

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿وَأَمَّا مَنْ أَمِنَ وَعَمَلَ
صَالِحًا فَلَهُ جَزَاءٌ
الْحَسَنِي وَسَنَقُولُ لَهُ
مِنْ أَمْرِنَا يُسْرًا﴾

بِسْمِ اللَّهِ
الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

سورة الكهف- الآية (٨٨)

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيد المرسلين والخلق أجمعين محمد وعلى آله الطيبين الطاهرين وأصحابه الغر المنتجبين.
أما بعد ...

فإن واجب العرفان يدعوني لأن أتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ المساعد الدكتور (قاسم حسن كاظم) لإقتراحه موضوع البحث ولما أبداه لي من مساعدة وملحوظات قيمة خلال مدة البحث.

أتقدم بالشكر والإمتنان إلى رئاسة جامعة بابل وعمادة كلية العلوم وقسم الكيمياء أساتذة ومنتسبين.

كما أقدم شكري وتقديري إلى الأستاذ المساعد الدكتور خالد جواد العادلي والأستاذ المساعد الدكتور عبد الله محمد الحبيبي وكافة طلبة الماجستير في قسم الكيمياء.

أقدم شكري للجزيل للمدرس المساعد (ظاهر محسن) لتقويم الأطروحة لغويا".

أشكر جميع زملائي طلبة الدراسات العليا وكل من شجعني على اكمال هذا البحث.
وفي الختام، أقدم شكري وتقديري للأنسة لى مجيد أحمد لتعاونها في طباعة الرسالة.

والله ولي التوفيق

الباحثة

الخلاصة

تضمن البحث تحضير الكاشف العضوي الجديد (٤)-(٦- نايتر و-٢- بنزوثيازوليل أزو)- ريزورسينول (BTAR ٦-NO₂)، وقد دعمت الصيغة الجزيئية للكاشف المحضر بإجراء الدراسات الطيفية مثل I.R و C.H.N و Uv-Vis.

أجريت دراسة أولية لتفاعل الكاشف (BTAR ٦-NO₂) مع (٢٥) أيون فلزي و إستحداث دراسة طيفية لتقدير كل من الكروم (VI) والمولبيديوم (VI). الطول الموجي للإمتصاص الأعظم للكاشف (٤٤٠) نانومتر؛ أما المعقدات المتكونة فكان (٤٦٠ و ٣٨٤) نانومتر لكل من الكروم والمولبيديوم على التوالي، تم تحديد الظروف الفضلى لقياس هذه الأيونات بهذا الكاشف: كمية محلول الكاشف، والفترة الزمنية، ودرجة الحرارة والدالة الحامضية للمحلول.

حدد منحنى المعايرة لكل من هذه الأيونات مع الكاشف فكان بالنسبة للكروم (VI) يقع ضمن مدى (٠.٥ - ٢٥) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط ($r = ٠.٩٩٩٦$) وقيمة معامل الإمتصاص المولاري ϵ تساوي (٣٤٢٣) لتر. مول^{-١}. سم^{-١} وحساسية ساندل ($S = ٠.٠١٥٢$) مايكروغرام. سم^{-٢} وبالنسبة إلى المولبيديوم (VI) يقع ضمن المدى (٤٠-٠.٤) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط ($r = ٠.٩٩٥٨$) وقيمة ϵ تساوي (٢٣٦٢.٥) لتر. مول^{-١}. سم^{-١} وحساسية ساندل ($S = ٠.٠٤٠٦$) مايكروغرام. سم^{-٢}.

وُست طبيعة المعقدين الذائبين المتكونة بين هذين الأيونين والكاشف من خلال إيجاد نسبة الأيون الفلزي إلى الكاشف (L:M) باستعمال طريقتي التغيرات المستمرة والنسبة المولية ولكل معقد فكانت مساوية إلى (٢:١) عند pH = ٧.٢ تقريباً "لمعقد الكروم و (١:١) لمعقد المولبيديوم عند pH = ٣.٢ تقريباً".

تم حساب درجة التفكك (α) وثابت الإستقرارية ($K_{Sta.}$) للمعقدين فكانت قيمتها تساوي بالنسبة إلى الكروم ($\alpha = ٠.١٣٣$)، ($K_{Sta.} = ٩٢.٠٥٩ \times ١٠^٨$)، والمولبيديوم ($\alpha = ٠.١٩٠$)، ($K_{Sta.} = ٠.٢٢٣٦ \times ١٠^٦$) مما يدل على إن هذين المعقدين يمتلكان إستقرارية عالية.

حُد ضبط ودقة الطريقة التحليلية المتبعة باستعمال محاليل قياسية من هذه الأيونات مع تركيز قياسي للكاشف، فكانت بالنسبة إلى تركيز (١٠) جزء بالمليون كروم (VI) ($R.S.D = ١.٠٥\%$) و ($Erel = ١\%$) و ($Re = ٩٩\%$) ولتركيز (١٥) جزء بالمليون مولبيديوم (VI) فان ($R.S.D = ٠.٧١\%$) و ($Erel = ١.٢\%$) و ($Re = ١٠١.٢\%$) زيادة على حساب حد الكشف لكل أيون.

عُينت شحنة المعقدات الذائبة وذلك من خلال امرارها على مبادل أيوني موجب وعلى آخر سالب ووجد أن المعقدين متعادلين في الشحنة.

