً بعد ظهور موجة القص التي تنشأ فقط عن الارتداد، كما يمكن أن نلاحظ أنّ  $c_p > c_s = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$  ولذلك تصل موجات الضغط قبل موجات القص، ونلاحظ أنّ لموجة القص سعة أكبر من موجة الضغط الناجمة عن الانفجار، يطلق على  $P$ -Wave الموجات الأولية و  $S$ -Wave الموجات الثانوية أو الارتدادية، وهي الأخطر من حيث أثرها المدمر بسبب كونها موجة قص بالدرجة الأولى وبسبب سعتها التي تتجاوز سعة موجة الضغط الأولية.

المحاكاة العددية لانتشار الأمواج الزلزالية في الأوساط المتجانسة



الشكل (5): محاكاة انتشار موجة الضغط المرنة وارتدادها عبر وسط



الشكل (6): محاكاة انتشار موجة القصر وارتدادها عبر وسط متجانس

## 7- النتائج والتوصيات:

ابتدأ البحث بمقدمة حول أمواج المرونة وانتشارها في وسط متجانس وموحد خصائص المرونة وأهميتها التطبيقية في مجال علم الزلازل، إذ تعتبر هذه الأمواج الطريقة الأساسية والأكثر شيوعاً التي اعتمدها العلماء للكشف عن التركيب الداخلي للأرض وذلك من خلال إجراء تفجير زلزالي صناعي يسبب حدوث اهتزازات في طبقات الصخور، تنتقل بدورها على شكل أمواج زلزالية، تختلف في سرعتها وأطوالها وأشكالها حسب الوسط الذي تنتقل به.

تلا ذلك ذكر لبعض المفاهيم الأساسية في علم المرونة الديناميكية كعلاقة الانفعال بالإزاحة، وعلاقة الانفعال بالإجهاد، والمعادلات التفاضلية الجزئية اللازمة لدراسة أمواج المرونة بنوعها موجة ضغط وموجة قص.

كما تم تقديم صياغة لمعادلات نافير-لامي الديناميكية التي تشكل النموذج الرياضي لانتشار الأمواج (صياغة اجهاد- سرعة)، واستخدام هذه الصياغة لبناء التقريب العددي بطريقة الفروق المنتهية، كتقريب متقطع لمعادلات موجة المرونة، ليتم اعتماد هذه المعادلات واستخدامها لمحاكاة انتشار أمواج الضغط والقص في الأوساط المتجانسة والموحدة خصائص المرونة وبالتالي إيجاد الحلول العددية لمسائل القيمة الحدية الابتدائية المتعلقة بها، كانتشار موجة زلزالية في وسط متجانس من البعد الثاني.

كما تم في هذا البحث بنجاح استخدام مفهوم الشبكة المتداخلة، وتطبيقه على حدود من نوع ديرخلية، وتنفيذ الصيغ العددية عبر برامج تنفيذية معدة بلغة البرمجة Mathematica®.

يوصي بـ

- 1- دراسة مسألة القيم الابتدائية الحدية من نوع نيومان تخضع لقوى شد مطبقة على أطرافها.
- 2- دراسة الحلول العددية للأوساط غير المتجانسة.
- 3- أوساط غير منتظمة الشكل.
- 4- وسط غير موحد خصائص المرونة.

### المراجع

- [1] M. S. AKANDA, et al. *A finite-difference scheme for mixed boundary value problems of arbitrary-shaped elastic bodies*, Advances in Engineering Software,3(31) 2000.
- [2] L. ANDERSEN, *Linear Elastodynamic Analysis* Alborg University, 2006.
- [3] H. IGEL, *Computational Seismology: A Practical Introduction*, Oxford university press, 2017.
- [4] G.W. RECKTENWALD, *Finite-Difference Approximations to the Heat Equation*, Mech. Eng. 2004.
- [5] C. VIRTÀ, *Numerics of Elastic and Acoustic Wave Motion*, Uppsala University, 2016.
- [6] J. VIRIEUX, *P-SV wave Propagation in heterogeneous media: Velocity-Stress finite difference method*, Geophysics (51), 1986.
- [7] M. WEBER, G. RUMPKER, D. GAJEWSKI, *Theory of Elastic Waves*, Potsdam, Frankfurt, Hamburg, 2007.
- [8] H. J. ROBLER, *Simulation of diffraction effects of sound waves using the ADER-DG method*, Technical University of Munich, 2019.
- [9] J. J. VLASSAK, *ES 240 Solid Mechanics*, School of Engineering and Applied Sciences Harvard university, 2011.
- [10] M. H. SADD, *Elasticity Theory, Applications, and Numerics*, Academic Press, 2020.

- [11] *A Treatise on The Mathematical Theory of Elasticity*, CAMBRIDGE: at the University Press, 1906.
- [12] A. HOLMBERG, M. N.LIND, C. BOHME, *Numerical Analysis of the Two Dimensional Wave Equation*, Uppsala University, 2020.
- [13] P. M. DIXIT, *Review of Stress, Linear Strain and Elastic Stress-Strain Relations*, 2008.
- [14] F. HALL, Y. WANG, *Elastic wave modelling by an integrated finite difference method*, Imperial College, 2008.
- [15] M. ALDANA, *Staggered finite-difference schemes to model acoustic wave propagation in a three-dimensional fluid-solid configuration*, Simon Bolivar University, 2014.



# تحديد الأوندانسيبترون هيدروكلورايد في المستحضرات الصيدلانية باستخدام المسرى المحضر من معجونة الكربون المعدلة كيميائياً بمعقد الزوج الأيوني

عبد القادر دياب<sup>1</sup> د. بشير الياس<sup>2</sup> د. علا مصطفى<sup>3</sup>

## ملخص

طورت طريقة تحليلية لتحديد الأوندانسيبترون هيدروكلورايد باستخدام الطريقة الكمونية في الحالة النقية وفي المستحضرات الصيدلانية، عن طريق تحضير مسرى معجونة الكربون المعدلة كيميائياً بمعقد الزوج الأيوني (OND-NaTPB) ما بين الأوندانسيبترون هيدروكلورايد (OND.HCl) وكاشف رباعي فينيل بورات الصوديوم (NaTPB) كمادة فعالة كهركيميائياً. بينت النتائج عند تطبيق الطريقة المقترحة باستخدام المسرى المحضر المؤلف من 48.0% فحم غرافيتي، و 48.0% ثنائي بوتيل فتلات (DBPH)، و 4% معقد الزوج الشاردي (OND-NaTPB)، أن استجابة المسرى المحضر تجاه مادة الأوندانسيبترون هيدروكلورايد تحقق علاقة نرنست ضمن المجال الخطي  $\mu\text{M}$  (0.58-918.09)، ويميل  $59.284\text{mV/decade}$ ، ضمن مجال pH يتراوح ما بين (2.1-7.3)، وبزمن استجابة 10Sec، وبحد كشف  $0.55\mu\text{M}$ ، وعمر مسرى يمتد حتى 50 يوم. تم استخدام المسرى في تحديد تركيز الأوندانسيبترون هيدروكلورايد في الحالة النقية وفي مستحضراته الصيدلانية.

**الكلمات المفتاحية:** الأوندانسيبترون هيدروكلورايد، رباعي فينيل بورات الصوديوم، معقد الزوج الأيوني، مسرى معجونة الكربون، الطريقة الكمونية.

<sup>1</sup> طالب دكتوراه كيمياء تحليلية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

<sup>2</sup> أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

<sup>3</sup> مدرس - قسم الأدوية والسموم - كلية الصيدلة - جامعة البعث.

# Determination of Ondansetron Hydrochloride in Pharmaceutical Formulations Using the Prepared Electrode Form Carbon Paste Modified with Ion Pair Complex

Abdalqader Dyab<sup>1</sup> Dr. Bashir Elias<sup>2</sup> Dr. Aoula Moustapha<sup>3</sup>

## Abstract

An analytical Potentiometric method has been developed for the quantitative determination of Ondansetron hydrochloride in bulk and in the pharmaceutical dosage forms, by preparing a chemically modified carbon paste electrode. The new electrode composed of ion pair complex between Ondansetron hydrochloride (OND.HCl) and Sodium tetraphenyl borate (NaTPB) reagent as an electrochemically active substance (OND-NaTPB). The optimum electrode consisted of 48.0%, graphite powder, 48.0% dibutyl phthalate (DBPH), and 4% ionic pair complex (OND-NaTPB) and showed a response to Ondansetron hydrochloride that achieved the Nernst relationship within Linear range (0.58-918.09)  $\mu\text{M}$ , slope of 59.284mV/decade, pH range (2.1-7.3), response time of 10 Sec, lower limit of detection of 0.55 $\mu\text{M}$  and electrode life of up to 50 days. In addition to determining (OND.HCl) in its pure form, the prepared electrode was applied successfully for the determination of (OND.HCl) in its pharmaceutical dosage forms.

**Keywords:** Ondansetron hydrochloride, Sodium tetraphenyl borate, ion-pair complex, carbon paste electrode, Potentiometric Method.

<sup>1</sup> Analytical Chemistry PhD Student, Chemistry Department, Faculty of Science, AL Baath University.

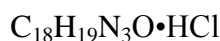
<sup>2</sup> Associate professor, Chemistry Department, Faculty of Science, AL Baath University.

<sup>3</sup> Lecturer, Department of Pharmacology and Toxicology, Faculty of Pharmacy, AL Baath University.

## مقدمة:

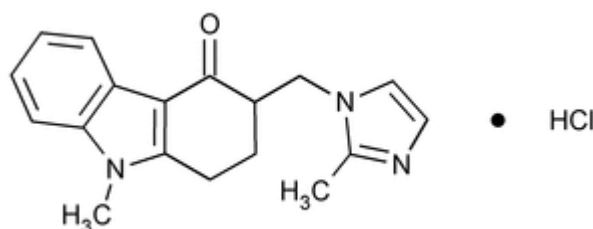
الأوندانسيترون مسحوق أبيض أو أبيض تقريباً، قليل الانحلال في الماء والكحول، ومنحل في الميثانول، وينحل بشكل ضعيف في ثنائي كلور الميثان، ومصنف من أحد المركبات الكيميائية المؤثرة على الجملة العصبية ويستطب به كمضاد فعال للإقياء، ويستعمل في حالات الغثيان والإقياء بعد الجراحة، وخلال فترة العلاج الكيميائي و الإشعاعي، يستخدم على شكل أوندانسيترون هيدروكلورايد المنحل في الماء [1].

يملك الأوندانسيترون هيدروكلورايد (OND.HCl) الصيغة المجملة:



وله الكتلة الجزيئية (329.90 g/mol)، واسمه العلمي:

(3RS)-9-Methyl-3-[(2-methyl-1H-imidazol-1-yl)methyl]-1,2,3,9-tetrahydro-4H-carbazol-4-one hydrochloride dehydrate [2].



الصيغة المفصلة للأوندانسيترون هيدروكلورايد

حُدّد الأوندانسيترون هيدروكلورايد (OND.HCl) في حالته النقية وفي المستحضرات الصيدلانية باستخدام العديد من الطرائق التحليلية ونشرت العديد من الأوراق البحثية التي تعنى بذلك ومنها:

أجريت دراسة تحليلية طيفية للتحديد المتزامن للأوندانسيبترون والأوميبرازول ضمن مستحضراتهما الصيدلانية باستخدام طريقة بسيطة واقتصادية تعتمد مطيافية الامتصاص الجزيئي، وذلك عن طريق قياس امتصاصية محلول الأوندانسيبترون في الميثانول عند طول موجة 246nm والأوميبرازول عند طول موجة 205nm، وكان قانون بير لامبيرت محققاً ضمن مجال خطي للتركيز يتراوح بين (2-12µg/mL)، وبمعامل ارتباط وقدره 0.99، وتم التحقق من صلاحية الطريقة المقترحة وحساب حد الكشف الذي بلغ 0.07µg/mL للأوندانسيبترون، و0.29µg/mL للأوميبرازول، وتراوحت الاسترجاعية بين (99.66-99.49%) للأوندانسيبترون وبين (100.3-99.48%) للأوميبرازول [3].

حُدّد الأوندانسيبترون في مستحضراته الصيدلانية (أقراص) وعينات البول البشري بتقنية مطيافية الفلورة عند طولي موجة انبعاث 316nm و353nm، وذلك لمحايله المائية ضمن مجال خطي للتركيز يتراوح بين (2.0-0.2µg/mL)، وبلغت قيمة حدي الكشف والكشف الكمي 0.04µg/mL و0.11µg/mL على التوالي. تم التحقق من صلاحية الطريقة وأثبتت النتائج أن الطريقة المطوّرة انتقائية وحساسة ودقيقة في تقدير الأوندانسيبترون [4].

طبقت طريقة تحليلية بسيطة وسريعة ودقيقة استخدمت تقنية الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء ذات الطور العكوس (RP-HPLC) للتحديد المتزامن للأوندانسيبترون و البنيتوبرازول في حالتَيْهما النقية وضمن المستحضرات الصيدلانية. تم فصل المواد المدروسة بواسطة عمود Phenomenex Kromosil C18، وبوجود طور متحرك مكون من مزيج من مزيغ موقى فوسفات البوتاسيوم الثنائية (درجة حموضته 3.0) والأسيتونتريل والميثانول بنسبة (40:20:40) V/V وكاشف جهاز قياس امتصاص الأشعة فوق البنفسجية عند طول موجة 210nm، حيث كانت قيمة معاملات الارتباط

الخطي تساوي 0.9990 للأوندانسيرون و 0.9980 للبننتويرازول ضمن مجال خطي للتراكيز يتراوح بين (20-120µg/mL)، وبلغت حدود الكشف الكيفي والكشف الكمي للأوندانسيرون 0.075µg/mL و 0.232µg/mL على التوالي [5].

طورت طريقة تحليلية لتحديد الأوندانسيرون هيدروكلورايد كمادة نقية، وفي أشكاله الصيدلانية السائلة بتقنية الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء، باستخدام عمود Discovery Cyano أبعاده (250x4.6mm; 5µm)، وطور متحرك مندرج المزج مع الزمن مكون من مزيج موقفي فوسفاتي (درجة حموضته 5.7) والأسيتونتريل، بتدفق 0.9mL/min وطول موجة كاشف 216nm، تراوحت قيمة الانحراف المعياري النسبي المئوي بين (0.55-2.72%) والاسترجاعية بين (88.4-113.0%)، بمعامل ارتباط وقدره 0.995 [6].

دُرس السلوك الكهركيميائي للأوندانسيرون بالطريقة الفولط أمبيرومترية، باستخدام مسرى معدل باستخدام البولي فينيل بيروليدين والأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران (MWCNTs)، أدى التأثير التآزري للمواد النانوية وبوليمر التبادل الكاتيوني على معدل نقل الإلكترون إلى مضاعفة تيار قمة الأكسدة. تم استخدام طريقة الموجة المربعة الفولط أمبيرومترية لتحديد الأوندانسيرون في مستحضراته الصيدلانية، كما أظهر المسرى المعدل انتقائية عالية في القياسات الفولط أمبيرومترية للأوندانسيرون مع تيار فصل قوي (442mV)، وكان مجال التراكيز الخطي الذي تم العمل عنده يتراوح بين (200.0-2.0nmol/L) وحد كشف 430pmol/L. طبقت الطريقة بنجاح على عينات من المصورة الدموية البشرية والمستحضرات الصيدلانية الحاوية على الأوندانسيرون [7].

نُشرت ورقة بحثية لتحديد الأوندانسيرون هيدروكلورايد في مستحضراته الصيدلانية بدقة وحساسية عالية باستخدام مسرى معدل عن طريق الترسيب الكهربائي

لكبريتات دوديسيل الصوديوم- بولي بيرول على سطح مسرى كربون زجاجي، وذلك في محلول وقاء فوسفاتي (درجة حموضته 2.0) يحتوي على البيروكسيدات وكبريتات دوديسيل الصوديوم، أظهر المسرى المحضر استجابة كهروكيميائية ممتازة للأوندانسيترين، حيث كانت أقصى استجابة عند قيمة كمون (1.33V)، وذلك عند تطبيق موجة مربعة ضمن مجال تراكيز خطي يتراوح بين (80-1.0 $\mu$ M) بحد كشف الكيفي (0.09  $\mu$ M) وحد كشف كمي (0.3  $\mu$ M) [8].

تم اصطناع مسرى غشائي من بولي فينيل كلورايد (PVC) منتهي للأوندانسيترين معدل بالزوج الأيوني (أوندانسيترين - حمض فوسفو الموليبدنوم) بوجود المدلنات: ثنائي بوتيل فتالات (DBPH) وثنائي أوكثيل فتالات (DOPH) وأورتو-نيتروفينيل أوكثيل إيثر (O-NPOE) وثنائي بوتيل فوسفات (DBP) كل على حدى، لتحديد الأوندانسيترين هيدروكلورايد كمادة أولية وضمن مستحضراته الدوائية. أظهرت النتائج أن لمسارى المدلن بـ (DBPH) أعطى أفضل استجابة، حيث امتد المجال الخطي له بين التراكيز ( $7.3 \times 10^{-5}$ - $1 \times 10^{-2}$ M) بميل  $59.61 \pm 0.50$ mV/decade وعمر مسرى 30 يوم [9].

#### أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث من خلال تطوير طريقة تحليلية كمونية حساسة وبسيطة ومنخفضة التكلفة من أجل تحديد الأوندانسيترين هيدروكلورايد كمادة أولية وفي مستحضراته الصيدلانية، وذلك باستخدام مسرى محضر من معجونة الكربون المعدلة بمعقد الزوج الأيوني (OND-NaTPB)، واختبار صلاحية هذه الطريقة من خلال حساب الدقة والصحة بهدف استخدامها لتحليل عينات دوائية حاوية على مادة (OND.HCl).

### مواد وطرائق البحث:

استخدم لإنجاز هذا البحث مسرى كالوميل مقارن (SCE) إنتاج الشركة البريطانية EDT directION، ومقياس كمون رقمي كوري الصنع من شركة FINEST، ومقياس  $\text{pH/mV/C}^0$  نوع Sartorius طراز PB-11 مزود بمسرى زجاجي، وميزان تحليلي بدقة أربعة أرقام بعد الفاصلة من شركة Precisa السويسرية نموذج XB220A.

### المواد الكيميائية والصيدلانية:

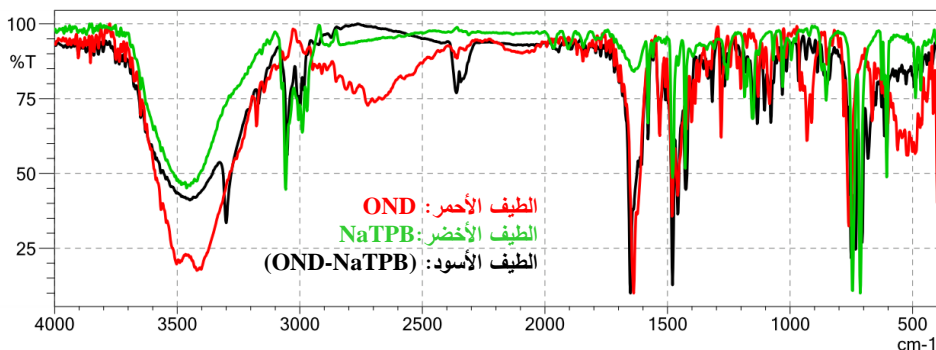
استخدم في هذا البحث مواد من الدرجة التحليلية عالية النقاوة، وماء ثنائي التقطير، كما استخدم لتحضير معجونة الكربون المعدلة فحم كرافيتي عالي النقاوة من إنتاج شركة ALDRICH، ومجموعة من الملدنات شملت ثنائي أوكثيل فتالات (DOPH) بنقاوة 99.5%، وثنائي بوتيل فتالات (DBPH) بنقاوة 99%، ورباعي بوتيل فوسفات (TBP) بنقاوة 99.5% من شركة Fluka، واستخدم لتحضير معقد الزوج الأيوني مادة فعالة نقية من الأوندانسيرون هيدروكلورايد (OND.HCl) بنقاوة 99.7% من إنتاج الشركة الهندية (Anugraha Chemicals)، وكاشف رباعي فينيل بورات الصوديوم  $\text{NaB(C}_6\text{H}_5)_4$  (NaTPB) بنقاوة 99.5% من شركة Merck، كما استخدمت مستحضرات دوائية محلية الصنع على شكل حبابات سائلة تحتوي مادة الأوندانسيرون هيدروكلورايد بتركيز (2mg/mL) من إنتاج شركات ابن حيان وابن زهر والسعد للصناعات الدوائية.

## طريقة العمل:

### تحضير معقد الزوج الأيوني الأوندانسيترون - رباعي فينيل بورات الصوديوم (OND-NaTPB):

حضر المعقد الراسب عن طريق مزج محلولين متساويي التركيز ( $1 \times 10^{-2} M$ ) لكل من الأوندانسيترون هيدروكلورايد ورباعي فينيل بورات الصوديوم بنسبة ارتباط (1:1)، ترك الراسب ضمن المحلول لمدة 24 ساعة، ثم ثقل الراسب وغسل بالماء ثنائي التقطير وجفف عند درجة حرارة المخبر. حفظ الراسب ضمن عبوة عاتمة محكمة الإغلاق.

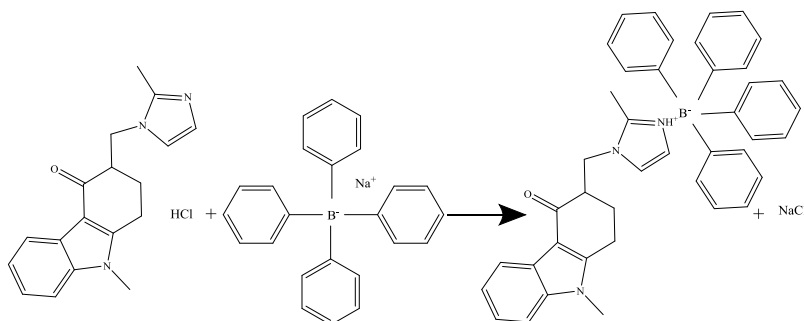
دُرس طيف الأشعة تحت الحمراء لكل من المادة الدوائية والكاشف المستخدم والمعقد للتأكد من الزمر الوظيفية الموجودة في المعقد وفق آلية التفاعل المقترحة، ويظهر طيف IR للمعقد الناتج مقارنةً بأطياف المواد المتفاعلة ظهور عصابة الامتصاص عند  $3300 \text{ cm}^{-1}$  العائدة لـ  $\text{NH}$ - الناتجة عن برتنة الأزوت في حلقة الإيميدازول في صيغة المادة الدوائية، مما يؤكد حدوث الارتباط بين OND و NaTPB عند الـ  $\text{NH}$ - بعد برتنتها كما هو ظاهر الشكل (1).



الشكل (1): تراكب أطياف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الزوج الأيوني والمادة الدوائية والكاشف

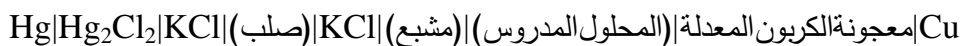


## والآلية المقترحة لتشكل المعقد:



## تحضير مسرى معجونة الكربون المعدل كيميائياً بمعقد الزوج الأيوني:

تم مزج الفحم الكرافيتي والملدن ومعقد الزوج الأيوني بشكل جيد على زجاجة ساعة نظيفة وبنسب محددة للحصول على معاجين الكربون المتجانسة عند درجة حرارة المخبر، ثم ضغطت المعجونة المراد دراستها بواسطة مكبس خاص ضمن أنبوب من البولي إيثيلين مع التأكد من خلو المعجونة من فقاعات الهواء، وعُزز سلك نحاسي داخل المعجونة وثُبت بشكل جيد لضمان استقراره ضمنها. ثُبت المسرى المحضر إلى جانب مسرى الكالوميل المقارن ضمن الخلية الكهركيميائية ووصل المسريان بمقياس الكمون، فكان المخطط الترسيمي للخلية الناتجة كمايلي:



## تحضير محلول المادة النقية:

حضر محلول عياري لـ (OND.HCl) واستخدم كمحلول عياري رئيسي. أضيفت حجوم محددة منه إلى 100mL من الماء ثنائي التقطير بحيث يزداد تركيز المادة المدروسة من أقل تركيز إلى أعلى تركيز ضمن المجال المتعمد، والذي يتم فيه المحافظة على خطية العلاقة بين القوة المحركة الكهربائية للخلية وتركيز الـ (OND.HCl)، ومن ثم تم رسم الخط البياني المحقق للعلاقة  $E=f(pC_{\text{OND}})$ .

### تحضير محلول عينة المستحضر الدوائي:

حضر محلول حجمه 100mL من الـ (OND.HCl) انطلاقاً من المستحضر الدوائي (الحُبابة) بأخذ 1mL من المستحضر وإتمام الحجم بالماء ثنائي التقطير إلى 100mL للحصول على محلول تركيزه النظري  $60.6244 \mu\text{M}$ .

### النتائج والمناقشة:

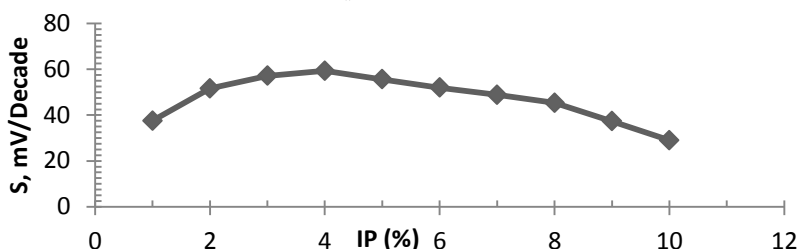
#### 1- دراسة التركيب الأمثل لمعجونة الكربون الفعالة كهربائياً:

حُضرت مجموعة من المساري تحتوي على نسب مختلفة من المعقد ومن الكربون الكرافيت والملدن DBPH، ودرست تغيرات كمون الخلية بدلالة التركيز حتى الوصول إلى التركيب الأمثل من خلال إضافة حجوم محددة على دفعات صغيرة من محلول المادة المدروسة معلوم التركيز إلى 100mL من الماء ثنائي التقطير بحيث يتزايد التركيز وصولاً إلى أعلى تركيز يتم فيه المحافظة على خطية العلاقة بين القوة المحركة الكهربائية للخلية وتركيز OND، كما هو موضح في الجدول (1).

الجدول (1): تأثير تركيب معجونة الكربون على خصائص المساري الانتقائية

R	القرائن التحليلية		التركيب % (w/w)		
	المجال الخطي $\mu\text{M}$	الميل (S) mV/Decade	الملدن (DBPH)	الكرافيت (G)	الزوج الأيوني (IP)
0.9830	1.58-209.71	37.489	49.5	49.5	1
0.9946	1.08-304.24	51.585	49.0	49.0	2
0.9940	1.08-487.94	57.120	48.5	48.5	3
<b>0.9991</b>	<b>0.58-918.09</b>	<b>59.284</b>	<b>48.0</b>	<b>48.0</b>	<b>4</b>
0.9947	1.08-304.24	55.621	47.5	47.5	5
0.9979	1.08-487.94	55.953	47.0	47.0	6
0.9864	1.58-304.24	48.805	46.5	46.5	7
0.9872	1.58-304.24	45.357	46.0	46.0	8
0.9797	2.57-304.24	37.298	45.5	45.5	9
0.9787	1.58-304.24	29.019	45.0	45.0	10

وجد رسم العلاقة بين تغير ميل المنحنيات العيارية بدلالة النسبة المئوية الوزنية للمعقد الزوج الأيوني في المعجونة الشكل (2)، أن نسبة 4% من الزوج الأيوني هي الأفضل نظراً لتقارب قيمة الميل من القيمة النظرية للميل في معادلة نرنست.



الشكل (2): دراسة تغيرات الميل بدلالة النسبة المئوية الوزنية للمعقد OND-NaTPB باستخدام الملدن DBPH

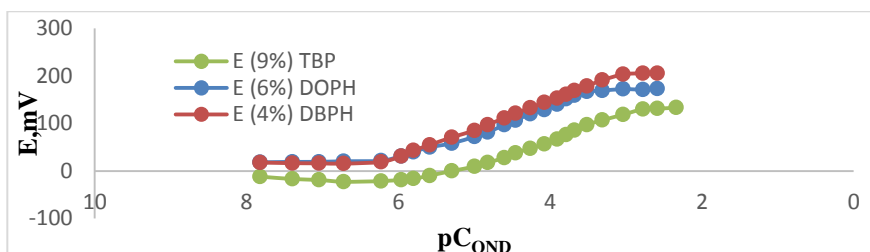
## 2- دراسة تأثير نوع الملدن على خصائص المسرى الانتقائية:

حضرت عدة مسارى تحتوي على نسب مختلفة لكل من الكرافيت والملدن والمعقد المحضر، باستخدام ثلاثة ملدنات مختلفة في خصائصها الفيزيائية وهي DOPH و DBPH و TBP، والتي تمتاز بخصائص مختلفة من حيث الوزن الجزيئي، وثابت عزل الكهربائي والقدرة على اذابة المواد، حيث يتعلق أداء وحساسية مساري معجونة الكربون بالملدن المستخدم، ومن الجدير بالذكر أن للخصائص الفيزيائية للملدنات تأثيراً كبيراً في حركية الزوج الأيوني ضمن معجونة الكربون [10]. رُسمت المنحنيات العيارية  $E=f(pC_{OND})$  لكل مسرى محضر، حيث اختيرت النسب المثلى للمعقد المحضر من أجل كل ملدن، ووضعت النتائج في الجدول (2).

الجدول (2): تأثير نوع الملدن على خصائص المسرى الانتقائية

نوع الملدن	نسبة الزوج الأيوني %	الميل mV/Decade	المجال الخطي $\mu M$	حد الكشف $\mu M$	زمن الاستجابة sec
TBP	9	53.4	2.57-1671.37	2.45	35 sec
DOPh	6	55.65	1.08-487.93	0.93	20 sec
DBPh	4	59.28	0.58-918.09	0.55	10 sec

يبين الجدول (2) أن المسرى الملدن بـ DBPH، أبدى تحسناً ملحوظاً في الخصائص التحليلية للمسرى المحضر من خلال قيمة الميل القريبية من القيمة النظرية لمعادلة نرنست وانخفاض قيمة حد الكشف الشكل (3).



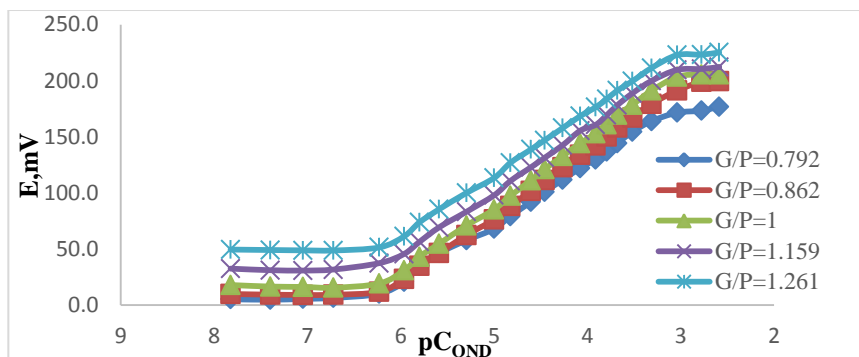
الشكل (3): تأثير نوع الملدن على خصائص المسرى الانتقائية

### 3- دراسة تأثير نسبة الكرافيت إلى الملدن G/P على أداء المسرى:

حضرت لهذه الدراسة عدة مساري تحوي نسبة مئوية وزنية ثابتة للزوج الأيوني ونسباً مختلفة من الكرافيت والملدن، وبعد إجراء الرسم البياني للمنحنى العياري الموافق للتابع  $E=f(pC_{OND})$  للمساري المحضرة، لوحظ أن النسبة  $G/P=1$  هي الأفضل، وهذا ما يوضحه الجدول (3)، لذلك تم اعتمادها في الدراسات اللاحقة كونها منحت المسرى المحضر أفضل الخصائص التحليلية من حيث المجال الخطي الواسع وزمن الاستجابة، كما هو موضح في الشكل (4).

الجدول (3): تأثير نسبة G/P على خصائص المساري الانتقائية

زمن الاستجابة (sec)	المجال الخطي $\mu M$	الميل mV/Decade	G/P	IP (%)	P (%)	G (%)
25	1.08-487.93	52.942	0.778	4	54	42
15	0.58-918.09	57.740	0.882	4	51	45
<b>10</b>	<b>0.58-918.09</b>	<b>59.284</b>	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>48</b>	<b>48</b>
20	1.08-918.09	57.170	1.133	4	45	51
35	1.08-918.09	55.493	1.286	4	42	54

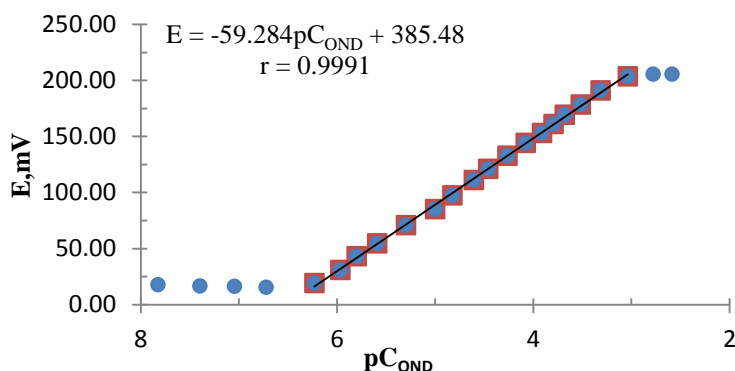


الشكل (4): تأثير النسبة G/P على أداء المساري المحضرة

#### 4- توصيف المسرى:

##### 1.4- المنحني العياري للمسرى المحضر:

لدراسة المنحني العياري للمسرى، أُخذ 100mL من الماء ثنائي التقطير وأضيف له حجوم متزايدة من محلول (OND.HCl) العياري، بحيث يزداد التركيز خطياً وصولاً إلى أعلى تركيز يتم المحافظة فيه على خطية تزايد الكمون بزيادة تركيز المحلول المقاس، وقيس كمون خلية المسرى المحضر بعد كل إضافة، ثم رُسمت العلاقة الخطية بيانياً  $E=f(pC_{OND})$ ، ووجد أن قيمة الميل قريبة من القيمة النظرية للميل في علاقة نيرنست للمسرى المحضر من العلاقة  $(E=-59.284pC_{OND}+385.48)$ ، الشكل (5).



الشكل (5): المنحني العياري لمسرى OND الانتقائي المحضر باستخدام ملدن DBPH

### 2.3- المجال التحليلي للمسرى المحضر:

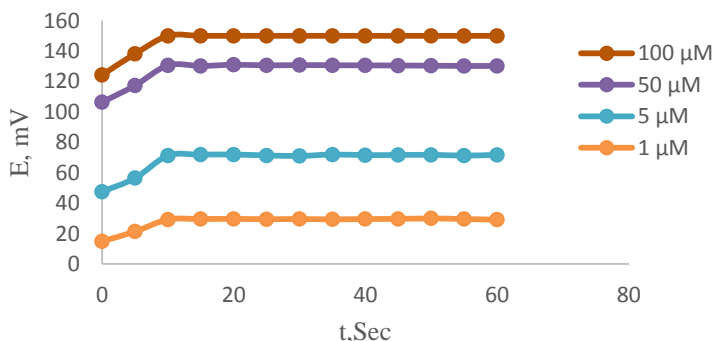
حدد المجال الخطي التحليلي الذي يعمل به المسرى المحضر كما هو موضح في الشكل (5)، حيث تراوح ما بين (0.58-918.09 $\mu$ M)، وبمعامل ارتباط وقدره 0.9991.

### 3.3- حد الكشف:

أُوجد التابع الخطي المستقيم للجزء السفلي من المنحني العياري الشكل (5) المبين وكانت معادلته ( $E=2.0739pC_{OND}+1.4942$ )، وبالحل المشترك لهذا التابع وتابع الجزء المستقيم الذي سبق ذكره بالشكل السابق، تم الحصول على نقطة تقاطع عند كمون قيمته (14.47)mV وقيمة ( $pC_{OND}=6.26$ ) والتي توافق التراكيز ( $0.55$ ) $\mu$ M من (OND.HCl) وهي قيمة حد الكشف.

### 4.3- زمن استجابة المسرى:

حُدّد الزمن اللازم للوصول إلى حالة الاستقرار لكمون المسرى المحضر باستخدام مقياسية رقمية [11]، حيث كان زمن الاستجابة عند تحديده في محاليل تراكيزها ما بين (1.0- 100.0  $\mu$ M) من (OND.HCl) يساوي 10Sec وذلك من أجل المسرى المحضر (OND-NaTPB<sub>4%</sub>SE) DBPH، كما هو موضح في الشكل (6).



الشكل (6): زمن استجابة المسرى المنتقي لـ OND المحضر باستخدام ملدن (OND-NaTPB<sub>4%</sub>SE) DBPH

### 5.3- عمر المسرى:

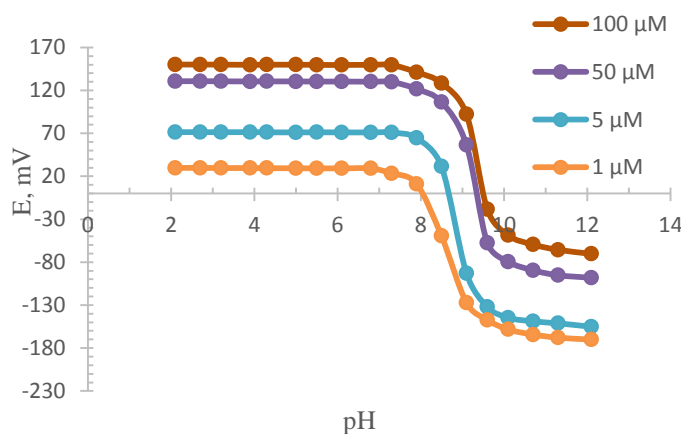
رُسم المنحني العياري للمسرى المحضر والمنتهي لمادة OND لتحديد عمر المسرى الأمثل، كما دُرِسَ بيانياً تغيرات ميل الجزء المستقيم من المنحني العياري للمسرى S مع تقدم زمن العمل t حتى حصول انخفاض واضح في قيمة الميل مما يدل على بدء خمول المسرى. وُجِدَ أن عمر المسرى المحضر يمتد حتى 50 يوماً دون تغيرات معتبرة في قيمة الميل وهذا ما يبينه الجدول (4).

الجدول (4): تأثير زمن العمل على أداء المسرى المحضر

المجال الخطي، $\mu\text{M}$	الميل S, mV/decade	زمن العمل
(OND-NATPB <sub>4%</sub> SE) DBPH		
0.58-918.09	59.284	1 ساعة
0.58-918.09	59.278	1 يوم
0.58-918.09	59.256	2 يوم
0.58-918.09	59.204	5 يوم
0.58-918.09	59.177	10 يوم
0.58-918.09	59.106	15 يوم
0.58-918.09	59.072	20 يوم
0.58-918.09	59.045	25 يوم
0.58-918.09	58.878	30 يوم
0.58-918.09	58.638	35 يوم
0.58-918.09	58.553	40 يوم
0.58-918.09	58.242	45 يوم
<b>0.58-918.09</b>	<b>58.104</b>	<b>50 يوم</b>
1.08-487.93	57.784	55 يوم
1.58-304.24	57.560	60 يوم

## 5- دراسة تأثير درجة حموضة الوسط على ثبات أداء المسرى:

دُرس تأثير تغير قيمة pH الوسط ضمن المجال (2-12) على القيمة المقاسة للكمون التوازني للمسرى المحضر DBPH (OND-NaTPB<sub>4%</sub>SE)، حيث عُمر المسرى المنتقي لمادة OND بوجود مسرى pH زجاجي ضمن محلول لـ (OND.HCl) تركيزه 1  $\mu\text{M}$ ، ثم أُضيف حجم ضئيلة من محلول HCl أو NaOH بتركيز (0.1-1.0M) حتى الوصول الى الـ pH المطلوب. سُجلت قيم الكمون و pH المحلول عند درجة الحرارة 25°C. كُرر العمل على محاليل أخرى من مادة OND بتركيز 5.0  $\mu\text{M}$  و 50.0  $\mu\text{M}$  و 100.0  $\mu\text{M}$ ، ثم رُسمت تغيرات الكمون بدلالة pH لكل تركيز مدروس كما هو موضح في الشكل (7) وتبين أن المجال الأمثل لعمل المسرى هو بين قيمتي الـ pH (2.0-7.3).



الشكل (7): دراسة تأثير قيم pH على قيم الكمون للمسرى المحضر

## 6- دراسة دقة وصحة الطريقة المقترحة باستخدام المسرى المقترح:

حُضرت مجموعة من المحاليل العيارية تقع تراكيزها ضمن المجال الخطي المعتمد حددت دقة وصحة الطريقة المقترحة، ثم طبقت علاقة الجزء المستقيم من



المنحني العياري للمسرى المنتقي لـ OND المحضر ( $E = -59.284pC_{OND} + 385.48$ ) لتحديد تركيز المحاليل، الشكل (5). أخذ متوسط التركيز وكُرر العمل خمس مرات. ووضعت نتائج التحديد بهذه الطريقة بعد إجراء المعالجة الإحصائية للنتائج في الجدول (5).

الجدول(5): تحديد دقة الطريقة المقترحة وصحتها باستخدام المسرى المحضر

R%	RSD%	C, $\mu\text{M}$		
		SD*	التركيز المحدد	التركيز المأخوذ
98.64	2.03	0.020	0.9864	1.000
99.34	1.75	0.087	4.9669	5.000
98.02	1.55	0.760	49.0123	50.000
99.76	0.93	0.926	99.7551	100.00
99.61	0.51	2.520	498.0332	500.000

\*متوسط خمس تجارب

تدل نتائج تحديد (OND.HCl) ضمن المحلول النقي باستخدام المسرى المحضر أن الطريقة المقترحة مقبولة تحليلياً لعدم تجاوز الانحراف المعياري النسبي المئوي RSD% القيمة % 2.03 من أجل التركيز  $1.0\mu\text{M}$ ، والاسترجاعية R% القيمة % 98.64، مما يؤكد دقة وصحة هذه الطريقة.

#### 7- التطبيق العملي:

استخدم المسرى المحضر لتحديد (OND.HCl) في مستحضراته الصيدلانية (حُبابة) أوندال ( $2\text{mg}/1\text{mL}$ ) من إنتاج شركة ابن حيان للصناعات الدوائية، وفومي

كايند (2mg/1mL) من إنتاج شركة ابن زهر للصناعات الدوائية، ودي فوميت (2mg/1mL) من إنتاج شركة السعد للصناعات الدوائية، وطُبقت الطريقة الكمونية المقترحة لمعرفة مدى صلاحيتها من أجل المراقبة الدوائية. يوضح الجدول (6) نتائج التحديد والمعالجة الإحصائية للطريقة المقترحة باستخدام المسرى المحضر، والتي تبين دقة وصحة الطريقة المقترحة من خلال قيم الانحراف المعياري النسبي المئوي المنخفضة وقيم الاسترجاعية الجيدة.

الجدول (6): النتائج التحليلية لتحديد في المستحضرات الدوائية

R%	RSD%	SD <sup>a</sup> , μM	COND, μM		المستحضر الدوائي
			المأخوذ	المحدد	
98.85	1.18	1.170	59.9290	60.6244	أوندال <sup>b</sup>
99.08	1.01	0.998	60.0679	60.6244	فومي كايند <sup>c</sup>
101.10	1.05	1.062	61.2936	60.6244	دي فوميت <sup>d</sup>

a متوسط خمس تجارب.

b حُبابة عيار 2mg/1mL من شركة ابن حيان للصناعات الدوائية.

c حُبابة عيار 2mg/1mL من شركة ابن زهر للصناعات الدوائية.

d حُبابة عيار 2mg/1mL من شركة السعد للصناعات الدوائية.

أُجريت مقارنة إحصائية بين النتائج التي تم التوصل إليها ونتائج الطريقة المرجعية

[12]، وذلك بحساب الاختبارين t-test و F-test [13-15]، ودلت القيم على عدم وجود

فرق معنوي يعتد به احصائياً بين الطريقتين، وهذا ما يوضحه الجدول (7).

الجدول (7): تحديد (OND.HCl) في المستحضرات الدوائية بالطريقة المقترحة والمرجعية

الطريقة المقترحة	الطريقة المرجعية <sup>f</sup> [12]		المستحضر الدوائي
98.85±1.170	100.16±0.406	R%±SD <sup>a</sup>	أوندال <sup>c</sup>
2.1978	0.8812	t-test <sup>b</sup>	
	0.1204	F-test <sup>b</sup>	
99.08±0.998	100.51±1.475	R%±SD <sup>a</sup>	فومي كايند <sup>d</sup>
2.0613	0.7731	t-test <sup>b</sup>	
	2.1843	F-test <sup>b</sup>	
101.10±1.062	98.62±1.467	R%±SD	دي فوميت <sup>e</sup>
2.3161	2.1035	t-test	
	1.9081	F-test	

a متوسط خمس تجارب.

b من أجل أربع درجات حرية وحد ثقة 95% قيمة t المجدولة 2.776 وقيمة F المجدولة 6.26.

c حُبابة عيار 2mg/1mL من شركة ابن حيان للصناعات الدوائية.

d حُبابة عيار 2mg/1mL من شركة ابن زهر للصناعات الدوائية.

e حُبابة عيار 2mg/1mL من شركة السعد للصناعات الدوائية.

f طريقة تحليلية مرجعية معتمدة من دستور الأدوية الأمريكي (USP34) تعتمد على قياس طيف الامتصاص الضوئي لمادة الأوندانسيرون هيدروكلورايد عند طول موجة 310nm.

## 8- الاستنتاجات والتوصيات:

اتسمت الطريقة التحليلية المقترحة في هذا البحث لتحديد الأوندانسيرون هيدروكلورايد باستخدام مسرى معجونة الكربون المعدلة كيميائياً بمعقد الزوج الأيوني (OND-NaTPB)، بالبساطة والسهولة وانخفاض التكاليف، والصحة من خلال قيم الاسترجاعية الجيدة، والدقة من خلال قيم الانحراف المعياري والانحراف المعياري النسبي المنوي.

تم تطبيق هذه الطريقة على مستحضرات صيدلانية تحتوي الأوندانسيرون هيدروكلورايد في تركيبها وكانت النتائج ضمن المعايير المقبولة.

نوصي بتطبيق الطريقة المقترحة على أشكال صيدلانية أخرى كالمضغوطات والشرابات السائلة.