حُد منحنى المعايرة لكل من هذه الأيونات مع الكاشف في الكلوروفوم، فكانت قيمة معامل الإمتصاص المولاري بالنسبة للكروم مساوية إلى (١٠٥٠٣) لتر. مول^{-١}. سم^{-١}، أما بالنسبة للمولبيديوم فكانت مساوية إلى (٧٧١٠) لتر. مول^{-١}. سم^{-١}.

دُرست التداخلات المحتملة لأيونات Ag^+ ، و Cd^{2+} ، و Cu^{2+} ، و Ni^{2+} ، و Fe^{2+} ، و Co^{2+} ، و Fe^{2+} زيادة على الأيونين قيد الدراسة اللذين يمكن ان يتداخلا مع بعضهما، إذ تم حجبهما باستعمال عوامل حجب مناسبة.

وأخيرا" تم دراسة راسبي المعقدين من خلال تحديد بعض الصفات الفيزيائية لها مثل درجة الإنصهار، وقابلية الذوبان، والتوصيلية المولارية إضافة إلى قياس أطيف الأشعة تحت الحمراء وتحليل العناصر الدقيق (C.H.N) مع إقتراح الصيغة التركيبية للمعقدين المتكونين مع الكاشف (٦-NO₂BTAR).

قائمة المحتويات

رقم الصفحة	الموضوع	الرقم
ز	قائمة المختصرات	
ح-ط	الخلاصة	
٢٣-١	الفصل الأول: المقدمة	١-١
١	مقدمة عامة	١-١
٣	العوامل المؤثرة في تناسق كواشف الأزو	٢-١
٤	تحضير مركبات الثيازول الملتحمة بطريقة الثاوسيانوجين	٣-١
٥	مركبات الثيازوليل أزو	٤-١
٧	الإجراءات العملية لكواشف الثيازوليل أزو ومعقداتها	٥-١
٩	كيمياء الكروم	٦-١
١٠	وجوده واستعمالاته	١-٦-١
١٠	سمية الكروم	٢-٦-١
١١	بعض طرائق تقدير الكروم	٣-٦-١
١٦	كيمياء الموليبدنيوم	٧-١
١٦	وجوده واستعمالاته	١-٧-١
١٧	سمية الموليبدنيوم	٢-٧-١
١٧	بعض طرائق تقدير الموليبدنيوم	٣-٧-١
٢٢	حساب ثابت استقرارية المعقدات	٨-١
٢٣	هدف البحث	٩-١
٤٤-٢٤	الفصل الثاني: الجزء العملي	٢-٢
٢٤	الأجهزة المستعملة	١-٢
٢٥	المواد الكيميائية المستعملة	٢-٢
٢٧	تحضير المادة الأولية: (٢-أمينو-٦-نايتروبنزوثيرازول)	٣-٢
٢٧	تحضير الكاشف: (٦-NO ₂ BTAR)	٤-٢
٢٨	تحضير المحاليل القياسية	٥-٢
٣٢	دراسات تمهيدية وأطياف الإمتصاص	٦-٢
٣٣	الإختبارات الأولية لتفاعل الكاشف (٦-NO ₂ BTAR) مع عدد من الأيونات الفلزية	٧-٢
٣٣	دراسة طيفية الكاشف (٦-NO ₂ BTAR) مع أيون الكروم (VI) والموليبدنيوم (VI)	٨-٢
٣٤	تحديد الظروف الفضلى	٩-٢
٣٤	حجم الكاشف المضاف	١-٩-٢
٣٤	استقرارية المعقدين المتكونين مع الزمن	٢-٩-٢
٣٤	تأثير درجة الحرارة	٣-٩-٢
٣٥	تأثير الدالة الحامضية	٤-٩-٢
٣٥	بناء منحنيات المعايرة	١٠-٢
٣٥	منحني معايرة معقد الكروم	١-١٠-٢
٣٦	منحني معايرة معقد الموليبدنيوم	٢-١٠-٢
٣٦	دراسة طبيعة المعقدين الذائبين	١١-٢