- [1] Committee, J. F., 2021- *BNF 81 (British National Formulary) March 2021. Pharmaceutical Press.*
- [2] Commission, B. P.; Office, S., 2010- *British Pharmacopoeia 2011. Stationery Office.*
- [3] PATEL, S. A.; PATEL, K. N.; PATEL, M. R., 2022- A Novel Validated Simultaneous Equations Method for Simultaneous Estimation of Omeprazole and Ondansetron in Bulk and Pharmaceutical Preparation, *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, 25, 150-154.
- [4] GAYATRI, S. N.; PALLE, K.; SUSMITHA, T.; YUMNAM, S.; KUMAR, N. P. J. M. T. P., 2022- Spectrofluorimetric determination of ondansetron in pharmaceutical tablets: Applicability to human urine and content uniformity testing, *International Conference on Advanced Materials for Innovation and Sustainability*, 64, Part 1, 79-82.
- [5] RAKAM, G.; MALLIK, A.; SUCHARITHA, C. J. I. J. O. P. S., 2022- Method Development and Validation of Reverse Phase High Performance Liquid Chromatography Method for Estimation of Ondansetron and Pantoprazole in their Tablet Dosage Form., *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 84 (2), 483-192.
- [6] KOWTHARAPU, L. P.; KATARI, N. K.; SANDOVAL, C. A.; MUCHAKAYALA, S. K.; REKULAPALLY, V. K. J. J. O. S. S., 2022- Unique green chromatography method for the determination of serotonin receptor antagonist (Ondansetron hydrochloride) related substances in a liquid formulation, robustness by quality by design-

based design of experiments approach., ***Journal of Separation science***, 25, (10),1-15.

[7] RAHMAN, M. A. A.; SAAD, A. S.; EL-MOSALLAMY, S. S.; ELGHOBASHY, M. R.; ZAAZAA, H. E.; ATTY, S. A. J. E., **2022-** Economical Voltammetric Sensor for Sensitive Rapid Determination of Ondansetron in the Presence of Opioid Antagonist Naltrexone., ***Springer Link, Electrocatalysis***, 13, 567-579.

[8] ZAABAL, M.; DOULACHE, M.; BAKIRHAN, N .K.; KADDOUR, S.; SAIDAT, B.; OZKAN, S. A. J. E., **2019-** A facile strategy for construction of sensor for detection of ondansetron and investigation of its redox behavior and thermodynamic parameters., ***ELECTROANALYSIS***, 31 (7), 1279-1290.

[9] ABASS, A. M.; ALABDULLAH, S .S.; HASSAN, O. S.; AHMED, A. J. R. A., **2021-** Novel potentiometric sensors for determination of ondansetron hydrochloride in pure and dosage form., ***ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY***, 11 (55), 34820-34827.

[10] ISSA, Y.; ABDEL-FATTAH, H.; ABDEL-MONIEM, N. J. I. E. S., **2013-** Chemically modified carbon paste sensor for potentiometric determination of doxycycline hydrochloride in batch and FIA conditions., ***Int. J. Electrochem. Sci.***, 8, 9578.

[11] BAILEY, P.; RILEY, M. J. A., **1975-** Performance characteristics of gas-sensing membrane probes., ***Analyst***, 100 (1188), 145-156.

[12] Convention, U. S. P., **2011-** *U.S. Pharmacopeia National Formulary 2011: USP 34 NF 29. ***United States Pharmacopeial***.*

[13] Christian, G. D.; Dasgupta, P. K.; Schug, K. A., **2013-** *Analytical chemistry. ***John Wiley & Sons***.*

- [14] Patnaik, P., 2004- *Dean's analytical chemistry handbook. McGraw-Hill Education.*
- [15] Holscher, H. H., 1971- *Simplified statistical analysis: handbook of methods, examples and tables. Cahners Books.*

## دراسة تحديد المصدر للرمال في موقع الرميثة شمال غرب القريتين

علي طاهر ابراهيم\* الدكتورة ندى سلمان\*\* الدكتور سامر غدير\*\*\*

### ملخص

درست عينات رملية من أربعة مواقع في الرميثة شمال غرب منطقة القريتين بغية تحديد مصدرها. استخدم مطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR، وجهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) لتحديد هوية المادة المكونة للعينات الرملية، وجهاز الأشعة السينية المفلورة XRF لتحديد نسب الأكاسيد الداخلة في تركيبها، وتمت الدراسة المجهرية بالمجهر المكبر بهدف تحديد بعض المؤشرات الشكلية الهامة لتفسير ظروف نقل الحبات. أظهرت تكشفات الرمال المدروسة أنها سائبة ذات لون أبيض وأبيض مصفر في حين تتلون في بعض المناطق باللون الأصفر. تبين أن تركيب الرمال في المنطقة المدروسة كوارتز بطوره البلوري  $\alpha$ ، ناتج عن تجوية صخور غرانيتية وغنايسية معرضة لعدة دورات ترسيبية في ظروف مناخ شبه رطب، وحددت صخور الركيزة البلورية المتكشفة في منطقة الدرع العربي كصخور مصدر للرمال. تجلت مؤشرات النقل الريحي بدرجة نضج فيزيائية وكيميائية عالية، ودرجة تكور واستدارة جيدة.

الكلمات المفتاحية: الرميثة - رمال - صخور غرانيتية.

\* طالب دكتوراه- قسم الجيولوجيا- كلية العلوم- جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا.

\*\* أستاذ مساعد في قسم الجيولوجيا بكلية العلوم في جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

\*\*\* أستاذ مساعد في المعهد العالي للبحوث البحرية في جامعة تشرين - اللاذقية- سورية.

## Study of the coefficients of the particle size of the sands at Al-Rumaila site, northwest of Al-Qaryatein area

\* Ali Taher Ibrahim \*\*Dr Nada Salman \*\*\*Dr. Samer Ghadeer

### Abstract

Sand samples from four sites in Rumaila, northwest of Al-Qaryatein, were studied in order to determine their source. The FTIR infrared spectrometer and the X-ray diffraction device was used to determine the identity of the material constituting the sand samples, and the X-ray fluorescence device (XRF) was used to determine the proportions of the oxides involved in its composition. The microscopic study was carried out using a magnifying microscope in order to identify some important morphological indicators to interpret the grain transport conditions, such as roundness and roundness. The studied sand excavations showed that it is loose with a white and yellowish-white color, while it is colored yellow in some areas. It was found that the composition of sand in the studied area is quartz in its  $\alpha$ -crystalline phase, resulting from the weathering of granitic and gneissic rocks subjected to several sedimentation cycles in semi-humid climate conditions. The wind transport indicators showed a high degree of physical and chemical maturity, and a good degree of roundness and roundness.

Keywords: Al-Rumaila – Sands – granitic Rocks

\* Postgraduate student - PhD - Department of Geology, Faculty of Science, Tishreen University - Syria.

\*\*Assistant Professor in the Department of Geology, Faculty of Science, Tishreen University - Syria.

\*\*\*Assistant Professor at the Higher Institute for Marine Research at Tishreen University – Syria.



## 1-مقدمة:

تتشكل التوضعات الرملية بفعل تجوية صخور سابقة متنوعة التراكيب، ونقلها من مصادرها وترسيبها في أماكن تشكلها النهائية.

يختلف نوع الرمال تبعاً لنوع صخور المصدر وكذلك للظروف التي تعرضت لها هذه الصخور من عوامل الحت والتعرية (الفيزيائية والكيميائية)، وهو ما يؤثر على مكوناتها الفلزية فيتحلل بعضها ويبقى الأكثر ثباتاً. [1]

تكشف البيانات المورفولوجية والفلزية والجيوكيميائية للتوضعات الرسوبية بشكل عام والرملية بشكل خاص عن طبيعة صخور المصدر، وآليات النقل المختلفة وظروف المناخ القديم، حيث ترتبط التراكيب الكيميائية المحددة للتوضعات بتركيب صخور المصدر التي نتجت عن تجويتها وتآكلها، كما يعتبر شكل الحبات من المؤشرات الهامة لتفسير ظروف نقل الحبات وترسيبها. [2][3][4][5][6]

على الرغم من أن بعض التراكيب الجيوكيميائية يمكن أن تتغير أثناء التجوية بفعل عمليات الأكسدة والدياجينيز، [7][8] إلا أنها تعد الأداة القيمة في دراسة أصل التوضعات الرملية. [4]

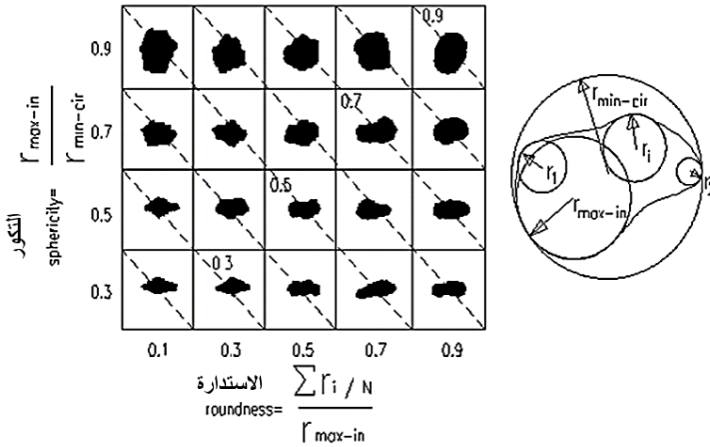
يُدرس تاريخ نقل الرسوبيات من خلال شكلها الخارجي وكرويتها واستدارتها وتوصف وفقاً لشكلها الخارجي إلى [9]: متساوية الأبعاد، مسطحة، عصوية الشكل.

يعبر التكور عن درجة اقتراب الحبة من الشكل الكروي تبعاً للنسبة بين المحاور الثلاثة الرئيسية للحبيبة، بينما تعبر الاستدارة عن درجة إنحناء أركان الحبة وتشير إلى نعومة الحواف بصرف النظر عن شكلها، فيمكن أن نقسم الحبات تبعاً لمقياس الاستدارة المعتمد عالمياً كما هو مبين في الجدول (1) المخصص للتصنيف. [9]

يتم حساب درجة التكور والاستدارة من خلال علاقة نصف قطر الدائرة المغلفة للحبة مع أنصاف أقطار الدوائر المحتواة ضمنها، ولتسهيل عملية الحصول على القيم تم تمثيلها كما هو مبين في الشكل (1)، حيث ومن خلال مقارنة شكل الحبات معه يمكن معرفة درجة التكور والاستدارة للحبات.

يعتبر شكل الحبات مؤشراً لآلية ومسافة النقل، وخاصة للحبات ذات المقاومة العالية للفعل الميكانيكي كفلز الكوارتز، حيث يبدأ تغير شكل حبة الكوارتز بالوضوح باتجاه التكور والاستدارة عندما تنقل مسافة لا تقل عن 300 كم، [10] [11] وقد تم تأكيد الدور الأكبر للنقل الريحي بـ 100 حتى 1000 مرة في حدوث التكور والاستدارة من النقل المائي، [11]

حيث يشير الرمل المتمتع بحبات كوارتزية التركيب ذات تكور واستدارة جيدة تتجاوز 0.49 إلى وجود دور للنقل الريحي في تاريخه ضمن إحدى دوراته الترسيبية. [10] [11]



الشكل (1) تصنيف الحبات حسب درجة التكور والإستدارة. [9]

الجدول رقم (1) تصنيف الحبات حسب درجة الإستدارة. [9]

القيم	الاستدارة
0.17-0.12	مزواة جداً
0.25-0.17	مزواة
0.35-0.25	تحت مزواة
0.49-0.35	تحت مستديرة
0.70-0.49	مستديرة
1.00-0.70	مستديرة جداً

## 2- إشكالية، أهمية البحث وأهدافه:

يعد منشأ الرمال الكوارتزيتية شبه النقية في منطقة القريتين محط تساؤل؛ باعتبار تركيبها لا يتوافق والصخور النارية الموجودة في رقعة الجمهورية العربية السورية 1:1000000، وبالتالي فإن لمعرفة منشأ هذه الرمال والتعرف على طبيعة صخور المصدر دوراً هاماً في تفسير طريقة تشكلها، والاهتمام بها نابع من أهميتها الاقتصادية كونها تعد مواد خام للعديد من الصناعات المتطورة كالصناعات الزجاجية وغيرها.

يهدف هذا البحث إلى: تحديد صخور المصدر للتوضعات الرملية في منطقة الدراسة وطبيعة الوسط الناقل من خلال دراسة المحتوى الفلزي والكيميائي وبعض المؤشرات الشكلية.

## 3- منطقة الدراسة:

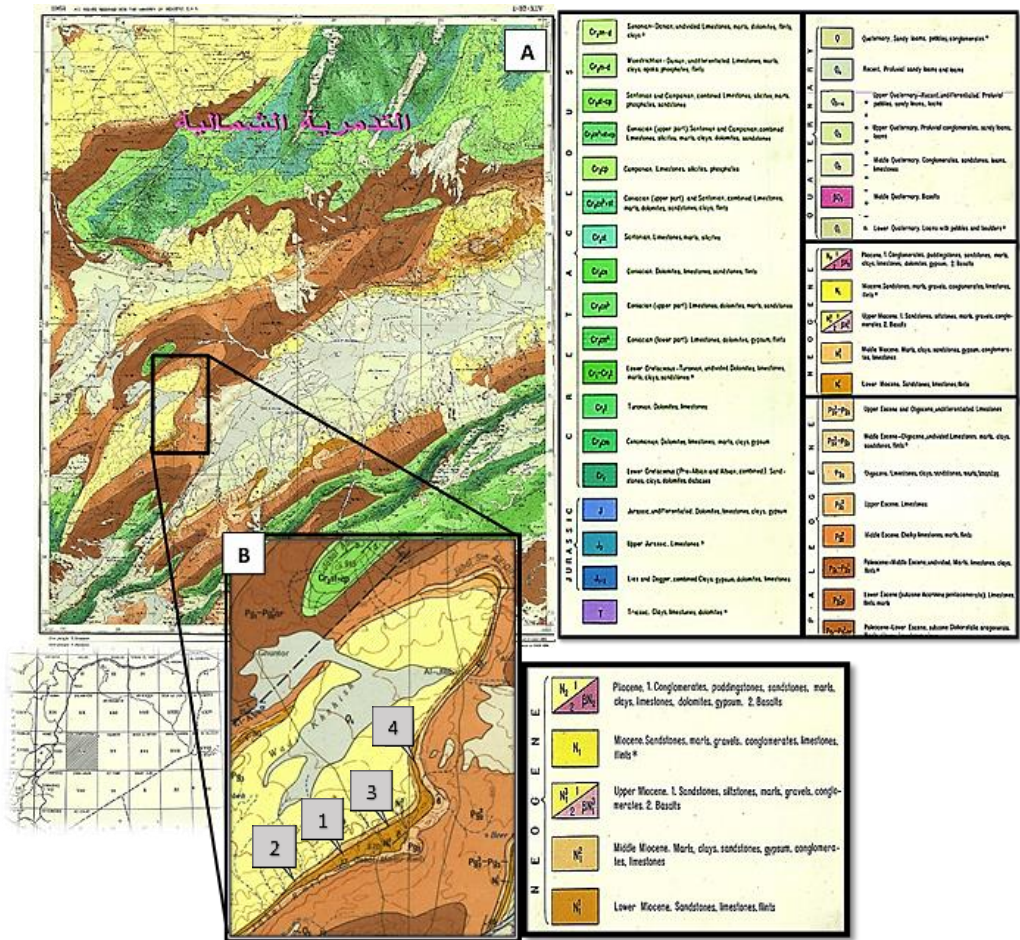
تمتد منطقة الدراسة شمال غرب بلدة القريتين حيث يبين الشكل رقم (2) موقع منطقة الدراسة على الخارطة الجيولوجية لرقعة القريتين بمقياس 1:200000، ضمن الإحداثيات الآتية:

$$E: 37^{\circ}, 5', 00'' - 37^{\circ}, 18', 00''$$

دراسة تحديد المصدر للرمال في موقع الرميلا شمال غرب القريتين

N: 34°, 15', 00" – 34°, 22', 06"

كما تظهر التنكشفات التي تم أخذ العينات منها، حيث تشكل منطقة الدراسة جزءاً من الأجنحة الشمالية الغربية للسلسلة التدمرية الجنوبية، وتظهر الرمال على شكل عدسة في الطرف الشمالي الغربي للسلسلة ضمن تلال طولانية تأخذ اتجاه شمال شرق قليلاً - جنوب غرب بشكل مواز لاتجاه الطي العام.



الشكل رقم (2): الخارطة الجيولوجية لرقعة القريتين بمقياس 1:200000 ومنطقة الدراسة وموقعها على الخارطة الجيولوجية السورية (A)، ومنطقة الدراسة (الرميلا) (B). [12]

#### 4- طرائق البحث ومواده:

قسمت آليات العمل إلى مرحلتين العمل الحقلية والعمل المخبري.

تم على صعيد العمل الحقلية إجراء:

- جولات حقلية لمنطقة الدراسة، وتصوير ورفع أعمدة طبقية ممثلة للتكشفات في كل موقع، وجمع وتوثيق العينات اللازمة للدراسة من المواقع المدروسة، وذلك حسب الحاجة والضرورة العلمية.

تم، على صعيد العمل المخبري إجراء:

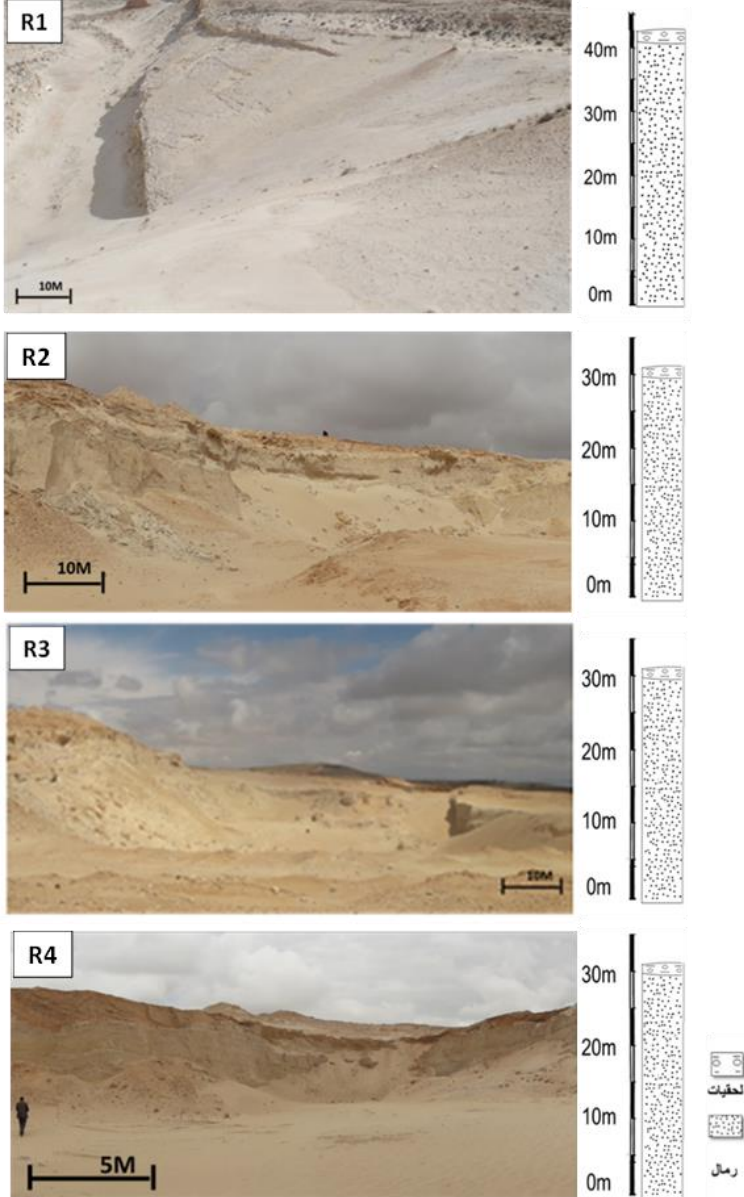
- تحليل بمطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR (Infrared spectroscopy) من نوع Jasco410 (كلية العلوم-جامعة البعث) في المجال  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  لأجل تحديد هوية المادة المكونة للرمال المدروسة (التركيب الفلزي) في أربعة عينات.
- تحليل كيميائي للأطوار الفلزية في عينة واحدة بواسطة جهاز قياس انعراج الأشعة السينية (XRD) من نوع Philips-Pw-1840 (كلية العلوم-جامعة البعث).
- تحليل كيميائي لنسب العناصر (الأكاسيد) الداخلة في تركيب 4 عينات بواسطة جهاز التحليل بالأشعة المفلورة (X-RAY Fluorescence) بغية تحديد التركيب الدقيق.
- دراسة مجهرية لثماني عينات رملية وتحديد شكل الحبات فيها من خلال المجهر المكبر من نوع MOTIC (المعهد العالي للبحوث البحرية-جامعة تشرين).

#### 5- النتائج والمناقشة:

##### 5-1- المواقع المدروسة حقلياً في منطقة الدراسة:

تظهر التوضعات في المواقع الأربعة على شكل تشكيلات رملية سائبة متكشفة تختلف سماكاتها الظاهرة من موقع إلى آخر حيث تتراوح ما بين 30-40م، تعلو التشكيلات الرملية طبقة من اللحيات والتراب بسماكة وسطية حوالي 1.5م. تبدو تكشفات الرمال

بلون أبيض بشكل عام في حين تأخذ اللون الأبيض المصفر في بعض المواقع كما هو مبين في الشكل (3).

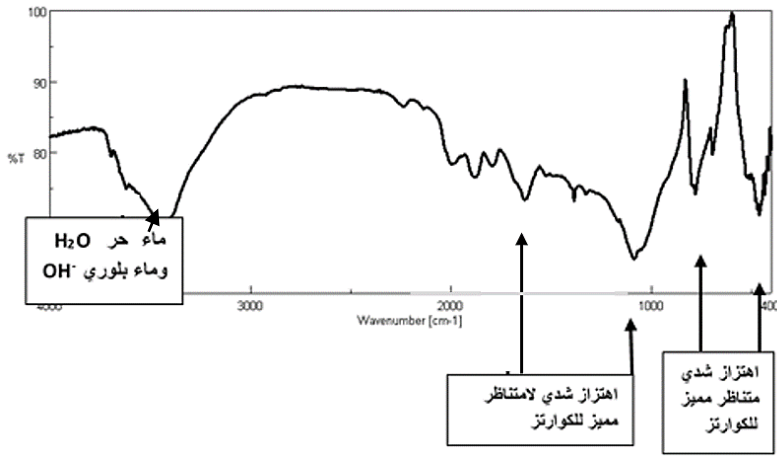


الشكل رقم (3): الصور الحقلية والأعمدة الطباقية للمواقع الأربعة

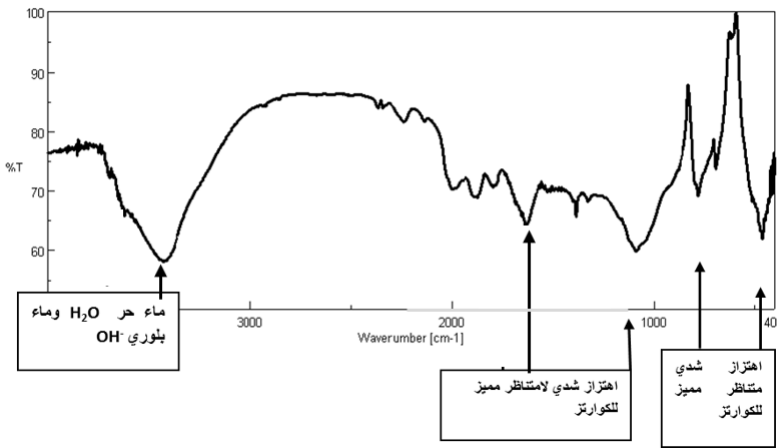
## 2-5 نتائج الدراسة المخبرية:

### 5-2-1- أطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR:

تبدى أطياف امتصاص الأشعة تحت الحمراء نفس الذرى عند مجالات طاقة محددة للعينات الأربعة المقاسة ويعكس سمات بنيوية دقيقة للسيليكا المبلورة على شكل فلز الكوارتز  $SiO_2$  وهو ما يميز منطقة الدراسة (الأشكال: 4-5-6-7)، ويوضح ذلك من خلال نوع الاهتزاز للروابط الذرية للجزيئات المؤلفة للبنية البلورية للكوارتز.