٣٦	طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب)	١-١١-٢
٣٦	طريقة النسبة المولية	٢-١١-٢
٣٧	تجارب عملية لحساب درجة التفكك وحساب ثابت الاستقرارية للمعقدات المتكونين	١٢-٢
٣٧	تعيين شحنة المعقدات	١٣-٢
٣٨	الدقة	١٤-٢
٣٨	الضبط	١٥-٢
٣٨	دراسة تأثير المذيب	١٦-٢
٣٨	تأثير المذيب على معقد الكروم	١-١٦-٢
٣٩	تأثير المذيب على معقد الموليبدنيوم	٢-١٦-٢
٤٠	الحجب	١٧-٢
٤٠	حجب الأيونات التي يمكن ان تتداخل مع أيون الكروم (VI)	١-١٧-٢
٤١	حجب الأيونات التي يمكن ان تتداخل مع أيون الموليبدنيوم (VI)	٢-١٧-٢
٤٣	ترسيب المعقدات المتكونين	١٨-٢
٤٣	ترسيب معقد الكروم	١-١٨-٢
٤٣	ترسيب معقد الموليبدنيوم	٢-١٨-٢
٤٣	دراسة ذوبانية الراسبين	١٩-٢
٤٣	قياس التوصيلية المولارية	٢٠-٢
٤٤	أطياف الأشعة تحت الحمراء لراسبي المعقدات	٢١-٢
٤٤	التطبيقات	٢٢-٢
٨٥-٤٥	الفصل الثالث: النتائج والمناقشة	٣-
٤٥	تحضير الكاشف (٤-٦-نايترو-٢-بنزوثيرازوليل أزو)- ريزورسينول	١-٣
٤٥	تحضير المركب العضوي الأولي: ٢-أمينو-٦-نايتروبنزوثيرازول	١-١-٣
٤٥	تحضير الكاشف (٤-٦-نايترو-٢-بنزوثيرازوليل أزو)- ريزورسينول	٢-١-٣
٤٦	تشخيص الكاشف المحضر (٦-NO ₂ BTAR)	٢-٣
٥١	الإختبارات الأولية لتفاعل الكاشف (٦-NO ₂ BTAR) مع عدد من الأيونات الفلزية	٣-٣
٥٣	معقد الكروم	٤-٣
٥٣	طيف الإمتصاص	١-٤-٣
٥٣	تحديد الظروف الفضلى للمعقد	٢-٤-٣
٥٨	منحنى المعايرة	٣-٤-٣
٥٩	طبيعة المعقد	٤-٤-٣
٦٠	حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقد	٥-٤-٣
٦٠	تعيين شحنة المعقد	٦-٤-٣
٦١	الدقة والضبط	٧-٤-٣
٦٣	تأثير المذيب على المعقدات المتكونين	٨-٤-٣
٦٤	الحجب	٩-٤-٣

٦٦	معقد الموليبيدنيوم	٥-٣
٦٦	طيف الإمتصاص	١-٥-٣
٦٦	تحديد الظروف الفضلى للمعقد	٢-٥-٣
٦٨	منحني المعايرة	٣-٥-٣
٦٩	طبيعة المعقد	٤-٥-٣
٧٠	حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقد	٥-٥-٣
٧٠	تعيين شحنة المعقد	٦-٥-٣
٧١	الدقة والضبط	٧-٥-٣
٧٣	منحني المعايرة لمعقد الموليبيدنيوم في الكلوروفورم	٨-٥-٣
٧٤	الحجب	٩-٥-٣
٧٦	تفسير استقرارية المعقدين المتكونين	٦-٣
٧٦	الرواسب	٧-٣
٧٦	أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدين المتكونين	١-٧-٣
٨٠	ذوبانية الراسبين	٢-٧-٣
٨٢	التوصيلية المولارية	٣-٧-٣
٨٢	تحليل العناصر الدقيق لراسبي المعقدين	٤-٧-٣
٨٣	اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدين المتكونين	٨-٣
٨٤	التطبيقات	٩-٣
٨٥	الاستنتاجات والتوصيات	١٠-٣
٩٤-٨٦	المصادر	
B-A	الخلاصة باللغة الإنكليزية	

التقدير الطيفي للكروم (VI) والمولبيديوم (VI)
باستعمال الكاشف العضوي الجديد
٤-٦- نايتر و -٢- بنزو ثيازوليل أزو)- ريزورسينول

رسالة مقدمة إلى
مجلس كلية العلوم - جامعة بابل
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير
في علوم الكيمياء

من قبل
أزهار عبيس غالي
بكالوريوس تربية كيمياء-جامعة القادسية
١٩٩٦

تشرين الثاني ٢٠٠٣

شعبان ١٤٢٤

**Spectrophotometric Determination of
Chromium (VI) and Molybdenum (VI)
using a new Organic Reagent
4-(6-Nitro-2-Benzothiazolyazo)-Resorcinol**

**A thesis
Submitted to the College of Science
University of Babylon**

**In Partial Fulfillment of the Requirements of
The degree of Master of Science in Chemistry**

By

Azhar Abeis Ghali

October

2003

إقرار المشرف

أشهد أن إعداد هذه الرسالة قد جرى تحت إشرافي في قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة بابل وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

الإسم: د. قاسم حسن كاظم
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم - جامعة بابل
التوقيع:
التاريخ:

توصية رئيس قسم الكيمياء
إشارة إلى التوصية أعلاه المقدمة من قبل الأستاذ المشرف، أحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها.

الإسم: د. قاسم حسن كاظم
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم-جامعة بابل
التوقيع:
التاريخ:

قرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة التقويم والمناقشة نشهد على أننا قد إطلعنا على هذه الرسالة وقد ناقشنا الطالبة في محتوياتها وفيما له علاقة بها وذلك في تاريخ ١٠ / ٦ / ٢٠٠٣ ووجدنا إنها جديرة بالقبول بتقدير (إمتياز) لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء / تحليلية.
التوقيع:

رئيس اللجنة: د. معين إسكندر الجبوري
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: تربية ابن الهيثم- جامعة بغداد
التاريخ: / / ٢٠٠٣

التوقيع:

عضو اللجنة: د. علاء كريم الغزالي
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: تربية ابن الهيثم- جامعة بغداد
التاريخ: / / ٢٠٠٣

التوقيع:

عضو اللجنة: د. عباس نور الشريفي
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم- جامعة بابل
التاريخ: / / ٢٠٠٣

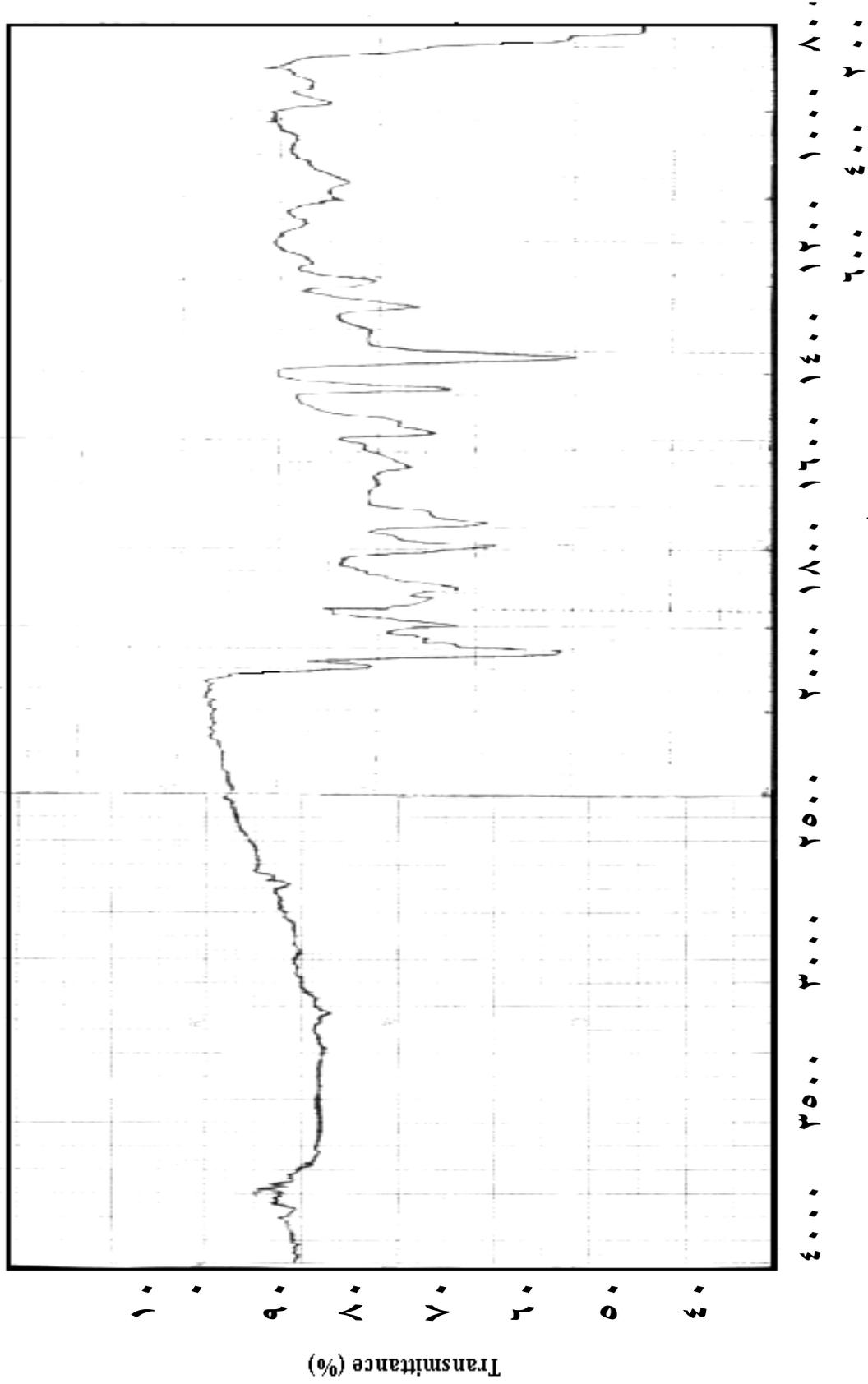
التوقيع:

عضو اللجنة (المشرف): د. قاسم حسن كاظم
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم - جامعة بابل
التاريخ: / / ٢٠٠٣

مصادقة عمادة كلية العلوم - جامعة بابل
أصادق على ما جاء في قرار اللجنة أعلاه

التوقيع:

الإسم: د. عودة مزعل الياسري
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم - جامعة بابل
التاريخ: / / ٢٠٠٣



الشكل (١-٣) طيف الأشعة تحت الحمراء للكائنف (٦-NO₂BTAR)

الفصل الأول

Introduction

المقدمة

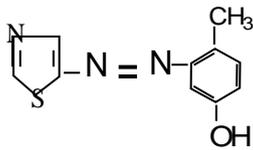
١-١ مقدمة عامة:

للمركبات العضوية التي تحتوي على مجموعات فعالة Reactive groups، القابلية على تكوين معقدات كلتيية Chelating complexes مع عدد كبير من عناصر الجدول الدوري، ومنها مركبات (أصبغ الأزو) التي جذبت إهتمام الكثير، إذ إنها تكون سهلة التحضير والتنقية وذات ألوان غامقة ومميزة، وقد استعملت هذه الصفة بصورة واسعة في مجال التعيين الطيفي، والاستخلاص لعدد من العناصر الفلزية وفي مديات واسعة من الأس الهيدروجيني^(١,٢)، زيادة على استعمالها الكبيرة في صباغة الأنسجة^(٣).