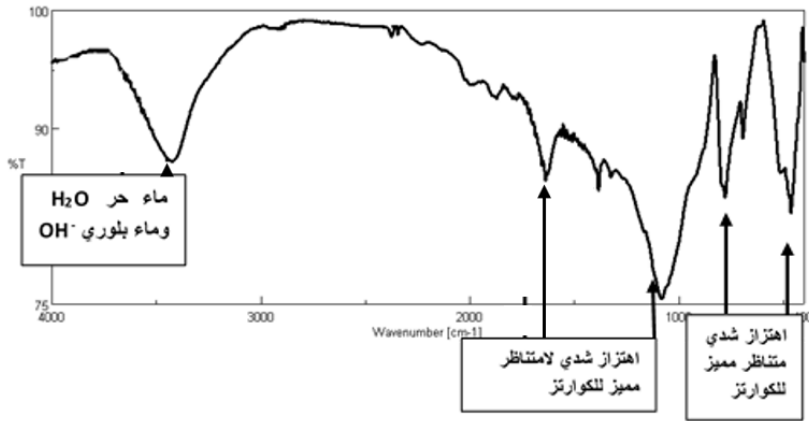
الشكل رقم (4): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لرمال الموقع R1



الشكل رقم (5): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لرمال الموقع R2



الشكل رقم (6): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لرمال الموقع R5



الشكل رقم (7): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لرمال الموقع R4

أظهرت أطيف العينات الرملية حزم امتصاص ضمن المجال 3800-3200 تعود لمجموعة الهيدروكسيل OH وأخرى عند المجال 1630 للرابطة H-O-H [13]. يميز الكوارتز ارتباط ثنائي أوكسيد السيليكون اللامائي على شكل رباعيات وجوه لأربع روابط من Si-O، وهذه تنعكس بدورها في نموذج اهتزاز شدي لا متناظر عند الذروة  $1082\text{ cm}^{-1}$ ، كذلك تنعكس روابط Si-O-Si ضمن بنية الكوارتز وفق نموذج اهتزاز شدي متناظر عند كل من الذروتين  $779\text{ cm}^{-1}$  و  $691\text{ cm}^{-1}$ ، وتميز الذروة  $779\text{ cm}^{-1}$

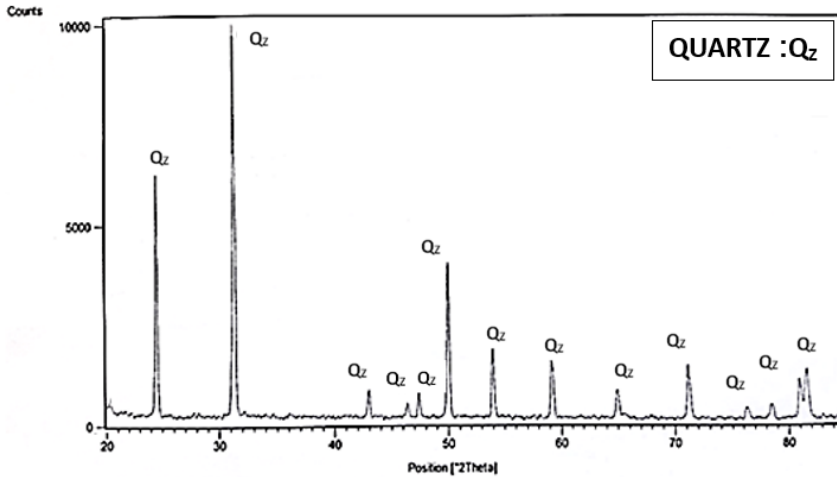


الكوارتز بطوره البلوري  $\alpha$ ، بينما تنعكس رباعيات الوجوه السيليكاتية في بنية الكوارتز عند الذروة  $460\text{ cm}^{-1}$  وفق نموذج اهتزاز انحنائي مؤكداً وجود الكوارتز. [14][13]

### 5-2-2 طيف انعراج الأشعة السينية (XRD):

بحكم تشابه السمات العامة لأطياف IR لكافة المواقع فقد تم إجراء قياس انعراج الأشعة السينية لعينة واحدة من الرمال، وقد أعطى طيف الانعراج طيف وحيد الطور لفلز الكوارتز، الشكل (8)، ولم تظهر الشوائب على شكل أطوار مما يدل على عدم وجودها بحالة بلورية أو لأنها بكميات قليلة غير كافية لتظهر على شكل أطوار مستقلة واضحة.

[15]



الشكل رقم (8): طيف انعراج الأشعة السينية XRD يظهر طور وحيد وهو الكوارتز.

### 5-2-3 دراسة المحتوى الكيميائي:

تتقاطع نتائج التحليل الكيميائي مع نتائج كل من قياسي IR و XRD من حيث درجة نقاوة الطور المتبلور ولكن يُظهر هذا التحليل أيضاً نسب جميع الأكاسيد المحتمل وجودها في العينات المدروسة والتي تشكل مجموع الشوائب ضمن العينات. يبين (الجدول:2) محتوى

العينات الرملية من الأكاسيد الرئيسية، حيث نلاحظ النسبة المسيطرة لأكسيد السيليسيوم ( $\text{SiO}_2$ ) في جميع العينات (85.08-98.24%)، بينما كانت النسب منخفضة للأكاسيد الأخرى، حيث تراوحت قيم  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  بين (0.087-0.49%)، وقيم  $\text{Al}_2\text{O}_3$  بين (0.32-1.08%)، وقيم  $\text{Na}_2\text{O}$  بين (0.07-0.28%)، و  $\text{K}_2\text{O}$  بين (0.13-0.21%)، و  $\text{CaO}$  بين (0.17-6.84%)، وقيم  $\text{TiO}_2$  بين (0.04-0.09%).

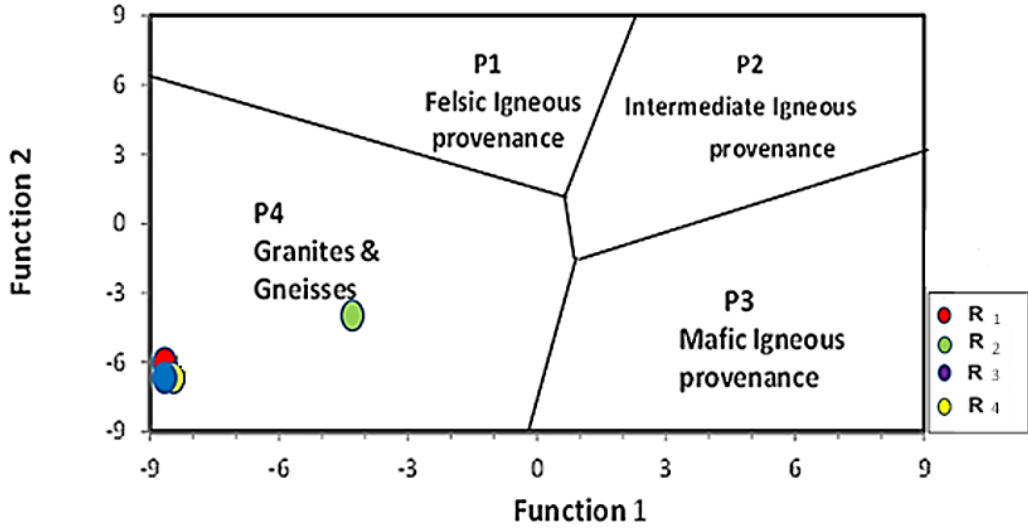
الجدول رقم (2): محتوى العينات الرملية من الأكاسيد الرئيسية.

L.O.I	$\text{TiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	
0.42	0.04	0.28	0.21	0.10	0.17	0.45	0.087	98.24	R1
6.18	0.09	0.08	0.14	0.02	6.84	1.08	0.49	85.08	R2
3.62	0.07	0.07	0.13	0.05	2.84	0.89	0.29	92.04	R3
2.02	0.08	0.17	0.15	0.04	0.51	0.32	0.30	96.41	R4

تم استخدام معادلات دالة تمييز المصدر باستخدام العناصر الرئيسية لتحديد صخور المصدر وهي عبارة عن معادلتين ( $F_1, F_2$ )، يستخدم فيها النسب المئوية للأكاسيد ( $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ )، حيث ومن خلال نتيجة قيمتي هاتين المعادلتين يمكن التنبؤ بنوع صخور المصدر من خلال مخطط مصمم لهذا الغرض ومقسم إلى أربعة نطاقات ( $P_1, P_2, P_3, P_4$ )، ويعبر كل نطاق عن صخور مصدر معينة، ( $P_1$ ): صخور أساسية-  $P_2$ : صخور متوسطة الحموضة-  $P_3$ : صخور حامضية-  $P_4$ : صخور غرانيتية وغنايسية معرضة لعدة دورات ترسيبية) ويعبر عن هذه الدالة بواسطة المعادلتين: [16]

$$F_1 = -1.773(\text{TiO}_2) + 0.607(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0.76(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 1.5(\text{MgO}) + 0.616(\text{CaO}) + 0.509(\text{Na}_2\text{O}) - 1.244(\text{K}_2\text{O}) - 9.09.$$

$$F2 = 0.445(TiO_2) + 0.07(Al_2O_3) - 0.25(Fe_2O_3) - 1.142(MgO) + 0.438(CaO) + 1.475(Na_2O) + 1.426(K_2O) - 6.861.$$



الشكل (9) مخطط دالة تمييز المصدر باستخدام العناصر الرئيسية. [16]

تبين من خلال الشكل (9)، أن مصدر التوضعات الرملية المدروسة هو عبارة عن صخور غرانيتية وغنايسية متحولة ومتعرضة لعدة دورات ترسيبية، ولتقييم تأثيرات التجوية على صخور المصدر تم استخدام المؤشر الكيميائي للتجوية (CIW)، [17] والذي يتم الحصول عليه من خلال المعادلة المولية لمكونات الأكاسيد وفق العلاقة:

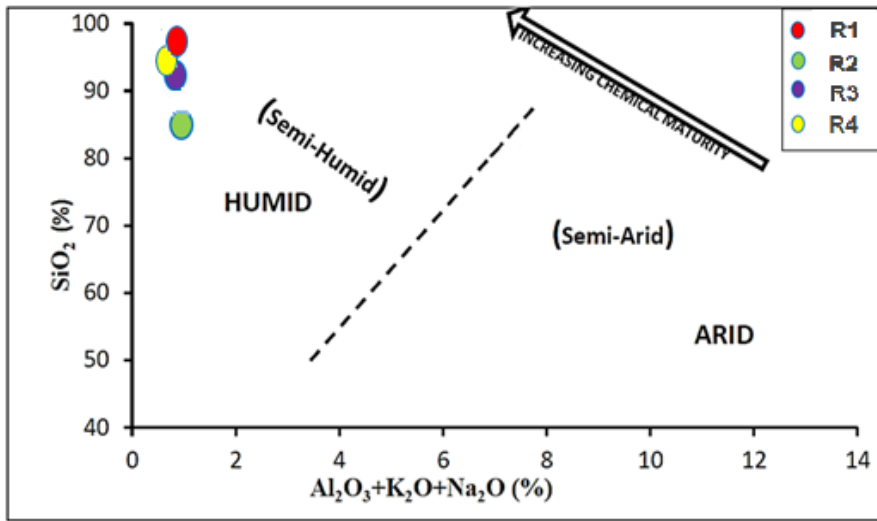
$$CIW = \text{molecular: } [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O)] * 100$$

الجدول رقم (3) نتائج المؤشر الكيميائي للتجوية لعينات البحث.

العينات	R1	R2	R3	R4
<b>CIW</b>	49.42	89.14	88.54	53.36

أظهرت نتائج المؤشر الكيميائي للتجوية لعينات مواقع البحث قيماً تتراوح بين (49.42-89.14)، كما هو موضح في الجدول (3)، وقد بلغت قيمة المتوسط (67.81)، مما يشير لظروف تجوية كيميائية معتدلة بشكل عام، وهو ما يدل بالمقابل على تأثير جيد للتآكل بفعل فيزيائي في مناخ شبه رطب. [17]

استخدم مخطط تحديد شروط المناخ لمنطقة المصدر، [18] الموضح في الشكل (10) لتحديد الظروف المناخية في منطقة المصدر، والذي يعتمد على العلاقة بين النسب المئوية لـ ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ )، مقابل النسبة المئوية لـ ( $\text{SiO}_2$ ) وقد أكد أن الظروف المناخية السائدة في منطقة المصدر شبه رطبة.

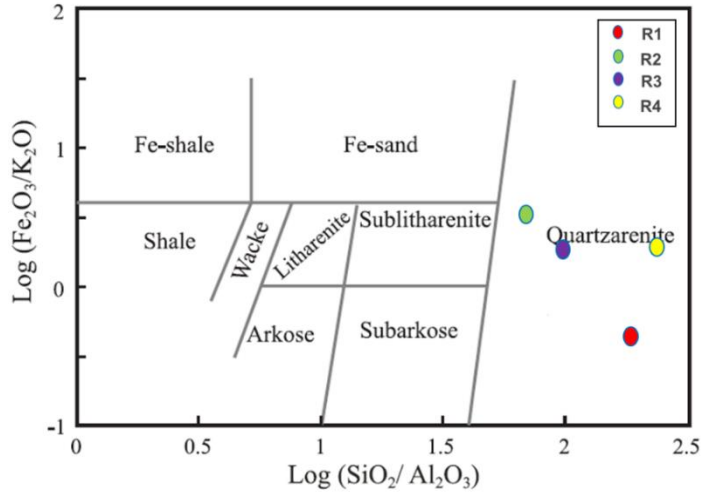


الشكل (10) مخطط شروط المناخ لمنطقة المصدر. [18]

يتم تحديد درجة النضج من خلال التركيب الفلزي والكيميائي للتوضعات الرملية حيث تقسم إلى ثلاثة أنواع رئيسية:

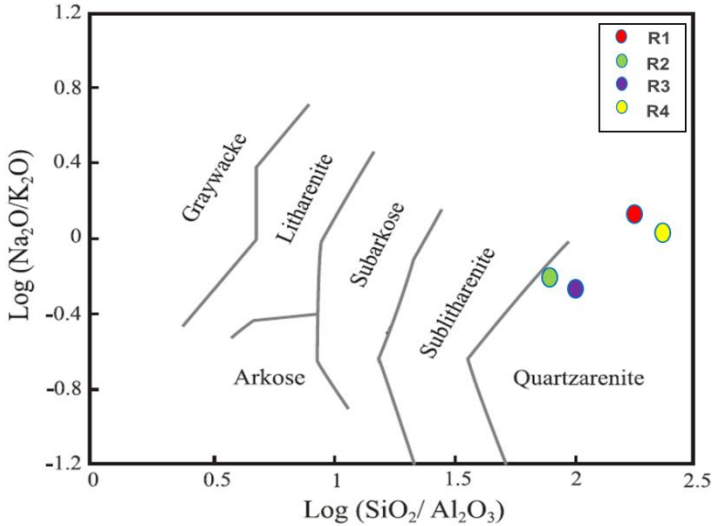
- 1- أرينيت كوارتزي: ناضج فيزيائياً وكيميائياً. 2-واكي: ناضج كيميائياً وغير ناضج فيزيائياً.
- 3- أركوز: ناضج فيزيائياً وغير ناضج كيميائياً. [19][20]

يعبر النضج الفيزيائي عن محتوى الرمال من الكوارتز مقابل المكونات والقطع الصخرية، حيث يزداد بزيادة نسبة الكوارتز، في حين يعبر النضج الكيميائي عن محتواها الفلزي من الكوارتز مقابل الصفاح ويزداد أيضاً بزيادة نسبة الكوارتز.



الشكل (11) مخطط التصنيف الجيوكيميائي للرمال بدلالة العلاقة بين أكسيد السيليسيوم

والألومنيوم مع أكسيد الحديد والبوتاسيوم. [21]



الشكل (12) مخطط التصنيف الجيوكيميائي للرمال بدلالة العلاقة بين أكسيد السيليسيوم

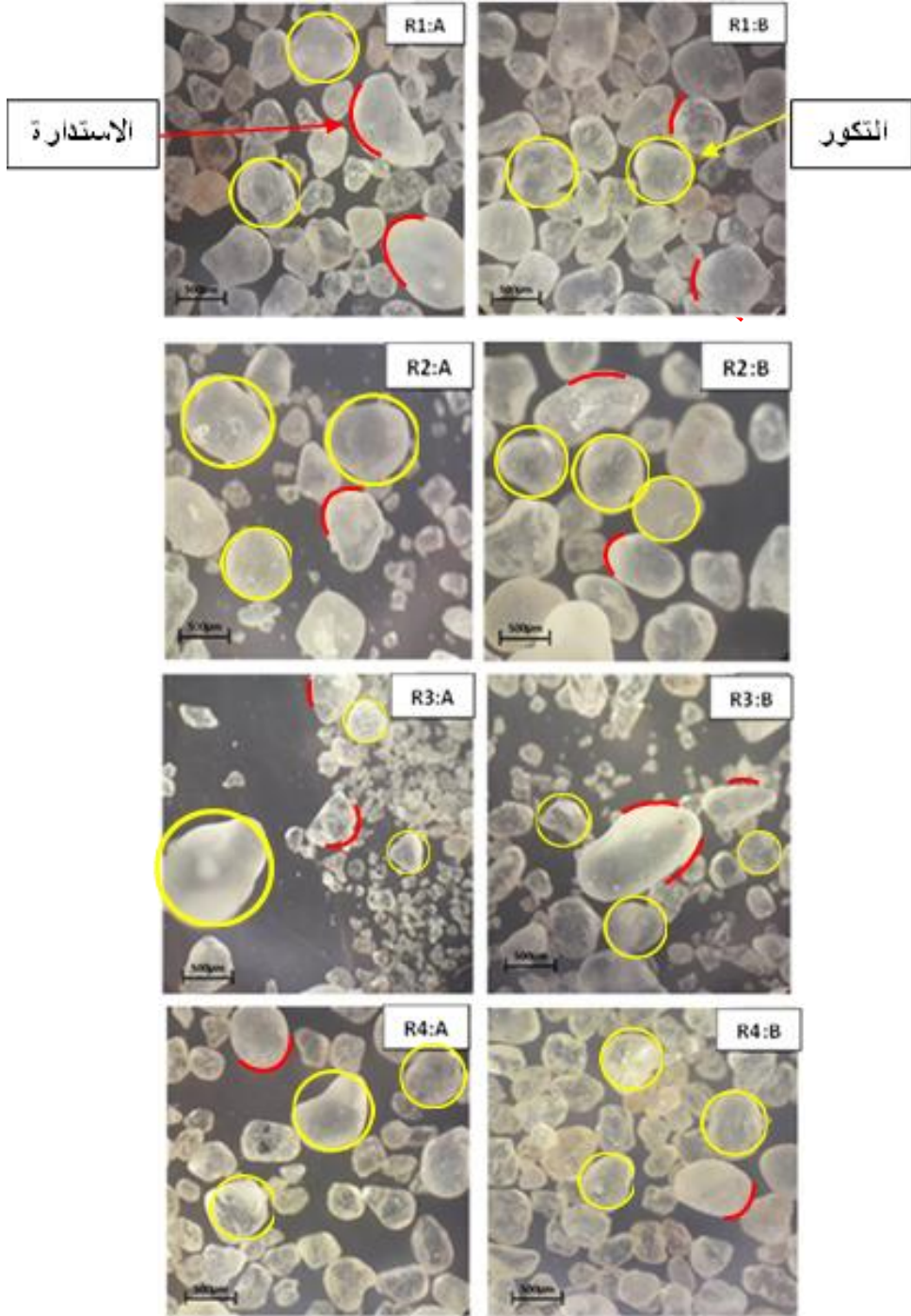
والألومنيوم مع أكسيد الصوديوم والبوتاسيوم. [21]

تتناسب محصلة النضج الكيميائي والفيزيائي طرداً مع مسافة النقل، حيث تزداد بازدياد مسافة النقل. [20]

تبين من خلال إسقاط قيم الأكاسيد الرئيسية للعينات الرملية المدروسة على مخططات التصنيف الجيوكيميائي في الشكلين (11) و(12)، أن التوضعات الرملية المدروسة تقع ضمن تصنيف الأرينيت الكوارتزي، مما يشير إلى درجة نضج فيزيائية وكيميائية عالية وهو ما يدل على أنها قطعت مسافة كبيرة أثناء عملية النقل.

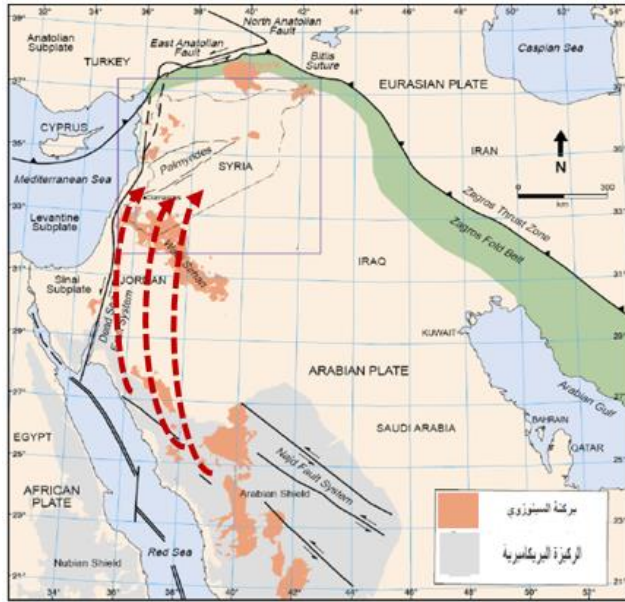
#### 5-2-4 الدراسة المجهرية:

نلاحظ من خلال شكل حبات الرمال المدروسة درجة التكور والاستدارة العالية (0.7-0.9) الشكل (13) مما يدل على أن الرمال قطعت مسافات كبيرة، حيث نتجت هذه الأشكال عن الفعل الميكانيكي الشديد لاصطدام الحبات ببعضها البعض وهو ما يحققه العامل الريحي، الأمر الذي يدعمه درجة النضج الفيزيائي والكيميائي العالية للرمال والمنعكسة على شكل تركيب فلزي واحد مما يؤكد على عملية اصطفاء انتقائي تبعاً للوزن النوعي، مما يدل بشكل حتمي على عامل النقل الريحي.



الشكل (13) صور مجهرية توضح التكور والإستدارة في العينات المدروسة.

بينت النتائج أن الرمال في منطقة الدراسة، تمت تجويتها من صخور أم غرانيتية وغنايسية ومتعرضة لعدة دورات ترسيبية، ضمن شروط مناخية شبه رطبة، متأثرة بنشاط حت وتعرية فيزيائية جيدة ومعدل تجوية كيميائية معتدل، ونظراً لأن هذا النوع من الصخور غير موجود على الإطلاق ضمن حدود أراضي الجمهورية العربية السورية، فإن محصلة النتائج تصل لافتراح أن صخور الركيزة البلورية المتكشفة في منطقة الدرع العربي هي الصخور الأم لهذه الرمال الشكل (14)، والتي تبعد مسافة تتجاوز 1000 كم عن منطقة الدراسة ويهيمن على



الشكل (14) أماكن تكشف الركيزة البلورية في الدرع العربي واتجاه تيار النقل القديم

للسوبيات، [22] معدل من قبل الباحث.