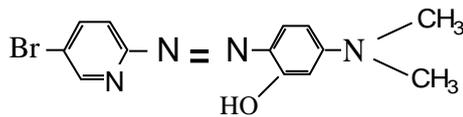
وقد استغلت الفعالية البيولوجية لهذه المركبات من حيث استعمالها عقارات مضادة للقرحة والسرطان والبكتريا^(٤)، ومن هذه المركبات Prontosil^(٥) المبين صيغته التركيبية في أدناه. كذلك استعمل الكاشف ٩ Mordant Blue^(٦) في التحاليل الكيماوية وذلك لتقدير الزركونيوم بين (٤٠-٣٠٠) مايكروغرام، إذ كانت نسبة الأيون الفلزي إلى الكاشف هي ٢:١.

يسمى هذا النوع من المركبات بمركبات الأزو متجانسة الحلقة Homo Cyclic Azo Compound لعدم احتوائها على ذرات هجينة مثل N و S في الحلقات الواقعة على طرفي مجموعة الأزو الجسرية.

هناك نوعاً آخر يدعى مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة Hetero Cyclic Azo Compound نظراً لاحتواء إحدى حلقاتها أو كليهما أحياناً على ذرات هجينة مثل N و S^(٧) من أمثلتها:



٢-(٢-Thiazolylazo)-p-Cresol
(TAC)



٢-(٥-Bromo-٢-pyridylazo)-٥-(diethyl amino) phenol
(Br-PADAP)

ومن التراكيب أعلاه يتضح ان مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة يمكن ان تمتلك أكثر من موقع واحد للتناسق لذلك تكون أكثر انتشاراً واستعمالاً من مركبات الأزو متجانسة الحلقة. إذ استعمل Br-PADAP في التقدير الطيفي للكوبلت والنيكل والفناديوم وحامض الأسكوربيك الموجود في عصير الفواكه والأدوية^(١١-٨).

أما المركب TAC فقد استعمل في التقدير الطيفي للرصاص ولأنديوم والحديد (II) والتيتانيوم والفناديوم واليورانيوم^(١٧-١٢).

كما استعمل الكاشف (P-NIAZOXS) في التقدير الطيفي للزنك (II) في نماذج من سبائك النحاس والتحضيرات الصيدلانية، إذ كان الطول الموجي للإمتصاص الأعظم للكاشف هو (٥٢٠) نانومتر، وللمعقد يساوي (٤٣٠) نانومتر وبمعامل امتصاص مولاري (١٠×٣.٧٥) لتر. مول^{-١}. سم^{-١} وبحد كشف (٠.٠١٥) جزء بالمليون^(١٨).

٢-١ العوامل المؤثرة في تناسق كواشف الأزو

إن ثبات المركب المعقد الذي يكونه كاشف الأزو يعتمد على عدد مواقع إرتباطه بالأيون المركزي، إذ ان هذا التأثير يزداد بزيادة عدد الذرات الواهبة للالكترونات والتي تترتب بحيث ترتبط مع الأيون الفلزّي المركزي مكونة حلقات خماسية أو سداسية، وكلما زاد عدد الحلقات المتكونة في المعقد زادت ثباتيته^(١٩). كما ان هنالك العديد من العوامل والتي تؤثر في تكوين المعقدات الكليتيّة منها ما يتعلق بالأيون الفلزّي من حيث (الشحنة، و نصف القطر، والكهروسلبية، وطاقة التآين) ومنها ما يرتبط بتركيب الكاشف العضوي من حيث (الحجم، والشحنة، وصفة القاعدية)، كما يفضل ان تكون ذرة النتروجين في الحلقة غير المتجانسه غير مبرتنة Depronated، وهذه الحالة تنشأ عادة عندما تكون قيمة الدالة الحامضية أكبر من (٢.٥)، إذ تمثل الظروف الإعتيادية في استعمال هذه المركبات في التطبيقات التحليلية^(٢٠).

إن أنواع الحلقات الكليتيّة المتكونة بين الأيون الفلزّي وكواشف الأزو يعتمد على نوع المعوضات في الموقع أورثو المتضمن لذرات واهية مثل N – أو O – على الحلقة المتجانسة نظراً لاشتراكها في عملية التناسق بعد فقدانها لبروتونها لاسيما إذ كانت المعوضة من نوع الهيدروكسيل كما في معقد الكروم (III) أدناه^(٢١).

إذ يلحظ تكون حلقتين احدهما خماسية والأخرى سداسية، إذ أن هذا النوع من المعقدات الكليتيّة يمتلك إستقرارية أعلى من المعقدات الكليتيّة الحاوية على حلقتين خماسيتين^(٢٢)، فمركبات الأزو تفضل صيغة الترانس التي تكون أقل إعاقه فراغية من صيغة السز^(٢٣).

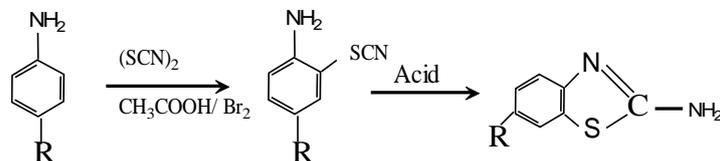
وفي بعض الأحيان تساهم هذه المعوضات في زيادة استقرارية المعقد المتكون من خلال تكوينها للأواصر الهيدروجينية الضمنية Interamolecular hydrogen bonding، إذ إن هذه المعوضات لاتشارك في عملية التناسق لاسيما إذا كانت من نوع الهيدروكسيل، إذ يقوم بروتون مجموعة الهيدروكسيل في الموقع أورثو بالنسبة لمجموعة الأزو بتكوين الأصرة الهيدروجينية الضمنية مع احدى ذرتي مجموعة الأزو الجسرية كما في المعقد الآتي^(٢٤):

وقد برهن على وجود هذا النوع من التآصر من خلال دراسة ثابت التفكك لمجموعة الهيدروكسيل PKOH فقد وجد ان PKOH لمجموعة الهيدروكسيل في الموقع بارا هي أقل من PKOH في حالة الهيدروكسيل في الموقع أورثو^(٢٥).