صخورها الغرانيت والغنايس، وبشروط مناخية مطابقة، وأن اتجاه النقل يتوافق مع اتجاه التيار القديم لنقل الرسوبيات من الجنوب الغربي نحو الشمال والشرق. [22]



## 6-الاستنتاجات والتوصيات:

توصل البحث للنتائج الآتية:

1- تتكون الرمال في منطقة الرميطة من فلز الكوارتز بطوره البلوري  $\alpha$  وبدرجة نقاوة عالية.

2- نتجت رمال منطقة الدراسة عن تجوية صخور غرانيتية وغنايسية معرضة لعدة دورات ترسيبية بشروط مناخ شبه رطب.

3- تعتبر صخور الرميطة البلورية المنكشفة في منطقة الدرع العربي هي الصخور الأم لهذه الرمال تبعاً لنوع وشكل مكونات التوضعات الرملية وذلك بالعلاقة مع اتجاه النقل القديم للرسوبيات.

4- حُدد الوسط الريحي كوسط ناقل، وتجلت مؤشرات النقل الريحي بدرجة تكور واستدارة جيدة ودرجة نضح فيزيائية وكيميائية عالية.

**يوصي البحث** بمتابعة دراسة منشأ الرمال في المناطق المجاورة بهدف ربطها بمنطقة الدراسة.

المراجع:

- [1] DEER, W, A; HOWIE, R, A; AND ZUSSMAN, J, 1992. *An Introduction to The Rock forming Minerals*. XVI. Longman Scientific & Technical, Harlow, Essex.
- [2] DICKINSON, W, R; SUCZEK, C, A, 1979. *Plate Tectonics and Sandstone Compositions*. American Association of Petroleum Geologist, 63, 2164–2182.
- [3] VALLONI, R; MEZZARDI, G, 1984. *Compositional Suites of Terrigenous Deepsea Sands of The Present Continental Margins*. Sedimentology, 31, 353–364.
- [4] BHATIA, M, R; CROOK, K, A, W, 1986. *Trace Element Characteristics of Greywackes and Tectonic Setting Discrimination of Sedimentary Basins*. Contributions to Mineralogy and Petrology, 92, 181–193.
- [5] MCLENNAN, S, M; HEMMING, S; MCDANIEL, D, K; HANSON, G, N, 1993. *Geochemical Approaches to Sedimentation, Provenance and Tectonics*, In Johnsson, Geological Society of America, Special Papers 285, 21–40.
- [6] ARMSTRONG-ALTRIN, J, S; LEE, Y, I; VERMA, S, P; RAMASAMY, S, 2004. *Geochemistry of Sandstones from The Upper Miocene Kudankulam Formation, Southern India Implication for Provenance, Weathering and Tectonic Setting*. Journal of Sedimentary Research, 74(2), 285–297.

[7] DICKINSON, W, R, 1985. *Interpreting Provenance Relation from Detrital Modes of Sandstones*, In Zuffa, *Provenance of Arenites*. NATO ASI Series, C 148, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 333–363.

[8] NESBITT, H, W; YOUNG, G, M, 1989. Formation and Diagenesis of Weathering Profile. *Journal of Geology*, 97, 129–147.

[9] KRUMBEIN, W, 1941. *Measurement and Geological Significance of Shape and Roundness of Sedimentary Particles*.

[10] BOGGS, S, 2006. *Principles of Sedimentology and Stratigraphy*. Fourth Edition, Upper Saddle River, New Jersey 07458.

[11] RUSSELL, R, D; TAYLOR, R, 1937. *Roundness and Shape of Mississippi River*. *The Journal of Geology*. DOI:10.1086/624526.

[12] بونيكاروف، فراجييف، 1963. *الخارطة الجيولوجية لرقعة القرينتين بمقياس 1:200000 مع مذكرتها الإيضاحية*.

[13] MOENHE, H, 1974. *Silica the Three-Dimensional Silicates Borosilicate's and Beryllium Silicates, The Infrared Spectra of Minerals*. Ed V.C Farmer, Mineralogical society, London

[14] NAKAOTO, K, 1986. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Willey Interscience, New York.

- [15] *Powder diffraction Files Search Manual Minerals*, 2003, joint committee on powder diffraction standards, USA.
- [16] ROSER, B, P; KORSCH, R, J, 1988. *Provenance Signatures of Sandstone–Mudstone Suites Determined Using Discriminant Function Analysis of Major-Element Data*. *Chemical Geology*, 67, 119–139.
- [17] CULLERS, R, L, 2000. *The Geochemistry of Shales, Siltstones and Sandstones of Pennsylvanian–Permian Age, Colorado, USA*. implications for provenance and metamorphic studies, *Lithos*, 51, 181–203.
- [18] SUTTNER, L, J; DUTTA, P, K, 1986. *Alluvial Sandstone Composition and Paleoclimate Framework Mineralogy*. *Journal of sedimentary petrology*, Vol.56: 329.345.
- [19] SELLY, R,C, 1976. *An Introduction to Sedimentology*. Academic Press, London, New York, San Francisco.
- [20] FOLK, R, L, 1974. *Petrology of Sedimentary Rocks*. Hemphill, Austin.
- [21] HERRON, M, M, 1988. *Geochemical Classify Cation of Terrigenous Sands and Shales from Core or Log Data*. *Journal of Sedimentary Petrology*, 58, 820–829.
- [22] BREW, G, BARAZANGI, M, AL-MALEH, A, SAWAF, T, 2001. *Tectonic and Geologic Evolution of Syria*.

## توسيع حل جملة معادلات خطية ضبابية إلى حل جملة

### خطية ضبابية عقدية

الباحث: ورد ابراهيم فرج

قسم الرياضيات - كلية العلوم - جامعة البعث

#### ملخص البحث:

في هذا البحث قدّمنا دراسة لقابلية حل جملة معادلات خطية ضبابية بمتغيرات وثابت (الطرف الأيمن) ضبابية عقدية أما المعاملات فأعداد حقيقية، حيث تم توسيع مجال الدراسة من متغيرات وثابت ضبابية حقيقية إلى ضبابية عقدية باستخدام طرائق تحليلية معروفة وهي: طريقة فريدمان، طريقة سعيد عباس بندي وماجد علوي، مقارنة حسابية، وناقشنا مدى فعاليتها في حل جملة المعادلات الخطية الضبابية العقدية بحل أمثلة عددية لكل طريقة. لتكون خطوة في إيجاد طرائق مطورة عن الطرائق المعروفة لحل هذا النوع الجديد من الجمل.

الكلمات المفتاحية: أعداد ضبابية عقدية - جمل معادلات خطية ضبابية عقدية - طرائق تحليلية لحل جمل معادلات خطية.

## Expanding the solution of the system of fuzzy linear equations to the solution of the system of linear fuzzy complex equations

### ABSTRACT:

In this paper, we presented a study of the ability to solve a system of fuzzy linear equations with complex fuzzy variables and constants. As for the coefficients, they are real numbers, as the field of study was expanded from real fuzzy variables and constants to fuzzy complex using known analytical methods: Friedman's proposal, S. Abbas Bandy and M. Alavi method and an Algorithmic Approach, and we discussed its effectiveness in solving the fuzzy complex linear system by solving numerical examples for each method. To be a step in finding methods developed for the known methods to solve this new type of systems.

**Keywords:** complex fuzzy numbers – complex fuzzy linear systems – analytical methods for solving linear systems.

**1- مقدمة:**

تلعب نظرية وحساب الجمل الخطية المرتبطة بالأعداد الضبابية دوراً مهماً في الرياضيات الضبابية، في العقود الماضية كان هناك اهتمام كبير في دراسة الرياضيات الضبابية وتطبيقاتها حيث تم تقديم تعريف الأعداد الضبابية والعمليات عليها لأول مرة من قبل زاده [1]، [2]، [3].

بالنسبة للجمل الخطية الضبابية، طور عدد قليل من الباحثين طرقاً لإيجاد حلول لها حيث تم دراستها كجمل ضبابية بمتغيرات ضبابية حقيقية وثوابت (الطرف الأيمن) وأمثلة حقيقية. في هذا البحث سوف نوسع مجال الدراسة إلى جمل ضبابية بمتغيرات وثوابت ضبابية عقدية ونختبر قابلية حلها باستخدام طرائق تحليلية معروفة.

**2- أهمية البحث:**

تكمن أهمية البحث في إثبات قابلية حل هذا النوع من الجمل عند توسيع مجال دراسة المتغيرات والثوابت من مجموعة الأعداد الحقيقية إلى مجموعة الأعداد العقدية بطرائق تحليلية معروفة ليكون خطوة محفزة للدراسات المستقبلية في تطوير هذه الطرائق، إضافة إلى تعميم هذا النوع بمتغيرات وثوابت وأمثلة عقدية لتصبح جملة ضبابية عقدية كاملة.

**3- مشكلة البحث:**

قابلية حل هذا النوع من الجمل بحيث تكون المتغيرات والثوابت (الطرف الأيمن) أعداد ضبابية عقدية بطرائق تحليلية معروفة ودراسة مدى فعاليتها في إيجاد حلول هذه الجمل.

4- مواد البحث:

تعريف (1):

العدد الضبابي  $u$  بالصيغة البارامترية يمثل بزوج من الدوال المرتبة  $(\underline{u}_r, \overline{u}_r)$  التي تحقق ما يلي:

1.  $\underline{u}_r$  دالة محدودة من اليسار ومستمرة وغير متناقصة على المجال  $[0, 1]$ .
2.  $\overline{u}_r$  دالة محدودة من اليمين ومستمرة وغير متزايدة على المجال  $[0, 1]$ .
3.  $\underline{u}_r \leq \overline{u}_r$  ;  $0 \leq r \leq 1$

العمليات على الأعداد الضبابية: [2]

1. الجمع:

$$u + v = (\underline{u}_r + \underline{v}_r, \overline{u}_r + \overline{v}_r)$$

2. الطرح:

$$u - v = (\underline{u}_r - \overline{v}_r, \overline{u}_r - \underline{v}_r)$$

$$\forall k \in R :$$

3. الضرب بعدد:

$$k = \begin{cases} (k\underline{u}_r, k\overline{u}_r) & ; k \geq 0 \\ (k\overline{u}_r, k\underline{u}_r) & ; k < 0 \end{cases}$$

4. الضرب:

$$uv = ((\underline{uv}_r), (\overline{uv}_r))$$



## 5. القسمة:

$$\frac{u}{v} = \left( \left( \frac{u}{v} \right)_r, \overline{\left( \frac{u}{v} \right)_r} \right)$$

تعريف (2):

الجملة الخطية الضبابية العقدية  $n \times n$ :

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n = y_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2n}x_n = y_2 \\ \vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \cdots + a_{nn}x_n = y_n \end{cases} \quad (1)$$

حيث أن مصفوفة الأمثال  $A = (a_{ij})$  ;  $1 \leq i, j \leq n$  صارمة (ليست ضبابية)،  
و  $y_i$  ;  $1 \leq i \leq n$  أعداد ضبابية عقدية و  $x_j$  ;  $1 \leq j \leq n$  مجاهيل ضبابية عقدية.

الطريقة الأولى: (Friedman's Proposal)

فكرة هذه الطريقة هي استبدال مصفوفة الأمثال  $A_{n \times n}$  بمصفوفة موسعة  $S_{2n \times 2n}$ 

لحل الجملة (1) نفرض:

$$x_j = (\underline{x}_{jr}, \bar{x}_{jr}) = (\underline{e}_{jr} + i\underline{f}_{jr}, \bar{e}_{jr} + i\bar{f}_{jr})$$

$$y_i = (\underline{y}_{ir}, \bar{y}_{ir}) = (\underline{d}_{ir} + i\underline{l}_{ir}, \bar{d}_{ir} + i\bar{l}_{ir})$$

لدينا من الجملة (1):

$$a_{i1}(\underline{x}_1, \bar{x}_1) + \cdots + a_{ii}(\underline{x}_i, \bar{x}_i) + \cdots + a_{in}(\underline{x}_n, \bar{x}_n) = (\underline{y}_{ir}, \bar{y}_{ir})$$

وبالتالي يصبح لدينا:

$$\begin{cases} a_{i1}\underline{x}_1 + \dots + a_{ii}\underline{x}_i + \dots + a_{in}\underline{x}_n = \underline{y}_{ir} \\ a_{i1}\bar{x}_1 + \dots + a_{ii}\bar{x}_i + \dots + a_{in}\bar{x}_n = \bar{y}_{ir} \end{cases} \quad (2)$$

$$; 1 \leq i \leq n, 0 \leq r \leq 1$$

الآن بتحويل الجملة الى الصيغة  $2n \times 2n$  يصبح لدينا:

$$SX=Y \quad (3)$$

حيث:

$$\begin{aligned} S_{ij} &= S_{i+n,j+n} = a_{ij} \quad \text{if } a_{ij} \geq 0 \\ S_{i,j+n} &= S_{i+n,j} = -a_{ij} \quad \text{if } a_{ij} < 0 \end{aligned}$$

بينما قيم  $S_{ij}$  المتبقية تكون أصفار.

$$S = \begin{bmatrix} B & C \\ C & B \end{bmatrix} \quad \text{أي أن:}$$

حيث أن B تحوي عناصر A الموجبة و C تحوي القيمة المطلقة لعناصر A السالبة

$$A = B - C \quad \text{و:}$$

يمكننا الآن كتابة (3) بالشكل:

$$\begin{bmatrix} B & C \\ C & B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{X} \\ -\bar{X} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{Y} \\ -\bar{Y} \end{bmatrix}$$

$$\rightarrow \begin{bmatrix} B & C \\ C & B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{e} \\ -\bar{e} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{d} \\ -\bar{d} \end{bmatrix} \quad , \quad \begin{bmatrix} B & C \\ C & B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{f} \\ -\bar{f} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{l} \\ -\bar{l} \end{bmatrix}$$

مثال (1):

لتكن لدينا الجملة الخطية  $2 \times 2$  التالية:

$$2x_1 - 3x_2 = y_1$$

$$6x_1 + 3x_2 = y_2$$

حيث أن:

$$x_j = (\underline{x}_{jr}, \bar{x}_{jr}) = (\underline{e}_{jr} + if_{jr}, \bar{e}_{jr} + i\bar{f}_{jr})$$

$$y_i = (\underline{y}_{ir}, \bar{y}_{ir}) = (\underline{d}_{ir} + il_{ir}, \bar{d}_{ir} + i\bar{l}_{ir})$$

فتكون الجملة  $4 \times 4$ :

$$\begin{aligned} 2\underline{e}_1 &+ 3(-\bar{e}_2) = \underline{d}_1 \\ 6\underline{e}_1 + 3\underline{e}_2 &= \underline{d}_2 \\ 3\underline{e}_2 + 2(-\bar{e}_1) &= -\bar{d}_1 \\ 6(-\bar{e}_1) + 3(-\bar{e}_2) &= -\bar{d}_2 \end{aligned}$$

و:

$$\begin{aligned} 2\underline{f}_1 &+ 3(-\bar{f}_2) = \underline{l}_1 \\ 6\underline{f}_1 + 3\underline{f}_2 &= \underline{l}_2 \\ 3\underline{f}_2 + 2(-\bar{f}_1) &= -\bar{l}_1 \\ 6(-\bar{f}_1) + 3(-\bar{f}_2) &= -\bar{l}_2 \end{aligned}$$

ومنه:

$$S = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 & 3 \\ 6 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 6 & 3 \end{bmatrix}$$

نلاحظ أنه يمكن أن يكون للجملة حل وحيد إذا وفقط إذا كانت المصفوفة  $S$  غير شاذة، أما إذا كانت شاذة يمكن أن تكون الجملة مستحيلة الحل أو تملك عدد لانتهائي من الحلول.

أما الشرط اللازم والكافي ليكون الحل الوحيد ضبابياً يتمثل في المبرهنة التالية:

**مبرهنة(1): [4]**

الحل الوحيد للمعادلة  $X = S^{-1}Y$  يكون ضبابياً إذا وفقط إذا كانت عناصر  $S^{-1}$  غير سالبة.

**مثال(2):**

لتكن الجملة الضبابية  $2 \times 2$  التالية:

$$\begin{aligned} 2x_1 + 3x_2 &= [(2 + 2r) + (1 + r)i, (8 - 4r) + (2 + r)i] \\ 5x_1 - x_2 &= [4r + (3 + r)i, (6 - 2r) + (6 - r)i] \end{aligned}$$

فتكون المصفوفة الموسعة:

$$S = \begin{bmatrix} 2 & 3 & 0 & 0 \\ 5 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 & 3 \\ 0 & 1 & 5 & 0 \end{bmatrix}$$

فيكون الحل:

$$x_1 = \left\{ \frac{(80 + 164r) + (127 + 64r)i}{221}, \frac{(284 - 76r) + (263 - 38r)i}{221} \right\}$$

$$x_2 = \left\{ \frac{(94 + 62r) + (-11 + 31r)i}{221}, \frac{(400 - 244r) + (332 + 99r)i}{221} \right\}$$

نلاحظ أن  $x_1 \leq \bar{x}_1, x_2 \leq \bar{x}_2$  حيث أن  $x_1, x_2$  دوال متناقصة مرتبة وبالتالي فإن الحل  $x_1, x_2$  هو حل ضبابي عقدي قوي، أما غير ذلك فيكون الحل ضعيف.

#### الطريقة الثانية: (S. Abbasbandy and M. Alavi Method)

إن هذه الطريقة فعالة لحل جملة معادلات خطية ضبابية  $n \times n$  حيث يتم استبدال مصفوفة الأمثال بجملتين من الدوال الخطية والحل سوف يكون متناظر إذا كان الطرف الأيمن متناظر.

الآن سوف نوضح الطريقة من أجل جملة معادلات خطية ضبابية عقدية:

يمكن كتابة المعادلة  $i^{th}$  من الجملة (1) بالصيغة:

$$\sum_{a_{ij} \geq 0} a_{ij} \underline{e}_j + \sum_{a_{ij} < 0} a_{ij} \bar{e}_j = \underline{d}_i, \sum_{a_{ij} \geq 0} a_{ij} \underline{f}_j + \sum_{a_{ij} < 0} a_{ij} \bar{f}_j = \underline{l}_i$$

$$\sum_{a_{ij} \geq 0} a_{ij} \bar{e}_j + \sum_{a_{ij} < 0} a_{ij} \underline{e}_j = \bar{d}_i, \sum_{a_{ij} \geq 0} a_{ij} \bar{f}_j + \sum_{a_{ij} < 0} a_{ij} \underline{f}_j = \bar{l}_i$$

وبالتالي:

$$\sum_{a_{ij} \geq 0} a_{ij}(\bar{e}_j - \underline{e}_j) - \sum_{a_{ij} < 0} a_{ij}(\bar{e}_j - \underline{e}_j) = \bar{d}_i - \underline{d}_i,$$

$$\sum_{a_{ij} \geq 0} a_{ij}(\bar{f}_j - \underline{f}_j) - \sum_{a_{ij} < 0} a_{ij}(\bar{f}_j - \underline{f}_j) = \bar{l}_i - \underline{l}_i$$

بفرض أن:

$$w_j = \bar{e}_j - \underline{e}_j \quad , \quad v_i = \bar{d}_i - \underline{d}_i$$

$$m_j = \bar{f}_j - \underline{f}_j \quad , \quad u_i = \bar{l}_i - \underline{l}_i$$

يصبح لدينا:

$$\sum_{a_{ij} \geq 0} a_{ij}w_j - \sum_{a_{ij} < 0} a_{ij}w_j = v_i,$$

$$\sum_{a_{ij} \geq 0} a_{ij}m_j - \sum_{a_{ij} < 0} a_{ij}m_j = u_i$$

$$(B + C)W = V, \quad (B + C)M = U \quad \text{بلغة المصفوفات:}$$

حيث أن:  $A = B - C$  و  $W = (w_1, w_2, \dots, w_n)^t$  ,  $V = (v_1, v_2, \dots, v_n)^t$

الآن ليكن:  $Y^c = (y_1^c, y_2^c, \dots, y_n^c)$  ,  $X^c = (x_1^c, x_2^c, \dots, x_n^c)$  حيث أن:

$$x_i^c = \frac{(x_i + \bar{x}_i)}{2} \quad , \quad y_i^c = \frac{(y_i + \bar{y}_i)}{2}; \quad 1 \leq i \leq n$$

**مبرهنة (2): [5]**

ليكن  $X$  حل ضبابي للجملة (1) حيث مصفوفة الأمثال  $A$  غير شاذة و  $Y$  أعداد ضبابية،

$$\text{عندئذ: } AX^c = Y^c .$$

نتيجة مباشرة(1):

إذا كان  $Y$  في المبرهنة السابقة متناظر، عندئذ  $X$  متناظر.

نتيجة مباشرة(2):

لإيجاد حل الجملة (1)، يجب حل الجملة التالية:

$$\begin{cases} (B + C)W = V \\ (B - C)X^c = Y^c \end{cases}$$

وبعد حلها يكفي أخذ:

$$\begin{aligned} \underline{x}_i &= x_i^c - 0.5w_i \\ \bar{x}_i &= x_i^c + 0.5w_i ; \quad 1 \leq i \leq n \end{aligned}$$

من أجل جملة ضبابية عقدية يصبح لدينا:

$$\begin{cases} (B + C)W = V & , & (B + C)M = U \\ (B - C)X^c = Y^c & , & (B - C)X^c = Y^c \end{cases}$$

وبعد حلها يكفي أخذ:

$$\begin{aligned} \underline{e}_i &= e_i^c - 0.5w_i & , & & \underline{f}_i &= f_i^c - 0.5m_i \\ \bar{e}_i &= e_i^c + 0.5w_i & , & & \bar{f}_i &= f_i^c + 0.5m_i ; \quad 1 \leq i \leq n \end{aligned}$$

مثال(3):

لتكن الجملة المتناظرة التالية:

$$\begin{aligned} x_1 - x_2 &= \{2r + (1 + r)i, (4 - 2r) + (6 - r)i\} \\ x_1 + 2x_2 &= \{(6 + 3r) + (1 + 2r)i, (12 - 3r) + (9 - 2r)i\} \end{aligned}$$

لدينا:

$$\begin{cases} \underline{e}_1 - \bar{e}_2 = 2r & , & \underline{e}_1 + 2\underline{e}_2 = 6 + 3r \\ \bar{e}_1 - \underline{e}_2 = 4 - 2r & , & \bar{e}_1 + 2\bar{e}_2 = 12 - 3r \end{cases}$$

و:

$$\begin{cases} \underline{f}_1 - \bar{f}_2 = 1 + r, & \underline{f}_1 + 2\underline{f}_2 = 1 + 2r \\ \bar{f}_1 - \underline{f}_2 = 6 - r, & \bar{f}_1 + 2\bar{f}_2 = 9 - 2r \end{cases}$$

ومنه:

$$\begin{cases} (\bar{e}_1 - \underline{e}_1) + (\bar{e}_2 - \underline{e}_2) = 4 - 4r, & (\bar{f}_1 - \underline{f}_1) + (\bar{f}_2 - \underline{f}_2) = 5 - 2r \\ (\bar{e}_1 - \underline{e}_1) + 2(\bar{e}_2 - \underline{e}_2) = 6 - 6r, & (\bar{f}_1 - \underline{f}_1) + 2(\bar{f}_2 - \underline{f}_2) = 8 - 4r \end{cases}$$

والذي يكافئ:

$$\begin{cases} w_1 + w_2 = v_1, & m_1 + m_2 = u_1 \\ w_1 + 2w_2 = v_1, & m_1 + 2m_2 = u_1 \end{cases} \quad (i)$$

أيضاً:

$$\begin{cases} e_1^c - e_2^c = 2 = d_1^c, & f_1^c - f_2^c = \frac{7}{2} = l_1^c \\ e_1^c + 2e_2^c = 9 = d_2^c, & f_1^c + 2f_2^c = 5 = l_2^c \end{cases} \quad (ii)$$

بحل (i) و (ii) نجد أن:

$$\begin{aligned} w_1 = 2 - 2r, w_2 = 2 - 2r, m_1 = 2 - 4r, m_2 = 3 + 2r \\ e_1^c = \frac{13}{3}, e_2^c = \frac{7}{3}, f_1^c = 4, f_2^c = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

ومنه:

$$\begin{aligned} \underline{e}_1 = \frac{13}{3} - \frac{1}{2}(2 - 2r), & \quad \underline{f}_1 = 4 - \frac{1}{2}(2 - 4r) \\ \bar{e}_1 = \frac{13}{3} + \frac{1}{2}(2 - 2r), & \quad \bar{f}_1 = 4 + \frac{1}{2}(2 - 4r) \end{aligned}$$



$$\underline{e}_2 = \frac{7}{3} - \frac{1}{2}(2 - 2r) \quad , \quad \underline{f}_2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}(3 + 2r)$$

$$\bar{e}_2 = \frac{7}{3} + \frac{1}{2}(2 - 2r) \quad , \quad \bar{f}_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(3 + 2r)$$

أي أن:

$$x_1 = \left\{ \left[ \frac{13}{3} - \frac{1}{2}(2 - 2r) \right] + \left[ 4 - \frac{1}{2}(2 - 4r) \right] i, \left[ \frac{13}{3} + \frac{1}{2}(2 - 2r) \right] + \left[ 4 + \frac{1}{2}(2 - 4r) \right] i \right\}$$

$$x_2 = \left\{ \left[ \frac{7}{3} - \frac{1}{2}(2 - 2r) \right] + \left[ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}(3 + 2r) \right] i, \left[ \frac{7}{3} + \frac{1}{2}(2 - 2r) \right] + \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(3 + 2r) \right] i \right\}$$

نلاحظ أن:  $\underline{x}_1 \leq \bar{x}_1, \underline{x}_2 \leq \bar{x}_2$  و  $\underline{x}_1, \underline{x}_2$  دوال غير متناقصة مرتبة و  $\bar{x}_1, \bar{x}_2$  دوال غير متزايدة مرتبة. وبالتالي الحل  $x_1, x_2$  هو حل ضبابي عقدي قوي.