٣-١ تحضير مركبات الثيازول الملتحمة بطريقة الثاوسيانوجين^(٢٦, ٢٧)

هنالك عدة طرائق لتحضير هذا النوع من المركبات، فالطريقة المتبعة التي تخص الكاشف قيد الدراسة هي طريقة الثاوسيانوجين Thiocyanogen synthesis، إذ تتضمن هذه الطريقة ادخال مجموعة من الثاوسيانات (SCN) في الموقع أورثو في الأمينات الأروماتية المعوضة في الموقع بارا في وسط حامضي من حامض الخليك الثلجي باستعمال سائل البروم المذاب في الحامض، ويتفاعل ثانوي بين مجموعة الأمينو Amino ومجموعة الثاوسيانو Thiocyno يتم الغلق الحلقي وتكوين مشتق الثيازول المقابل، والمعادلة العامة للتفاعل هي:

٤-١ مركبات الثيازوليول أزو Thiazolylozo Compound



تحتوي هذه المركبات على ذرتين هجنتين في الحلقة غير المتجانسة هما N و S^(٢٨)، إذ إن الصنفين الرئيسيين لهذا النوع من المركبات هما: ١-

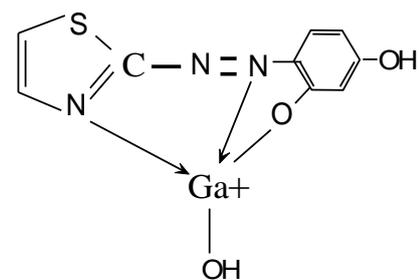


(٢)-ثيازوليول (أزو)-٢-نفثول (Thiazolylozo)-٢-naphthol (٢)-Thiazolylozo-٤-٢-ثيازوليول (أزو) ريزورسينول (Thiazolylozo)-resorcinol (٢)-٤-(TAR)، ويتبين في أدناه الصيغ التركيبية لهذين الصنفين^(٢٩):

حضر عدد كبير من المشتقات لهذين المركبين وكان لها تطبيقات كيميائية وبإولوجية مختلفة^(٣٠) ومن الصفات العامة لها؛ تكون مواد صلبة تتراوح بين اللون البرتقالي والأحمر، شحيحة أو عديمة الذوبان في الماء ولكن تذوب في المذيبات العضوية مثل الأسيتون، والإيثانول، وDMF، وتذوب كذلك بدرجة كبيرة في المذيبات قليلة القطبية مثل الكلوروفوم، و ١-بيوتانول، والبنزين، لكن هناك مركبات ذائبة في الماء مثل الكاشف ٤-مثيل-٥-(سلفومثيل أمينو)-٢-(٢-ثيازوليل أزو) حامض البنزويك -٤ (2-thiazolylazo)benzoic acid (TAMSMB) Methyl-٥-(sulfomethylamino)-٢-٢- الذي يكون ذائب في الماء لإحتوائه على مجموعتي السلفونيل $-SO_2H$ والكاربوكسيل $-COOH$ ، إذ استعمل هذا الكاشف دليلاً " فلزيا" للنikkel من دون تداخل الحديد (III)، كما استعمل في تقدير النحاس في مصل الدم وكانت الحساسية أكثر بأربع مرات من حساسية المركب (Sodiumbathocuprionedi sulfonate)، كذلك يتفاعل هذا الكاشف مع الكوبلت ويكون معقد كلتيه بوجود KIO_4 عند الطول الموجي (٦٥٥) نانومتر وبمعامل إمتصاص مولاري (١١٣.٠٠٠) لتر. مول^{-١}. سم^{-١}، إذ يمتلك هذا الكاشف الصيغة التركيبية الآتية^(٣١،٣٢):

وفي دراسة حديثة أجريت مقارنة بين كواشف الثيازوليل أزو، إذ كانت حاوية على $-SO_2H$ أو $-COOH$ أو $-OH$ في الموقع أورثو بالنسبة لمجموعة الأزو، إذ وجد من خلال النتائج العملية بان الحساسية والانتقائية في حالة $-SO_2H$ هي أفضل منها في $-COOH$ و $-OH$ على التوالي^(٣٣).

تعمل مركبات الثيازوليل أزو كعضيدات ثلاثية السن Tridentate ligand إذ كانت حاوية على معوضات متضمنة لذرات واهية مثل $-N$ و $-O$ في الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الأزو الجسرية، إذ يرتبط الفلز مع أكسجين مجموعة الهيدروكسيل في مركبات الأورثو هيدروكسي أزو غير متجانسة الحلقة بعد إزاحة بروتونها فضلاً عن ذرة النتروجين في الحلقة غير المتجانسة. أما مركز التناسق الثالث فهو نتروجين مجموعة الأزو القريبة من الحلقة المتجانسة، إذ يؤدي هذا التناسق إلى تكوين حلقتين كيليتيتين خماسيتين مستقرتين، كما في معقد الكاليوم (III) مع كاشف TAR^(٣٤).