### الطريقة الثالثة: مقارنة حسابية (Algorithmic Approach)

في هذه الطريقة سوف يتم تصغير الجملة الأساسية الى جملتين خطيتين والتي يمكن حلها كل منها بهذه الطريقة.

هذه الطريقة فعالة للجمال المتناظرة وغير المتناظرة، وأيضاً سوف نبين أنها مناسبة لحل جمل المعادلات الخطية الضبابية العقدية عندما يكون عدد المتغيرات كبير.

لتكن المعادلة  $i^{th}$  من الجملة (1):

$$a_{i1}(\underline{x}_1, \bar{x}_1) + \dots + a_{ii}(\underline{x}_i, \bar{x}_i) + \dots + a_{in}(\underline{x}_n, \bar{x}_n) = (\underline{y}_i, \bar{y}_i)$$

ومن أجل جملة ضبابية عقدية يصبح لدينا:

$$a_{i1}(\underline{e}_1, \bar{e}_1) + \dots + a_{ii}(\underline{e}_i, \bar{e}_i) + \dots + a_{in}(\underline{e}_n, \bar{e}_n) = (\underline{d}_i, \bar{d}_i)$$

$$a_{i1}(\underline{f}_1, \bar{f}_1) + \dots + a_{ii}(\underline{f}_i, \bar{f}_i) + \dots + a_{in}(\underline{f}_n, \bar{f}_n) = (\underline{l}_i, \bar{l}_i)$$

ومنه:

$$a_{i1}\underline{e}_1 + \dots + a_{ii}\underline{e}_i + \dots + a_{in}\underline{e}_n = \underline{d}_i$$

$$a_{i1}\underline{f}_1 + \dots + a_{ii}\underline{f}_i + \dots + a_{in}\underline{f}_n = \underline{l}_i$$

$$a_{i1}\bar{e}_1 + \dots + a_{ii}\bar{e}_i + \dots + a_{in}\bar{e}_n = \bar{d}_i$$

$$a_{i1}\bar{f}_1 + \dots + a_{ii}\bar{f}_i + \dots + a_{in}\bar{f}_n = \bar{l}_i$$

الآن لدينا جملتين خطيتين ضبابيتين من المرتبة  $n \times n$ :

$$A\underline{X} = \underline{y}, A\bar{X} = \bar{Y}$$

ومن أجل جملة ضبابية عقدية تصبح:

$$\begin{aligned} A\underline{E} &= \underline{D} & , & & A\bar{E} &= \bar{D} \\ A\underline{F} &= \underline{L} & , & & A\bar{F} &= \bar{L} \end{aligned}$$

الآن يمكننا توسيع الجمل بحيث أن:

$$\left\{ \begin{aligned} A\underline{E}^0 &= \underline{D}^0, & A\bar{E}^0 &= \bar{D}^0 \\ A\underline{F}^0 &= \underline{L}^0, & A\bar{F}^0 &= \bar{L}^0 \end{aligned} \right. \quad \text{و} \quad \left\{ \begin{aligned} A\underline{E}^1 &= \underline{D}^1, & A\bar{E}^1 &= \bar{D}^1 \\ A\underline{F}^1 &= \underline{L}^1, & A\bar{F}^1 &= \bar{L}^1 \end{aligned} \right.$$

وذلك باستبدال  $r=0$  و  $r=1$ .

**ملاحظة:** [6]

إذا كان  $a_{ij} < 0$  ، عندئذ يمكن المتابعة بهذه الطريقة بعد استبدال  $\bar{x}_i$  ب  $2x^c - \bar{x}_i$  في  $A\underline{X} = \underline{y}$  و  $x_i$  ب  $2x^c - \bar{x}_i$  في  $A\bar{X} = \bar{Y}$ .

**فرضية (1):** [6]

ليكن  $(\underline{x}^0, \bar{x}^0)$  و  $(\underline{x}^1, \bar{x}^1)$  حل صارم حرج عند  $r=0$  ،  $r=1$  على الترتيب. عندئذ يمكن حل الجملة الضبابية (1) باستخدام الحل الحرج:

$$\underline{x}_i = (\underline{x}_i^1 - \underline{x}_i^0)r + \underline{x}_i^0, \bar{x}_i = (\bar{x}_i^1 - \bar{x}_i^0)r + \bar{x}_i^0 ; n = 1, 2, \dots, n$$

مثال (4): لتكن الجملة الضبابية العقدية التالية:

$$x_1 - x_2 = \{2r + (1 + r)i, (4 - 2r) + (6 - r)i\}$$

$$x_2 + 2x_2 = \{(6 + 3r) + (1 + 2r)i, (12 - 3r) + (9 - 2r)i\}$$

لدينا:

$$SX = Y \Rightarrow SE = D, SF = L$$

حيث أن:

$$S = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 \end{bmatrix}, E = \begin{bmatrix} \underline{e}_1 \\ \underline{e}_2 \\ -\underline{e}_1 \\ -\underline{e}_2 \end{bmatrix}, D = \begin{bmatrix} 2r \\ 6 + 3r \\ 2r - 4 \\ 3r - 12 \end{bmatrix},$$

$$F = \begin{bmatrix} \underline{f}_1 \\ \underline{f}_2 \\ -\underline{f}_1 \\ -\underline{f}_2 \end{bmatrix}, L = \begin{bmatrix} 1 + r \\ 1 + 2r \\ r - 6 \\ 2r - 9 \end{bmatrix}$$

باستبدال كل  $r$  ب  $0$ :

$$SE^0 = D^0, SF^0 = L^0$$

$$E^0 = \begin{bmatrix} \underline{e}_1^0 \\ \underline{e}_2^0 \\ -\underline{e}_1^0 \\ -\underline{e}_2^0 \end{bmatrix}, D^0 = \begin{bmatrix} 0 \\ 6 \\ -4 \\ -12 \end{bmatrix}, F^0 = \begin{bmatrix} \underline{f}_1^0 \\ \underline{f}_2^0 \\ -\underline{f}_1^0 \\ -\underline{f}_2^0 \end{bmatrix}, L^0 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -6 \\ -9 \end{bmatrix}$$

$$S^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{4}{3} & \frac{-1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{-2}{3} \\ \frac{-2}{3} & \frac{2}{3} & \frac{-1}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{2}{3} & \frac{-2}{3} & \frac{4}{3} & \frac{-1}{3} \\ \frac{-1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{-2}{3} & \frac{2}{3} \end{bmatrix}$$

$$\Rightarrow \underline{e}_1^0 = \frac{10}{3}, \bar{e}_1^0 = \frac{16}{3}, \underline{e}_2^0 = \frac{4}{3}, \bar{e}_2^0 = \frac{10}{3},$$

$$\underline{f}_1^0 = 3, \bar{f}_1^0 = 5, \underline{f}_2^0 = -1, \bar{f}_2^0 = -2$$

$$\Rightarrow \underline{x}_1^0 = \frac{10}{3} + 3i, \bar{x}_1^0 = \frac{16}{3} + 5i, \underline{x}_2^0 = \frac{4}{3} - i, \bar{x}_2^0 = \frac{10}{3} - 2i$$

ومن أجل  $r=1$  بطريقة مماثلة نحصل على:

$$\underline{x}_1^1 = \frac{13}{3} + 3i, \bar{x}_1^1 = \frac{13}{3} + 5i, \underline{x}_2^1 = \frac{7}{3} - 0i, \bar{x}_2^1 = \frac{7}{3} + i$$

فيكون الحل حسب الفرضية (1):

$$\underline{x}_1 = r + \frac{10}{3} + 3i, \bar{x}_1 = -r + \frac{16}{3} + 5i$$

$$\underline{x}_2 = r + \frac{4}{3} + (r-1)i, \bar{x}_2 = \frac{10}{3} - r - (2+r)i$$

**الخلاصة:**

من خلال هذا البحث تمكنا من إثبات قابلية حل جمل معادلات خطية بمتغيرات وثوابت عقدية باستخدام طرائق تحليلية معروفة، لاحظنا مدى فعالية طريقة فريدمان في الحل حيث تم استبدال مصفوفة الأمثال بمصفوفة موسعة.

أما في طريقة سعيد بندي وماجد علوي تم استبدال مصفوفة الأمثال بجملتين من الدوال الخطية وكان شرط أن يكون الحل متناظر، أن يكون الطرف الأيمن متناظر.

في المقاربة الحسابية تم تصغير الجملة الأساسية الى جملتين خطيتين والتي يمكن حلها كل منها بهذه الطريقة.

وجدنا أن هذه الطريقة فعالة للجمل المتناظرة وغير المتناظرة، وأيضاً أنها مناسبة لحل جمل المعادلات الخطية الضبابية العقدية عندما يكون عدد المتغيرات كبير.

### قائمة المراجع: References

- [1]- L. A. Zadeh,1965- Fuzzy sets. Information and Control, vol. 8, no. 3, pp. 338–353.
- [2]-D. Dubois and H. Prade,1978- Operations on fuzzy numbers. International Journal of Systems Science, vol. 9, no. 6, pp. 613–626.
- [3]-S. Nahmias,1978-Fuzzy variables. Fuzzy Sets and Systems, vol. 1, no. 2, pp. 97–110.
- [4]-M. Friedman, M. Ming and A. Kandel,1998-Fuzzy linear systems. Fuzzy Sets and Systems, vol.96, pp 201-209.
- [5]-S. Abbasbandy and M. Alavi,2005- A method for solving fuzzy linear systems. Iranian journal of Fuzzy systems, vol.2, pp. 37-43.
- [6]-P. Senthilkumar and G. Rajendran,2011- An algorithmic approach to solve fuzzy linear systems. Journal of Information & Computational Science, vol. 8: 3, pp. 503–510.

## دراسة خصائص زيوت التزليق المحلية وتحسين هذه الخصائص باستخدام بعض الإضافات

محمد زعرور\* حسن وسوف\*\* عبد الإله الشيخ حمود\*\*\*

### الملخص :

تمّ في هذا البحث دراسة لخصائص بعض أنواع زيوت محركات البنزين والديزل المتداولة في السوق المحلية في مدينة حمص لذلك تمّ دراسة أربع عينات من زيوت محركات السيارات الأكثر استخداماً ذات الدرجة 10W40 المعروفة بالأسماء التجارية التالية : تي إكس تي و بترومين و توتال و سوبر روميلان . وتمّ إجراء الإختبارات التالية : قياس اللزوجة عند درجة حرارة  $40\text{ C}^\circ$  و  $100\text{ C}^\circ$  ودليل اللزوجة - ثباتية القص - درجة الانصباب - درجة الوميض - رقم القلوية الكلية (T.B.N) - الرماد المكبرت - تآكل الصفيحة النحاسية - قابلية الإرغاء - فقدان الوزن بالتبخر - نسبة التوتياء المثوية - نسبة الكبريت المثوية ومقارنتها مع المواصفات القياسية السورية ، بعد ذلك تمّ تحضير زيت 10W40 مخبرياً واستخدمت بعض الإضافات بنسب معينة لتحسين خصائص هذا الزيت بالمقارنة مع خصائص الزيوت المدروسة .

**الكلمات المفتاحية :** زيوت أساس - دليل اللزوجة - درجة الانصباب - رقم القلوية الكلية إضافات زيوت التزليق .

\* طالب ماجستير كيمياء تطبيقية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين

\*\* أستاذ مساعد في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين

\*\*\* أستاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث

## Studying the properties lubricants oil local and improve these properties using some additions

### Abstract :

in this research the properties of some of the most commonly used gasoline and diesel engine oils were studied in the local market in Homs so studied four samples of automotive engine oils the most commonly class 10W40 known the following brand names with a TXT – PETRO MIN-TOTAL-ROMELLAN . the following tests were performed measurement the viscosity is at 40 C° and 100 C° - viscosity index – shear stability – pour point flash point – total base number (TBN) – sulphated ash – copper strip corrosion – foaming – evaporation loss – zinc content – sulfur content and compare it with the syrian standard specification . after that oil was prepared 10W40 in laboratory some additives were used is specific rate to improve some properties of this oil compared with the properties of previous oils .

### Keywords :

base oils – viscosity index - pour point - total base number - additives lubricants oil .



## المقدمة :

استخدم الإنسان منذ القدم الزيوت النباتية والشحوم الحيوانية لتزليق العجلات والقطع المتحركة كما استخدمت الزيوت والشحوم المعدنية الطبيعية التي كانت تستخرج من مناطق مختلفة ، ومع توصل العلم إلى استخراج النفط وتكريره وتكسيهه منذ أوائل القرن التاسع عشر تنوعت منتجات النفط والزيوت المستخرجة منها وغدت ضرورة لا يستغنى عنها لتزليق مختلف القطع المتحركة في المركبات والمعدات والرافعات وغيرها. يتم الحصول على قطفات زيوت التزليق بمختلف أنواعها من بواقي التقطير الجوي للنفط وذلك على ثلاثة مراحل أساسية [1]:

**1- التقطير التخلخي للحصول على القطفات الزيتية الخام :** يتم في هذه المرحلة الحصول على القطفات الزيتية المختلفة للزوجة ضمن مجالات الغليان الآتية ( 300 °C - 350 °C ) و ( 351°C - 420 °C ) و ( 421 °C - 450 °C ) وعلى بواقي التقطير التخلخي .

**2- تنقية القطفات الزيتية الخام والحصول على زيوت الأساس :** تحتوي القطفات الزيتية الخام الناتجة عن التقطير التخلخي مركبات غير مرغوب فيها مثل : المركبات الحمضية والأوليفينية ، المركبات العطرية متعددة الحلقات ذات السلاسل الجانبية القصيرة ، الهيدروكربونات الصلبة ، المركبات الكبريتية والآزوتية و الأوكسجينية المركبات الإسفلتية والراتنجية . ويتم في هذه المرحلة نزع الإسفلت من بواقي التقطير التخلخي ، التنقية الانتقائية ، نزع البارافينات ، التنقية الهيدروجينية .

**3- إنتاج زيوت التزليق التجارية :** تمزج زيوت الأساس مع بعضها البعض بنسب محددة للحصول على منتج زيتي بخصائص محددة بعدها يتم مزجها مع الإضافات بنسب محددة أيضا لتحسين خواصها التشغيلية أو إكسابها خواص تتناسب مع مجال استخدامها.

إن وظيفة زيوت التزليق بشكل عام هي تشكيل طبقة رقيقة بين السطوح المنزلقة فهي تحوّل الاحتكاك الجاف (الذي ترافقه حرارة) إلى احتكاك لين (دون حرارة) نتيجة التزليق الجيد لسطوح الاحتكاك ويؤدي ذلك إلى توفير الطاقة الضائعة والحفاظ على جودة السطوح ومنع تآكلها أو جرحها أي يخفض التزليق من خسارة الطاقة والمواد بواسطة مادة زلقة فوق أماكن احتكاك قطع الآلات والمحركات [2] .

### تصنيف زيوت التزليق [3] :

تصنف زيوت التزليق حسب اللزوجة وفقا لجمعية مهندسي السيارات الأمريكية SAE إلى:

زيوت شتوية أحادية درجة اللزوجة هي SAE0W , 5W,10W,15W,20W,25W  
زيوت صيفية أحادية درجة اللزوجة هي :SAE20,30,40,50,60 غير مخصصة للاستخدام في فصل الشتاء .

زيوت متعددة الدرجات مثال :SAE10W40 , SAE5W30 ..... إلخ وهي الأكثر انتشارا حيث تعدل لزوجتها لتلبية خصائص كل من درجات الحرارة العالية والمنخفضة .

تصنف زيوت التزليق حسب الأداء وفقا لمعهد البترول الأمريكي API :

((S...)) API أي مخصص للمحركات التي تعمل بالبنزين .

((C...)) API أي مخصص للمحركات التي تعمل بالديزل .

### خصائص زيوت التزليق [4]:

- 1- منع أو تقليل حدوث إحتكاك صلب بين الأسطح المعدنية المتحركة .
- 2- تبريد أجزاء المحرك بنقل الحرارة .
- 3- تنظيف وتشتيت الرواسب المختلفة الناتجة عن عملية الاحتراق .
- 4- منع التسرب ( منع دخول الماء والأتربة وسد الشقوق والفراغات ) .
- 5- حماية أجزاء المحرك من الصدأ والتآكل والأكسدة حيث تحدث الأكسدة لأسطح

المعادن .

6- يجب أن تؤدي هذه الزيوت عملها في مجال واسع من الحرارة وأن تحافظ على خصائصها عند الاستخدام.

يجب أن تتوفر في زيوت التزليق الخصائص الكيميائية والفيزيائية الآتية [2] :

1- الثبات الكيميائي ( مقاومة الأكسدة بأكسجين الهواء ) : تتأكسد الزيوت عند الاستخدام وتزداد أرقام حموضتها وتساء خواصها التشغيلية نتيجة تشكل المركبات الحمضية وتجمعها في الزيت ، حيث تزيد الحموض منخفضة الوزن الجزيئي من سرعة تآكل المعدن أما الحموض المرتفعة الوزن الجزيئي تؤدي إلى زيادة رقم حموضة الزيت والتي تؤدي في النهاية إلى زيادة لزوجة الزيت وفقد خواصه التزليقية .

2- الخواص التزليقية : أي مقاومة الاحتكاك بين السطوح المعدنية المتحركة ومنع التآكل الميكانيكي وتلافي التحام السطوح المعدنية ويتجلى ذلك بقدرة الزيت على تشكيل طبقة زيتية رقيقة على السطوح المتلامسة .

3- الخواص اللزوجية - الحرارية : وهي أن تحافظ لزوجة الزيت على الغشاء بين الأجزاء المتحركة و قدرة الزيت على التبريد ومنع تسريه أو ضياعه من الأماكن غير محكمة السد ، ولا يجب أن تكون عالية إلى الحد الذي لا يمكن للزيت أن ينساب بصورة جيدة لجميع أجزاء المحرك .

فاللزوجة العالية تساهم في هدر طاقة المحرك وتسبب له صعوبات عند بداية الحركة أما اللزوجة المنخفضة تعرض أجزاء المحرك للاهتراء والتآكل وتؤدي لتدهور المحرك .

4- الخواص الدفاعية و التآكلية : أي قدرة الزيت على حماية السطوح المعدنية من تأثير المركبات الآكالة مثل الحموض إضافة إلى الحماية من الرطوبة الجوية .

5- الخواص المنظفة - المشتتة : وهي انخفاض ميل الزيت لترسيب نواتج الأكسدة على أجزاء المحرك وقدرتها على إبقاء هذه الرواسب على شكل جزيئات معلقة مشتتة .

**6- نقطة الانصباب:** هي أدنى درجة حرارة يمكن ان يسكب عندها الزيت بصورة جيدة لذلك قامت بعض المؤسسات الدولية والمحلية مثل جمعية مهندسي السيارات وجمعية مصنعي السيارات الأوروبية بوضع معايير الأداء الخاصة بزيوت التزليق . وذلك بناء على متطلبات صناع المحركات وهذه المتطلبات تختلف باختلاف تقنية التصنيع والظروف التشغيلية حسب نوع المنتج .

#### **دور الإضافات في تحسين جودة زيوت التزليق:**

إن استخدام زيوت أساس صافية كمواد تزييت في محركات الاحتراق الداخلي غير ممكن حيث أن زيوت الأساس بشكلها الخام لا يمكنها أن تلبى المتطلبات الواجب توافرها فيها وأن تحقق شروط العمل الصحيح لأجزاء المحركات وبالتالي لا يمكن استخدامها لفترة طويلة وسوف تخرج بسرعة من الخدمة لفقدانها السريع لخصائصها لذلك لابد من إضافة مواد محسنة لعمل الزيوت تدعى الإضافات [5] .

وذلك من أجل تحسين الخواص التشغيلية لزيوت الأساس و تخفيض كمية الزيوت المستهلكة وإطالة فترة عملها وخفض تكاليف صيانة المعدات .

**تعريف الإضافات :** هي مواد كيميائية تضاف بنسب محددة إلى زيوت الأساس بحيث تحسن بعض خواصها التشغيلية أو تمنحها خواص جديدة غير موجودة فيها ويمكن للإضافات أن تحسن خاصة أو خاصتين أو أكثر عند إضافتها [2] .

**تصنيف الإضافات :** تصنف الإضافات حسب وظيفتها إلى ما يلي :

- 1 - الإضافات المانعة للأكسدة .
- 2- الإضافات المانعة للحث والاحتكاك .
- 3- الإضافات المانعة للتآكل .
- 4- الإضافات المخفضة لدرجة الانصباب .
- 5- الإضافات المحسنة لدليل اللزوجة .