Ga^(III)- TAR) complex

إن طبيعة المعقد المتكون نتيجة تفاعل الأيون الفلزي مع كاشف الأزو تتأثر بالدالة الحامضية للمحلول، إذ يكون (TAR) معقد كليتي مع الأنديوم بنسبة ١:١ عند $\text{pH} < ٤.٤$ وصيغته InRH^{2+} لكن هذه النسبة تصبح ٢:١ عند $\text{pH} = ٥.٢٠$ وبصيغتين $\text{In}(\text{RH})_2^+$ و InR_2^- .

٥-١ الاعتبارات العلمية لكواشف الثيازوليل أزو ومعقداتها

لقد اشارت البحوث الحديثة إلى امكانية استعمال هذه الكواشف ومعقداتها في تقنيات مختلفة^(٣٦)، زيادة على استعمالاتها المعروفة ككواشف مولدة للصبغة Chromogenic reagent ودلائل Metallo Chromic indicators وفي صباغة الأنسجة وخبوط البولي استر والأكريليك والنايلون^(٣٧).

ففي دراسة حديثة أجراها كل من Makrlik و Vanura^(٣٨) حول الكاشف TAN في نظام استخلاص ماء-نايتروبنزين، إذ تم إيجاد بعض المعلمات الترموديناميكية منها ثابت التوزع للكاشف بين الطورين $\log K_d(\text{HA}) = ٣.٩٠$ ، وثوابت التفكك للكاشف، إذ أوضحت الدراسة بان الكاشف يمتلك قيم ثوابت تفكك في الماء اعلى من النايتروبنزين ويعود سبب ذلك إلى القاعدية العالية وقوة الإذابة للماء مقارنة مع النايتروبنزين.

إستعمل Korn وجماعته^(٣٩) الكاشف TAN في التعيين التعاقبي للنحاس والزنك باستعمال تقنية الإنبعاث الذري ببلازما الحث المقترن-طريقة الحقن الجرياني FIA-ICP/AES في نماذج من سبائك النحاس فكانت قيمة الإنحراف القياسي النسبي المئوي ٤% وبمعامل ارتباط $(r = ٠.٩٩٩٤)$ و $(r = ٠.٩٩٩٧)$ لكل من الزنك والنحاس على التوالي.

استعمل كل من TAM وTAN من قبل Y. Sumi وجماعته^(٤٠) في الكشف وتقدير العناصر الأتربة النادرة (La,Pr,Tb,Dy,Ho,Lu) في الأنسجة الحيوية في نماذج من كبد الفئران بعد حقنها بهذه العناصر، إذ كانت تتلون بألوان مختلفة، وأعطت هذه الكواشف حساسية توازي مثيلاتها من كواشف البريديل أزو مثل Br-PADAP.

كما استعملت المشتقة الأولى للطريقة الطيفية First Derivative Spectrophotometric method لتقدير كل من البلاديوم والنيكل بطريقة بسيطة وسريعة وانتقائية وحساسة باستعمال الكاشف BTAMB، فكانت قيمة الإنحراف النسبي المئوي هي ٠.٩% و ١.٢%، والإستجابة الخطية كانت بحدود (٠.١٢-١.٧٥) جزء بالمليون و (٠.٠٧-١.٦) جزء بالمليون، اما حساسية الطريقة فكانت ٠.٣٩١ و ٠.٦٨٥ جزء بالمليون على التوالي^(٤١).

طور Teixeira وجماعته^(٤٢) طريقة المربعات الصغرى الجزئية PLS (Partial Least Squares) ومطيافية الحالة الصلبة - الحقن الجرياني FI-SPS (Flow Injection Solid phase Spectrophotometric) لتعيين الأيونات الفلزية Fe(II) و Ni(II) و Zn(II) باستعمال الكاشف TAN، إذ ان المعقدات الناتجة تثبت على C١٨ المرتبط بمستند سليكا عند $\text{pH} = ٦.٤$ ، كما تميزت هذه التقنية بكونها سريعة ولا تتطلب تحضيرات مسبقة مثل اجراء عملية فصل أو تركيز أو حجب سابق.

كما تمكن الباحث نفسه مع جماعته من استعمال تقنية SPS لتقدير كميات مايكروئية لأيون الكوبلت (II) في التحضيرات الصيدلانية من خلال تكوين معقد مع الكاشف TAN المحمول على C₁₈ عند الطول الموجي للإمتصاص الأعظم عند (٥٧٢) نانومتر بمدى تركيز يتراوح بين (٠.١٦-٠.٠١) جزء بالمليون، وبمعامل امتصاص مولاري (١٠×٢.٦٢) لتر. مول^{-١}سم^{-١}(^{٤٣}).

استحدث Gao وجماعته (^{٤٤}) طريقة طيفية بسيطة لتقدير كل من أيوني Fe(II) و Ni(II) باستعمال الكاشف BBTAN لكونه كاشفاً ملوناً بوجود مواد خافضة للشد السطحي مثل Triton X-١٠٠ و SDBS، إذ كانت قيمة ثوابت الإستقرارية للمعقدات هي (١٠×٣.٩٥) و (١٠×٧.٩١) عند الأطوال الموجية للإمتصاص الأعظم (٥٤٠ و ٥٨٠) نانومتر على التوالي في نماذج من الماء والشعر والتبغ، واستعمل نفس الكاشف لتقدير أيون الكاديوم (II) بالإمتزاز المحفز بوساطة TMB مع KIO_٤ بعد تركيز المحاليل المائية على صفائح من السليكا أو مرشحات ورقية محورة مع BBTAN بحد كشف (١٠×٢) و (٠.٠٣) جزء بالمليون على التوالي في نماذج من الماء العادي ومستخلصات التربة (^{٤٥}).