### وظائف الإضافات :

- 1- **الإضافات المحسنة للزوجة** : تضاف من أجل تلافي التغير السريع للزوجة مع تغيرات درجة الحرارة والمحافظة على سيولة الزيت في درجات الحرارة المنخفضة و تؤدي المحسنات إلى لزوجة عالية للزيت في درجات الحرارة العالية ولزوجة منخفضة للزيت في درجات حرارة منخفضة . محسنات اللزوجة عبارة عن مواد عضوية مختلفة ذات وزن جزيئي كبير ( بولميرات خطية ) مثل : بولي إيزوبوتيلين [2] .
- 2- **الإضافات المنظفة المشتتة** : والتي تمنع من ترسب المواد غير المنحلة والمتشكلة في الزيت على أسطح أجزاء المحرك وتعمل على إبقائها على شكل دقائق صغيرة معلقة وبالتالي تبقى أجزاء المحرك نظيفة ومغسولة .  
ومن هذه الإضافات أملاح الكالسيوم والباريوم والمغنيزيوم .....  
أو المركبات ذات السلاسل الألكيلية الطويلة تتصف بألفتها للزيوت وتحتوي على مجموعات قطبية ذات وظيفة هيدروكسيلية ، كربوكسيلية ، فوسفاتية ، فينولية [2] .
- 3- **الإضافات المحسنة للخواص التزييقية ( الإضافات المقاومة للحث والاحتكاك )** : وهي الإضافات التي تخفض معامل الاحتكاك والإضافات التي تعيق حث وخذش السطوح المعدنية المتلامسة وتعيق التآكل الميكانيكي .  
والإضافات المانعة للحث تختلف عن المقاومة للاحتكاك بأنها لا تشكل طبقة ممتزة فقط وإنما ترتبط كيميائياً مع سطح المعدن ، ومن الإضافات المانعة للاحتكاك الدهون الحيوانية والنباتية والصابون ومنتجات أكسدة الهيدروكربونات البارافينية، وإضافات مقاومة للحث تستخدم المركبات العضوية الحاوية مجموعة قطبية أو أكثر و الأروت والكبريت والفوسفور [2] .

**4- الإضافات المانعة للأكسدة :** التي تستخدم بهدف إعاقة أو إنقاص أكسدة الزيوت عند التخزين أو الاستخدام ويدخل في تركيب هذه الإضافات المركبات الكبريتية والآزوتية والفوسفورية والمركبات الألكيلية - الفينولية وبعض المركبات العضوية المعدنية [2].

**5 - الإضافات المانعة للصدأ و التآكل :** تضاف الإضافات المانعة للصدأ والإضافات المانعة للتآكل لحماية المعدن من التآكل الكيميائي .

وتدخل في تركيب الإضافات المانعة للصدأ مشتقات الحموض الدسمة والحموض السلفونية والفوسفورية والأملاح الناتجة عن تعديل هذه الحموض مع أسس عضوية مثل الأمينات - سلفونات الباريوم اللانحلة في الماء .

أما الإضافات المانعة للتآكل تتألف من مركبات كبريتية وآزوتية وفوسفورية ويمكن أن تتألف أيضا من الفينول المرتبط بمجموعات وظيفية مختلفة مثل أمين فينول أو نفتيل أمين [2] .

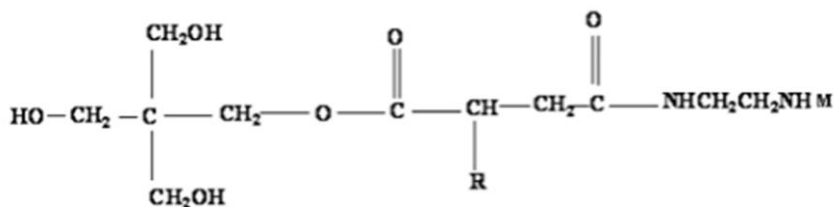
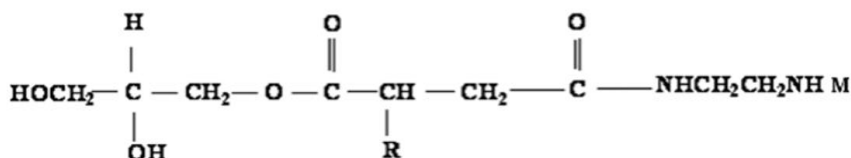
#### **الخواص العامة للإضافات :**

- 1- الذوبانية الجيدة في زيوت الأساس حيث يجب أن تذوب الإضافات مباشرة وبشكل جيد في الزيت .
- 2- اللادوبانية ونشاط التفاعلات في الأوساط المائية .
- 3- قليلة التبخر لكي لا تتبخر أثناء تعرض الزيوت للحرارة العالية .
- 4- الثبات الكيميائي أثناء مزجها واستعمالها ونقلها وتخزينها .
- 5- أن تكون متوافقة مع بعضها أي لا يؤدي إضافة عدة إضافات معا إلى تغيير في بعض خواص المنتج النفطي [2] .

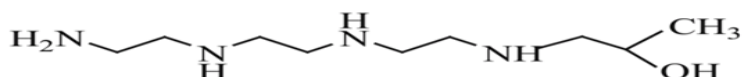
الدراسات المرجعية :

الإضافات المنظفة المشتتة والمضادة للأكسدة :

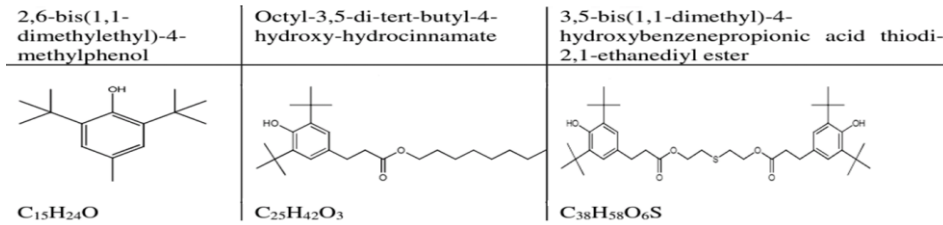
قامت كل من Nehal S.Ahmed, Amal M.Nasser, and Rasha S.Kamal في مصر عام 2011 [6] باستخدام مشتقات بولي إيثيلين بولي أمين كإضافات منظفة ومشتتة في زيوت التزليق وأظهرت خواص جيدة بسبب زيادة الأساسية لهذه الإضافات والتي تؤدي إلى زيادة تحييد الحموض (منتجات الأكسدة) بالإضافة إلى إظهارها خواص مضادة للأكسدة .



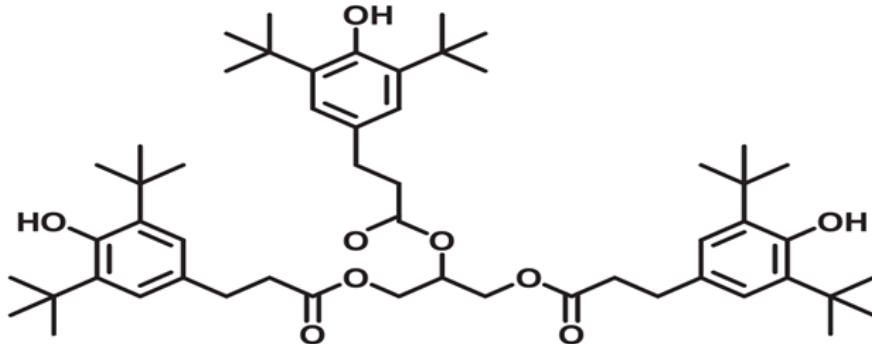
و قامت Nehal S .Ahmed و آخرون في مصر عام 2016 [7] باستخدام مشتقات الأمينات بعد مفاعلها مع حموض عضوية مختلفة ( سيتريك أسيد \_ دودوسيل بنزن سلفونيك أسيد\_ ثنائي - N - بوتيل ثنائي فوسفوريك أسيد ) كإضافات منظفة مشتتة عديمة الرماد في زيوت التزليق ووجدوا أن المركبات المحضرة قابلة للذوبان في الزيوت بالإضافة أن لديها قوة ممتازة لتشتيت جزيئات الرواسب الناتجة عن أكسدة الزيت .



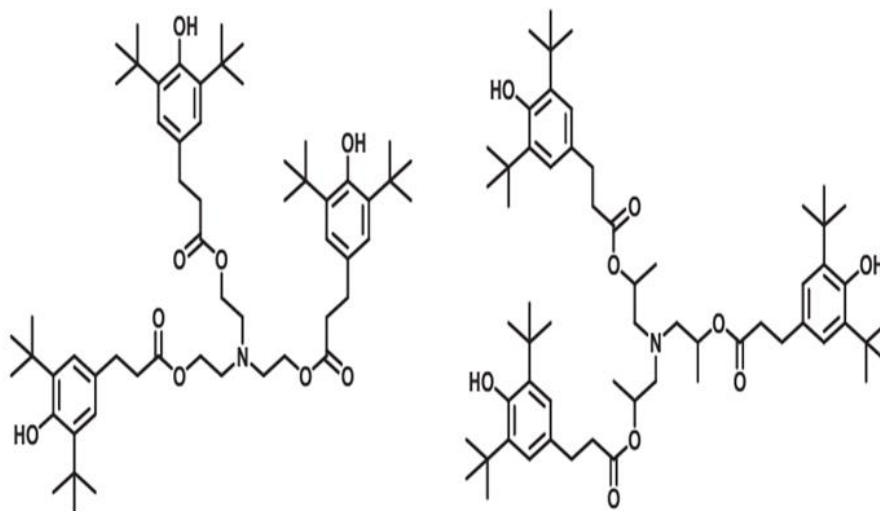
وقامت الباحثة Amal M.nassar و آخرون في مصر عام 2017 [8] باستخدام أملاح الكالسيوم المعتدلة و الأساسية وال فوق الأساسية كإضافات منظفة و مشتتة ووجدوا أن لها قوة ممتازة للتشتت والتنظيف في زيوت التزليق وصلت من 80 إلى 95 % .  
استخدم كل من K.T.Sutar و P.U.Singar في الهند عام 2018 [9] المركبات الفينولية المستبدلة في الموقع بارا بالألكيل والإستر والثيوإيتر كمضادات أكسدة في زيوت التزليق .



وحضر كل من Clare L. Higgins وآخرون في الولايات المتحدة الأمريكية عام 2020 [10] مضادات أكسدة فينولية ثلاثية تحوي الوحدات التالية (الجليسرين - مشتقات ثلاثي إيتانول أمين - ثلاثي إيزوبروبانول أمين ) ووجدوا أن لها قدرة مضادة للأكسدة في زيوت التزليق حيث وجدوا أنها أطالت من وقت تفاعل الأكسدة إلى 9 - 12 دقيقة للمضادات الحاوية على الجليسرين ومن 11 - 12 دقيقة لتلك التي تحوي على مشتقات الأمين بالمقارنة مع المضادات التقليدية (4-6) دقيقة فقط .







#### الإضافات المحسنة لدليل اللزوجة ودرجة الانصباب:

استخدم Mohammad.R.Ahmed, Abdul Halim A-K Mohammed

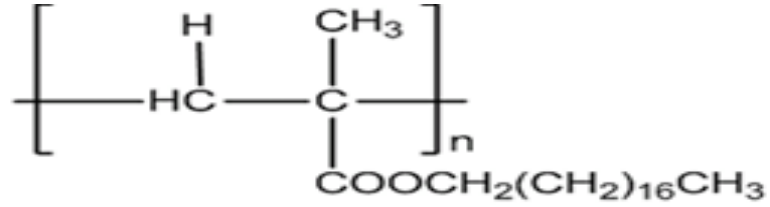
Maysoon.A.hamad في العراق عام 2017 [11] كل من بوليمير بولي أوكتاديسيل

ميثاأكريلات و بولي أوكتاديسيل ميثا أكريلات -CO-ميثيل ميثا أكريلات بعد مزجها مع

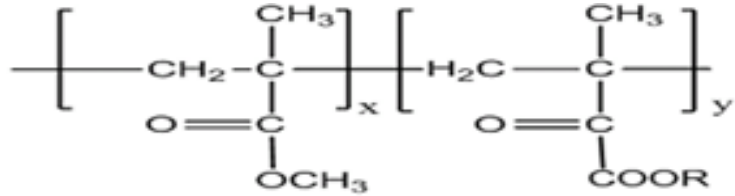
بعضها بنسب مولية وفق الآتي 30 : 70 50 : 50 70 : 30 .

كمادة محسنة لدليل اللزوجة ولنقطة الانصباب في الزيوت حيث أظهرت التجارب ازدياد

دليل اللزوجة وانخفاض نقطة الانصباب مع زيادة الكمية المضافة .

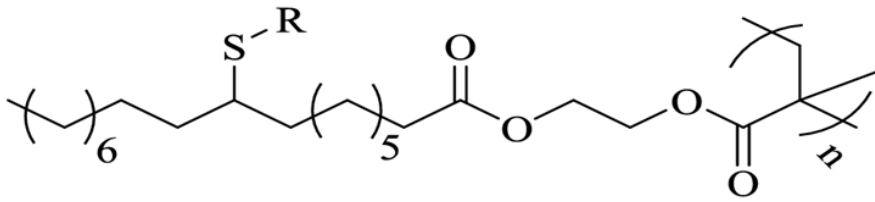


Poly n-Octadecyl methacrylate



poly methyl  
methacrylate\_co-Octadecyl  
methacrylate

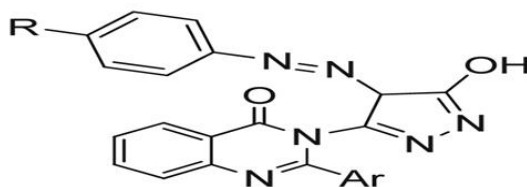
كما استخدم Juliette Lomege وآخرون في فرنسا عام 2020 [12] بولي ميثا أكريلات المشتقة من حمض الأولئيك والحاوية زمرة ألكيل سلفيد كمحسنات لدليل اللزوجة في زيوت التزليق بعد إضافتها بنسبة 5% وزنا بين درجات حرارة من ( 0 C° ) إلى ( 100 C° ) درجة مئوية .



### الإضافات المضادة للتآكل والمثبطة للاحتكاك:

درس Shiyu Ma وآخرون في الصين عام 2010 [13] الأداء المضاد للاحتكاك والتآكل لجسيمات  $ZrO_2$  النانوية في زيوت التزليق وأظهرت النتائج أن متوسط معامل الاحتكاك للزيت انخفض بنسبة 27.34% وفقدان الوزن للحلقة كان سلبيا (لا يوجد فقد) وأما الفاقد من الوزن بعد اختبارات التآكل لسته أحمال كان (0,02g) وذلك بعد إضافة ( 0,5 w % ) من أوكسيد الزركونيم النانوي إلى الزيت .

قام كل من Ahmed El Mekabate and Osman M.O. Habib في مصر عام 2014 [14] بتحضير مشتقات كينازولون انطلاقا من البنزوكسازينون وبعض الأمينات العطرية الأولية والأمينات الحلقية الغير المتجانسة كما في الشكل :



حيث  $R = NO_2$

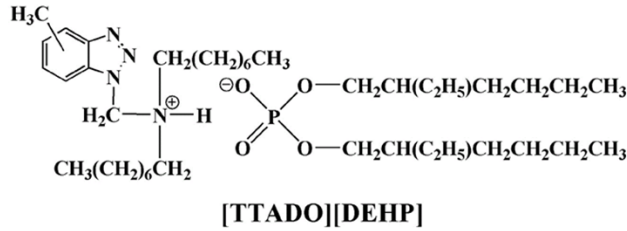
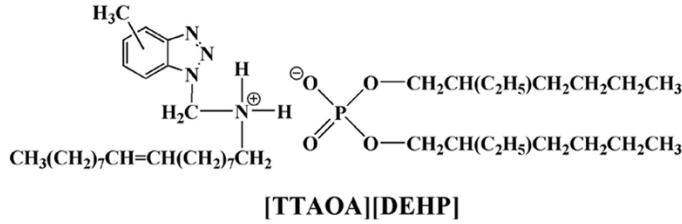
ووجدوا أن هذه المركبات مثبطة للتآكل في زيوت تزليق محركات البنزين وذلك من أجل 0,1 غرام لكل 1 ليتر من الزيت .

كما درس Li Wang وآخرون في الصين عام 2020 [15] إمكانية استخدام جسيمات الفضة الأحادية المشتتة بانتظام على صفائح الغرافين النانوية كإضافات في الزيوت للحد من التآكل والإحتكاك ووجدوا أن إضافة ( 0.1 % ) وزنا من هذا المركب إلى الزيوت يقلل من معامل الاحتكاك نسبة 40% ويقلل قطر ندبة التآكل بنسبة 36% .

كما قام Rui Ma وآخرون في الصين عام 2020 [16] بتحضير سوائل أيونية قابلة للذوبان في الزيوت واستخدمت كإضافات متعددة الوظائف حيث تم تحضير المركبين

(4 أو 5- ميثيل - بنزو تريازول -1-يل ميثيل) - اوكتاديك-9-إنيل - امونيوم (2-)  
اينيل هيدروكسيل) فوسفات ((TTAOA)) و (4 أو 5 - ميثيل بنزو تريازول

(1-يل ميثيل) - ثنائي أوكثيل - أمونيوم (2-اينيل هيدروكسيل) فوسفات (TTADO)) ووجدوا أن لها ذوباناً جيداً في مختلف زيوت الأساس . و أظهرت إختبارات التآكل والصدأ أن إضافة 0.1% فقط من هذه السوائل لزيوت الأساس عززت من الأداء المضاد للتآكل والصدأ ، كما أظهرت النتائج الريولوجية بعد التحليلات السطحية للأسطح المتآكلة أن هذه المواد تحسن من قدرة زيوت الأساس على تحمل الحمولة العالية .



**الهدف من البحث :** تقييم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لبعض أنواع زيوت المحركات المحلية الأكثر استخداماً ومقارنتها مع المواصفات القياسية السورية ومن ثم إختيار مجموعة من الإضافات التي تضاف إلى الزيوت الممزوجة من قبل شركات تصنيع زيوت المحركات السورية لتحسين نوعية وجودة الزيوت المستخدمة و تحديد النسب الملائمة لهذه الإضافات في الزيت .

**أهمية البحث:** تكمن أهمية البحث في تحسين خصائص زيوت التزليق المنتجة محلياً (الزيت SAE10W40) عن طريق إختيار زيوت الأساس و تحديد النسب المناسبة من هذه الزيوت للمزج ثم إختيار الإضافات و تحديد النسب المناسبة منها .

### 1-1- المواد والأجهزة المستخدمة وطرق البحث :

1-1- جمع العينات : تم جمع أربع عينات من زيوت محركات السيارات عشوائياً من بعض المحلات في مدينة حمص وتم التركيز على الدرجة SAE10W40 باعتبارها الأكثر استخداماً في السوق على حسب المعلومات التي تم الحصول عليها من البائعين لتلك المنتجات وهي : تي إكس تي و بترومين و سوبروميان و توتال وذلك لدراسة خصائص هذه الزيوت ومقارنتها مع المواصفات القياسية السورية كما تم اختيار نوعين من زيوت الأساس زيت أساس خفيف SN 150 وزيت أساس متوسط SN 500 اللذان لهما لتخصيص الزيت SAE 10W40 وتحليلهما والمقارنة مع المواصفات القياسية السورية .

1-2- المواد المستخدمة : زيوت محركات SAE 10W40 - حمض الخل الثلجي كلور البنزن - كاشف 1- نفتول بنزن - تولوين - كحول إيزوبروبيلي - حمض الكبريت - زيت أساس خفيف SN150 - زيت أساس متوسط SN500 - إضافات كيميائية مختلفة .

### 1-3- الأجهزة المستخدمة وطرق البحث :

جهاز قياس اللزوجة - جهاز قياس درجة الانصباب - جهاز قياس ثباتية القصر - جهاز قياس درجة الوميض - جهاز قياس التآكل - جهاز قياس التبخر - جهاز قياس الرغاء - جهاز قياس الرماد المكربت- فرن كهربائي - محرك مغناطيسي جهاز قياس نسبة الكبريت جهاز الامتصاص الذري - جهاز قياس ( TBN - TAN ) - أدوات زجاجية مختلفة .

ويوضح الجدول (1) متطلبات المواصفات القياسية السورية رقم 164 للعام 2020 لزيوت محركات الاحتراق الداخلي متعددة الدرجات للعيار 10W40 المستخدم في الدراسة .

الجدول (1) - متطلبات المواصفات القياسية السورية رقم 164 للعام 2020 :

طرائق الاختبار	الحدود المطلوبة	الاختبار
ASTM-D-445	حد أدنى 12.5 حد أعلى 16.3	اللزوجة في الدرجة °C 100
ASTM-D-5293	-----	اللزوجة في الدرجة °C 40
ASTM-D-2270	حد أدنى 135	دليل اللزوجة
CEC-L-14-A-ASTM-D-7190	حد أدنى 12.5 حد أعلى 10	ثباتية القص اللزوجة في الدرجة °C 100 بعد 30 دورة فقدان اللزوجة %
ASTM-D-97	حد أعلى -33	درجة الانصباب
ASTM-D-92	حد أدنى 200	درجة الوميض
ASTM-D-2896	حد أدنى زيوت محركات البنزين 7 حد أدنى زيوت محركات الديزل 10	رقم الفلوية الكلية (T.B.N)
ASTM-D-874	حد أعلى 1.8	الرماد المكبريت ( % وزنا )
ASTM-D-130	حد أعلى 2a	تآكل الصفيحة النحاسية 3 ساعات / °C 100
ASTM-D-892	حد أعلى 10/0 50/0 10/0	قابلية الارغاء (مل) الميل/الثباتية 1 - عند الدرجة °C 24 2 - عند الدرجة °C 93.5 3 - عند الدرجة °C 24
ASTM-D-5800	حد أعلى 15	فقد الوزن بالتبخر بعد ساعة / °C 250 %وزنا
ASTM-D-4628	حد أعلى 0.1	نسبة التوتياء ( % وزنا)
ASTM-D-4951	حد أعلى 0.5	نسبة الكبريت ( % وزنا)
ASTM-D-2622		

#### 1-4-4- طريقة العمل :

1-4-1- دراسة اللزوجة حسب ASTM-D-445 للدرجة  $100\text{ C}^\circ$  وحسب ASTM-D-5293 للدرجة  $40\text{ C}^\circ$  ودليل اللزوجة حسب ASTM-D-2270 : تم حقن  $1\text{ سم}^3$  من كل من عينات الزيت السابقة في جهاز قياس اللزوجة وتم قياس اللزوجة عند درجة حرارة  $40\text{ C}^\circ$  ثم  $100\text{ C}^\circ$  بالإضافة إلى قياس معامل اللزوجة .

1-4-2- قياس الرقم القاعدي الكلي حسب ASTM-D-2896 : تم وزن  $1\text{ غرام}$  من كل عينة من عينات الزيت وأضيف لها  $60\text{ مل}$  مزيج (  $1\text{ حجم}$  حمض الخل الثلجي +  $2\text{ حجم}$  كلور البنزن ) مع التحريك جيدا ثم وضعت عدة نقاط من كاشف  $1/$ - نفتول بنزن/ وتمت المعايرة باستخدام حمض بيروكلوريك  $0.1$  نظامي .  
ويحسب من العلاقة : الحجم المستهلك من حمض بيروكلوريك  $56.1 \times 0.1 \times$

وزن عينة الزيت

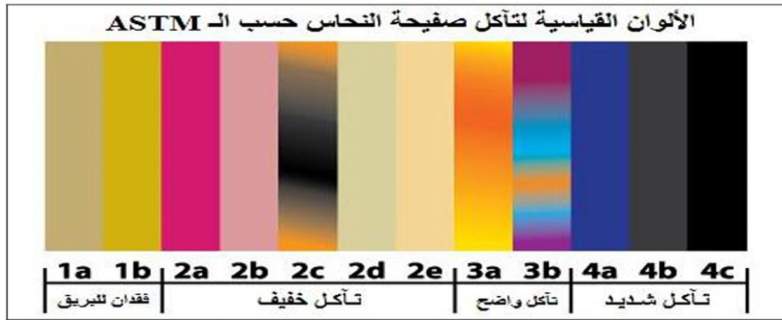
1-4-3- قياس درجة الوميض حسب ASTM-D-92 : وضعت عينة الزيت في كوب الاختبار في جهاز قياس الوميض وتم تسخين العينة بسرعة في البداية ثم بمعدل ثابت بطيء عند الاقتراب من نقطة الوميض وخلال فترات زمنية محددة يتم تمرير شعلة اختبار صغيرة فوق الكوب ويتم أخذ أدنى درجة حرارة تشتعل فيها الأبخرة فوق سطح السائل حتى الدرجة  $220\text{ C}^\circ$  وتأخذ القراءة عندما يتشكل بخار الزيت ويبدأ بالاشتعال .

1-4-4- قابلية الإرغاء حسب ASTM-D-892 : ويتم على ثلاثة مراحل في المرحلة الأولى وضعت  $200\text{ مل}$  من عينة الزيت في سلندر ويوضع فيه كرة لبعثرة الهواء أعلى من القاع مسافة  $1\text{ ملم}$  ثم في الحجرة الأولى لجهاز قياس الارغاء وذلك في حمام مائي وعندما وصلت درجة الحرارة إلى  $24\text{ C}^\circ$  تم الانتظار لمدة (  $10 - 20$  ) دقيقة ليتم بعدها ضخ الهواء بضغط  $94\text{ بار}$  في عينة الزيت لمدة  $5$  دقائق لتشكيل الرغوة وتم قياس حجم الرغوة وبعدها تم الانتظار لمدة  $10$  دقائق وتقرأ ثباتية الرغوة .

المرحلة الثانية نفس الطريقة السابقة في الحجرة الثانية للجهاز لكن يتم التسخين حتى درجة حرارة  $94\text{ C}^\circ$  بدلا من  $24\text{ C}^\circ$  ويتم ضخ الهواء لمدة 10 دقائق بدل 5 دقائق .

المرحلة الثالثة تعاد العينة للحجرة الأولى وبنفس شروط المرحلة الأولى .

**1-4-5- اختبار التآكل حسب ASTM-D-2896** : أخذت صفيحة نحاسية وتم تنظيفها جيدا بمسحها ببرادة الحديد ثم وضعت الصفيحة في انبوب اختبار وغمر في الزيت ثم وضع في القنبلة ووضع في جهاز فحص التآكل في حمام زيتي حيث درجة حرارة الحمام الزيتي  $100\text{ C}^\circ$  لمدة ثلاث ساعات وبعدها أخذت الصفيحة ليقارن لونها مع الألوان القياسية لتآكل صفيحة النحاس .



**1-4-6- قياس درجة الانصباب حسب ASTM-D-97** : تم وضع العينة في جهاز الاختبار وتم تبريدها بمعدل محدد وفحصها على فترات كل 3 درجات مئوية لمعرفة درجة الانصباب.

**1-4-7- قياس ثباتية القص حسب ASTM-D-7190** : يعتبر هذا الاختبار هام لمعرفة اللزوجة بعد الأداء حيث يعرض الزيت لإجهاد يحاكي عمل المحرك ، وضع حوالي 135 مل من الزيت في الجهاز لمدة 30 دقيقة عند الدرجة  $25\text{ C}^\circ$  وبعدها تم قياس اللزوجة عند الدرجة  $40\text{ C}^\circ$  و  $100\text{ C}^\circ$  ودليل اللزوجة .



**1-4-8- تحديد الفاقد بالتبخر حسب ASTM-D-5800 :** وضعت العينة حوالي 65 غ زيت في كوب الاختبار وتم تسخينها للدرجة °C 250 لمدة ساعة كاملة تحت الضغط 194 باسكال ثم أخرجت من الجهاز وتم تبريدها لمدة 30 دقيقة ووزنت العينة .

**1-4-9- تحديد الرماد المكبريت حسب ASTM-D-874:** وزن 3.5 غ من الزيت ووضعت العينة في الجفنة بعد ذلك تم حرق العينة وتركت لتتطفأ ذاتياً، بعد الحرق تم إضافة 2 سم<sup>3</sup> من حمض الكبريت المركز وتم حرق العينة مرة أخرى ، ثم وضعت العينة في الفرن عند درجة حرارة °C 550 لمدة ربع ساعة بعدها أخرجت من الفرن وتم إضافة 10 نقاط من حمض الكبريت الممدد و 5 نقاط من الماء المقطر ثم وضعت الجفنة على نار هادئة بعد ذلك وضعت بالفرن لمدة نصف ساعة عند الحرارة °C 750 ثم في المجفف لمدة 10 دقائق ثم حسبت نسبة الرماد حسب المعادلة :

$$\left( \text{وزن الجفنة بعد الحرق} - \text{وزن الجفنة قبل الحرق} \right) / \left( \text{وزن الزيت} \right) \times 100$$

**1-4-10- تحديد نسبة الكبريت حسب ASTM-D-4951/ ASTM-D-2622 :** وضعت العينة في جهاز خاص لهذه الغاية مدة تحليل العينة 200 ثانية تؤخذ القراءة الأولى بعد 100 ثانية والقراءة الثانية بعد 100 ثانية وتؤخذ قيمة المتوسط .

**1-4-11- تحديد نسبة الزنك حسب ASTM-D-4628 :** تم ذلك في جهاز الامتصاص الذري على المراحل التالية :

- 1- تم وزن 5 غ من الزيت وأضيف لها 5 مل حمض الكبريت 98% ثم تم التسخين على سخانة كهربائية حتى طرد حمض الكبريت .
- 2- تم وضع العينات في فرن كهربائي وتسخينها إلى الدرجة °C 550 لمدة 3 ساعات حتى ترميد العينات .
- 3- تم إضافة حوالي 3 مل حمض كبريت مركز و 0.5 مل حمض أزوت مركز ثم سخنا حتى انحلال العينات .
- 4- تم إضافة القليل من الماء المقطر ثم كررنا نفس الخطوة السابقة (3) ثم تم إتمام الحجم بالماء المقطر في دورق 25 مل حتى العلام .

5- تم القياس في جهاز الامتصاص الذري وحسبت النتيجة من العلاقة التالية :

$$\frac{\text{القراءة} \times 25 \text{ مل}}{\text{وزن العينة (غ)}}$$

**1-4-12- تحديد محتوى الرماد حسب ASTM-D-482** : تم وزن 2 غ من كل نوع من زيوت الأساس ووضعت العينة في الجفنة وتم الحرق بواسطة اللهب حتى احتراق العينة بالكامل وتوقف ظهور الدخان ثم تركت الجفنة لتبرد ووضعت في الفرن بدرجة حرارة  $750 \text{ C}^\circ$  لمدة ساعتين بعدها تم إخراج الجفنة من الفرن وتركت لتبرد ووزن الرماد المتبقي داخلها . إن الفرق في الوزن قبل الحرق وبعد الحرق هو النسبة المئوية للرماد .

**1-4-13- تحديد النسبة المئوية للكربون المتبقي حسب ASTM-D-189** : وزن حوالي 4 غ من كل نوع من زيوت الأساس ووضعت العينات في جفنة ثم في الفرن عند درجة حرارة  $550 \text{ C}^\circ$  تم تسخين العينات حتى التخلص من كل المواد المتطايرة وتبقي البقايا الأثقل حيث تم سحقها جيدا ثم تم تبريد العينات ووزنها مرة أخرى وتم حساب البقايا المتبقية كنسبة مئوية من العلاقة التالية :

$$C\% = (m_1 \setminus m_2) \times 100$$

حيث  $m_1$  : وزن العينة بعد الحرق .

$m_2$  : وزن العينة قبل الحرق .

**1-4-14- قياس رقم الحموضة الكلي TAN حسب ASTM-D-664** :

تم وزن 1 غ من كل نوع من زيوت الأساس وأضيف لها 100 مل مذيب ( مزيج من التولوين 500 مل وكحول إيزوبروبيلي 495 مل وماء 5 مل ) مع التحريك جيدا ثم وضعت عدة نقاط من كاشف /1- نفتول بنزن/ وتمت المعايرة باستخدام محلول هيدروكسيد البوتاسيوم 0.1 نظامي . ويحسب من العلاقة :

$$\text{الحجم المستهلك من KOH} \times 56.1 \times 0.1$$

وزن العينة

1-5- النتائج والمناقشة :

يبين الجدول (2) نتائج تحليل الزيت 10W40 المستخدم في الدراسة للشركات الأربعة المذكورة والمواصفات القياسية السورية المطلوبة لهذا الزيت .

الجدول (2) نتائج تحليل عينات الزيوت المستخدمة في الدراسة

المواصفات القياسية السورية	سوبروميلا ( بنزين )	توتال ( بنزين )	بترومين (ديزل+ بنزين)	تي إكس تي ( بنزين )	العينات الاختبارات
----	128.2	117.1	108.52	79.5	اللزوجة عند 40 C°
حد أدنى 12.5 حد أعلى 16.3	15.2	15.1	15.15	12.5	اللزوجة عند 100 C°
حد أدنى 135	135	135	146.1	135.1	دليل اللزوجة
حد أدنى 200 C°	247 C°	241 C°	225 C°	226.7	نقطة الوميض ( C° )
حد أعلى 33 C°-	-24 C°	-24 C°	-27 C°	-27 C°	درجة الانصباب
حد أدنى لمحركات البنزين 7 حد أدنى لمحركات الديزل 10	7.9	7.17	11.19	7	T.B.N
حد أعلى 1.8	1.3	1.2	1.01	1.2	الرماد المكبرت
حد أعلى 2a	1a	1a	1a	1a	اختبار التآكل
حد أعلى قابلية الإرغاء مل/ الثباتية 0/10 عند الدرجة 24C° 0/50 عند الدرجة 93.5C° 0/10 عند الدرجة 24C°	0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0	اختبار الرغاء
حد أعلى 15%	0.55	2.77	6.94	2.49	فقدان الوزن بالتبخير %
حد أعلى 0.5 %	0.4989	0.50	0.5	0.4998	نسبة الكبريت (%وزنا)
حد أعلى 0.1 %	0.0251	0.012	0.0407	0.0148	نسبة التوتياء (%وزنا)
حد أدنى 12.5	13.539	13.34	12.732	12.51	ثباتية القص اللزوجة عند الدرجة 100C°

وبمقارنة النتائج مع المواصفات القياسية السورية نجد أن مجال اللزوجة عند الدرجة  $100\text{ C}^\circ (12.5 - 16.3)$  .

وبالتالي فإن لزوجة عينة تي إكس تي عند الحد الأدنى .

أما دليل اللزوجة حسب المواصفات القياسية السورية فهو ( 135 ) وبالتالي نجد أن دليل

اللزوجة لعينة تي إكس تي و توتال وسوبر روميلان عند الحد الأدنى.

وبالنسبة للرقم القاعدي الكلي فهو (7) كحد أدنى حسب المواصفات القياسية السورية

لزيوت محركات البنزين وبالتالي فإن الرقم القاعدي الكلي لعينة تي إكس تي وتوتال عند

الحد الأدنى أيضا .

وحسب المواصفات القياسية السورية فإن نسبة الكبريت يجب أن لا تتجاوز 0.5 %

وبالتالي فإن نسبة الكبريت في العينات الأربعة السابقة تعتبر عند الحد الأعلى .

**1-5-1- اختيار زيوت الأساس :** تم اختيار نوعين من زيوت الأساس البارافينية حيث

تتمتع هذه الزيوت بدليل لزوجة مرتفع ودرجة وميض مرتفعة وهما زيت أساس خفيف SN

150 وزيت أساس متوسط SN 500 حيث تعتبر هذه الزيوت متوفرة وذات تكلفة

منخفضة بالمقارنة مع غيرها .

ويبين الجدول (3) المواصفات القياسية السورية رقم 2919 للعام 2007 لزيوت الأساس

الخفيفة SN150 وزيوت الأساس المتوسطة SN500 :

الجدول (3) المواصفات القياسية السورية رقم 2919 للعام 2007

طريقة الاختبار	الحدود المطلوبة SN 500	الحدود المطلوبة SN 150	الاختبارات
ASTM-D-445	12-10	5.5 - 4.5	اللزوجة عند 100 C°
ASTM-D-2270	90	90	معامل اللزوجة حد أدنى
ASTM-D-92	225	190	درجة الوميض حد أدنى
ASTM-D-97	6-	9-	درجة الانصباب حد أعلى
ASTM-D-482	0.01	0.01	محتوى الرماد %وزنا حد أعلى
ASTM-D-189	0.2	0.10	الكربون المتبقي %وزنا حد أعلى
ASTM-D-4294	1.5	1	محتوى الكبريت % وزنا حد أعلى
ASTM-D-130	1a	1a	تآكل صفيحة النحاس 3 ساعات/ 100C° حد أعلى
ASTM-D-664	0.05	0.05	رقم الحموضة الكلية حد أعلى
ASTM-D-2896	0.3	0.3	رقم القلوية الكلية حد أعلى
ASTM-D-5800	4	20	قابلية التبخير حد أعلى

كما يبين الجدول (4) نتائج تحليل زيوت الأساس SN 150 و SN 500 اللذان استخدمنا في الدراسة وتعد هذه النتائج جيدة ومطابقة للمواصفات القياسية السورية رقم 2919 للعام 2007 :

الجدول (4) نتائج تحليل زيوت الأساس المستخدمة في الدراسة

الواحدة	SN 500	SN 150	الطريقة ASTM	الاختبار
cSt	89.53	30.008	D-455	اللزوجة عند 40 C°
cSt	10.64	5.3109	D-455	اللزوجة عند 100 C°
-----	101.8	109.7	D-2270	دليل اللزوجة
C°	270	224	D-92	نقطة الوميض
C°	12 -	15 -	D-97	درجة الانصباب
W%	0.003	0.0024	D-4294	محتوى الكبريت
W%	لا يوجد	لا يوجد	D-482	محتوى الرماد
W%	لا يوجد	لا يوجد	D-189	الكربون المتبقي
3h/100 c°	1a	1a	D-130	تآكل الصفيحة النحاسية
Mg KOH/g	0.027	0.01	D-664	رقم الحموضة الكلي
Mg KOH/g	0.16	0.026	D-2896	الرقم القاعدي الكلي
-----	0	0	D-1500	اللون

1-5-2- اختيار الإضافات وتحديد نسبتها :

1-5-2-1- إضافة محسن دليل اللزوجة : يجب أن يكون زيت المحرك سميكا في درجات الحرارة العالية من أجل منع التآكل وأن يكون رقيقا في درجات الحرارة المنخفضة من أجل سهولة التزييت في الطقس البارد ، دليل اللزوجة يدل على تأثير تغير درجة الحرارة في اللزوجة أي أن دليل اللزوجة المرتفع يعني أن اللزوجة سوف تتغير تغيرا كبيرا بتغير درجة الحرارة .

تم استخدام الإضافة KIM5026L إلى زيوت الأساس وذلك وفق الجدول (5) :

الجدول (5) نسب كل من زيوت الأساس والإضافة المحسنة لدليل اللزوجة

اللزوجة عند درجة حرارة 100 C°	اللزوجة عند درجة حرارة 40 C°	نسبة KIM5026L %	نسبة SN500 %	نسبة SN150 %	العينة
6.73	44.3	% 0	%32	% 68	1
9.2	58.91	%2	%34	% 64	2
11.81	76.51	%6	%32	% 62	3
15.5	104.58	% 12	%29	%59	4

1-2-2-5-2- إضافة محسن الرقم القاعدي الكلي (T.B.N) : يجب أن يمتلك زيت التزليق القدرة على معادلة الأحماض المتشكلة بعد فترة من التشغيل التي تتكون بسبب عمليات الأكسدة التي تطرأ على الزيت ويعبر عن هذه القدرة بمحتوى القلوية الكلي في الزيت الذي يشير إلى مدى جودة الزيت وشدة التدهور لذلك تضاف مواد قلوية داعمة للزيت من أجل إطالة عمر استخدام الزيت .

تم استخدام الإضافة KT 33166 وهي إضافة رئيسية وتشمل الإضافات المنظفة والمشتتة والمضادة للبكتيريا والمضادة للاحتكاك والتآكل والمضادة للرغاء وتضاف بنسبة ثابتة في الزيت .

كما استخدمت الإضافة KT 1107 وهي إضافة داعمة لل (T.B.N) وذلك وفق الجدول (6) :

الجدول (6) نسبة كل من الإضافة الرئيسية والإضافة الداعمة لل TBN في الزيت

العينة	نسبة الزيت %	نسبة الإضافة الداعمة %	الإضافة الرئيسية %	قيمة ال T.B.N
1	100	0	4	0.04
2	97.8	0.2	4	10.3
3	96.6	0.4	4	11.2
4	95.4	0.6	4	12.8

1-5-2-3- إضافة محسن درجة الانصباب : تحتوي زيوت المحركات المعدنية على كميات من الشمع التي توجد في النفط الخام والتي يصعب التخلص منها بسبب التكلفة العالية لإزالتها لذلك يتم إضافة محسنات لدرجة الانصباب التي تخفض من نقطة تشكل بلورات الشمع وتفيد نمو هذه البلورات تم استخدام الإضافة P.P.D710 وفق الجدول (7) :

الجدول (7) نسبة الإضافة المحسنة لدرجة الانصباب في الزيت

العينة	نسبة الزيت %	نسبة الإضافة %	درجة الانصباب
1	100	0	14-
2	99.75	0.25	17-
3	99.55	0.45	32-

1-5-3- تحضير المنتج النهائي : تم بعد سلسلة التجارب السابقة تم تحضير الزيت 10W40 وفقا للتركيبية في الجدول (8):

الجدول (8) النسب المئوية لكل من زيوت الأساس والإضافات في الزيت المحضّر

اسم المادة	نوع المادة	النسبة المئوية
SN-150	زيت خفيف	55.17 %
SN-500	زيت وسط	27.5 %
KIM 5026 L	محسن معامل اللزوجة	12 %
KT 33166	إضافة رئيسية	4 %
KT 1107	إضافة داعمة لل(T.B.N)	0.63 %
KT 3319	إضافة مشتتة	0.25 %
P.P.D 710	إضافة محسنة لدرجة الانصباب	0.45 %



تم خلط زيوت الأساس مع بعضها وتسخينها للدرجة  $60\text{ C}^{\circ}$  مع التفريغ لإزالة الرطوبة منها ثم تم وضع الإضافات وفق النسب السابقة وجرى الخلط لمدة ربع ساعة لإتمام عملية المزج .

تم بعد ذلك تحليل المنتج ومقارنته مع المواصفات القياسية السورية ومع الزيوت السابقة وكانت النتائج كالتالي الجدول (9) :

الجدول (9) نتائج تحليل الزيت المحضّر

النتيجة	الطريقة	الإختبار
15.93	ASTM D-445	اللزوجة عند الدرجة $100\text{ C}^{\circ}$
120.12	ASTM D-445	اللزوجة عند الدرجة $40\text{ C}^{\circ}$
141	ASTM D-2270	دليل اللزوجة
226	ASTM D-92	نقطة الوميض
32-	ASTM D-445	درجة الانصباب
1.65	ASTM D-874	الرماد المكبر
1a	ASTM D-130	تآكل الصفيحة النحاسية
12.90	ASTM D-2896	الرقم القاعدي الكلي
المرحلة 1 : 0/0 المرحلة 2 : 0/0 المرحلة 3 : 0/0	ASTM D-892	اختبار الارغاء
% 2.52	ASTM-D-5800	فقدان الوزن بالتبخّر
13.989	CEC-L-14-A-ASTM- D-7190	اختبار القص

### الاستنتاجات :

- 1- نلاحظ من نتائج الاختبارات أن خواص الزيت المحضر مطابق للمواصفات القياسية السورية وبالمقارنة مع الزيوت السابقة المحلية نجد أن مواصفات الزيت المحضر كانت أفضل من مواصفات تلك الزيوت مثل اللزوجة - دليل اللزوجة - قيمة ال T.B.N درجة الانصباب .
- 2- يمكن استخدام الزيت الناتج لمحركات الديزل والبنزين .

### التوصيات :

- 1- دراسة الجدوى الاقتصادية للزيت المحضر لإنتاجه صناعيا كونه يتمتع بمواصفات جيدة .
- 2- دراسة امكانية تحسين أنماط أخرى من الزيوت ذات درجات لزوجة مختلفة .

المراجع :

1-SAKROUJ F,GHATA A,2020-studing the production of lubricating unit with hydrogen cracking technology,chemical and petroleum engineering faculty,albaath university.

2-عماد،أحلام،2011،النفط والغاز.جامعة البعث.الجمهورية العربية السورية،380ص.

3-LYNCH T,2007- Process chemistry of lubricant Base Stocks.CRC Press taylor& francis group.New York,390p.

4-SAEED M,AOAD ALLA B,ABD ALLA ESH,2014- evaluation of the physical and chemical properties of some gasoline engine oils used in sudan,faculty of science,sudan university of scince and technology.

5-DAYOUB M,2019-studing the effect of some different additives on the physico -chemical properties of oil of the internal combustion engine,tishreen university journal for research and scientific studies,engineering sciences series,41(1).

6-Nehal S.Ahmed,Amal M.Nasser,and Rasha S.Kamal, 2011 influenceof some compounds as antioxidants and detergents/dispersants for lube oil. Journal of dispersion science and technology, 32,1067-1074.

7-AHMED N,NASSAR A,ABDEL HAMEED H,ELKAFRAWY A, 2016- Preparation characterization and evaluation of some ashless detergent/dispersant additives for lubricating Engine oil,Appi petrochem ,Res 6,49-58.

8-NASSAR A,AHMED N,ELSHAZLY R,ABD EL MENEM Y,2017 Preparation and evaluation of the mixtures of sulfonate and phenate as lube oil additives,Int J ind Chem, 8,383-395.

9- SUTAR K, SINGARE P,2018- STUDY OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF HINDERED PHENOLS IN BULK OIL AND THIN FILM OXIDATION CONDITIONS IN LUBRICANTS,RASAYAN J.Chem,11(2),465-474.

- 10–Clare L.Higgins and other.(2020).Synthesis,characterisation,and performance evaluation of tri–armed phenolic antioxidants.ELSEVIER.Tetrahedron Letters 61.
- 11– AHMED M,MOHAMMED A,HAMAD M, 2017–Synthesis, Characterization and Performance Evaluation of Poly Octadecyl Methacrylate and Poly Octadecyl Methacrylate–Co– Methyl methacrylate as an Additive for Lubricating Oil. IOSR Journal of Applied Chemistry,10 (4), 50–58.
- 12– Juliette Lomège and other.(2020). Synthesis of Alkyl Sulfur– Functionalized Oleic Acid–Based Polymethacrylates and Their Application as Viscosity Index Improvers in a Mineral Paraffinic Lube Oil.Journal of the American Oil Chemists’ Society, Springer Verlag. 97 (3),309–318.
- 13– MA M,ZHENG SH,CAO D,GUO H, 2010– Anti–wear and friction performance of Zro<sub>2</sub> nanoparticles As lubricant additive, PARTICUOLOGY, 8 ,468–472.
- 14– MEKABATE A,HABIB O,2014–Synthesis and evaluation of some novel additives as antioxidants and corrosion inhibitors for petroleum fraction.pet.sci. 11,161–173
- 15–Li Wang and other.(2020). Mono–dispersed Ag/Graphene nanocomposite as lubricant additive to reduce friction and wear. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106228>.
- 16– Rui Ma and other.(2020). Synthesis and evaluation of oil–soluble ionic liquids as multifunctional lubricant additives. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106446>.