درس كل من Wuping و Qiping (^{٤٦}) السلوك الكروموتوغرافي للمعقدات الفلزية التي يكونها الكاشف MBTAE مع أيونات (Os(IV)، Ir(IV)، Pt(II)، و Ru(III))، و (Ni(II)، Co(III)) باستعمال كروموتوغرافيا السائل عالي الأداء ذات الطور المعكوس Revers Phase HPLC التي من خلالها تمكنا من فصل المعقدات الستة، خلال ٣٠ دقيقة باستعمال الميثانول طوراً متحركاً.

استطاع Teixeira وجماعته (^{٤٧}) من تقدير أيون الفناديوم (IV) باستعمال الكاشف TAC عند الطول الموجي للإمتصاص الأعظم (٥٢٥) نانومتر، ووجد بان قيمة الإمتصاص المولاري (١٠×٢.١١) لتر. مول^{-١}سم^{-١} عند (٦-٤.٦ = pH) و بحد كشف ٠.٠٠٢ جزء بالمليون. تمكنا كل من Puri و Bhalota (^{٤٨}) من استخدام المشتقة الثانية للطريقة الطيفية Second Derivative Spectrophotometric لتقدير التراكيز الضئيلة من أيون السكنديوم (III) في النماذج البايولوجية باستعمال الكاشف TAN بعد تركيز النماذج بوساطة عمود معبأ بمادة ATPB –naphthalene-ammonium tetraphenyl borate، إذ يمتاز المعقد الناتج على هذه المادة والذي يذاب في ما بعد في DMF فكان حد الكشف (٠.٠٢٤-٠.٠٠٣) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط (r= ٠.٩٩٩٨) وقيمة الإنحراف النسبي المئوي ٠.٩٢%، اما نسبة الإستيعادية فتساوي (٩٧%).

٤-١ كيمياء الكروم

سُمي كروماً لأنه يعطي ألواناً مختلفة في مركباته، و(الكروم) كلمة مشتقة من Chroma ومعناها اللون Colour لانه يعطي ألوان مختلفة في مركباته، وهو فلز قوي جداً ذي لون أبيض- فضي بشكل بلورات خطية Crystal line ويكون أيونات معقدة ومستقرة، إذ يمتلك حالات تأكسد مختلفة هي (٢+، ٣+، ٦+)، ومن مركباته اوكسيد الكروم Cr₂O₃ وهيدروكسيد الكروم Cr(OH)₃ الذي يكون ذا صفات امفوتيرية، إذ يذوب في الوسط الحامضي والقاعدي (^{٤٩})





الكروم بحالة التأكسد (٣+) مستقر ، يقاوم التأكسد في المحلول الحامضي بخلاف عنصر الموليبيدينوم الذي لا يقاوم التأكسد في الوسط الحامضي ويتحول بسهولة إلى حالة التأكسد (٦+)، كما يعد الكروم (٢+) عاملاً "مختزلاً" قوياً"، أما الكروم (٦+) فله الصفة التأكسدية (٥٠-٥١).

١-٦-١ وجوده واستعمالاته

يوجد الكروم في الصخور الترابية بما يقارب (١٢٢) جزء بالمليون، الخام الرئيسي له يدعى كرومايت Chromite وصيغته FeCr_2O_4 ، أما الخامات المعروفة الأخرى الأقل وفرة فهي Crocoite وصيغته PbCrO_4 و Chrome Ochre وصيغته Cr_2O_3 ، إذ يعد الأوكسيد الأكثر استقراراً للكروم، ويستعمل كصبغة خضراء في الطلاء وشبه موصل (٥٢) Semiconductor.

يستعمل ثنائي الكرومات مع حامض الكبريتيك المركز في المختبر كمحلول تنظيف للزجاجيات من خلال الفعل المؤكسد القوي لحامض الكروميك



وتستعمل كمية كبيرة من فلز الكروم في صناعة سبائك الفولاذ المقاوم للتآكل، كما يستعمل مسحوقاً "يمزج مع أوكسيد المغنسيوم MgO لتبطين الأفران عالية درجة الحرارة. وترجع الألوان الموجودة في الجواهر الثمينة والزمرد والمطاط إلى إحتوائها على كميات ضئيلة من الكروم (٥٢، ٥٣). كما يدخل الكروم في صناعة العدد ذات الصلادة العالية وفي اجزاء المحركات وكذلك في صناعة الأحجار المقاومة للأحماض والقواعد وفي الأصباغ والزجاج وغيرها (٥٤).

كذلك استعملت اكاسيد الكروم Cr_2O_3 ، Cr_2O_4 ذات الحالة التأكسدية العالية كمادة في صناعة الاقطاب الموجبة في بطاريات الليثيوم الحرارية ذات الكثافة الطاقية العالية اذ تسلك سلوك العوازل الكهربائية حول القطب (٥٥).

٢-٦-١ سُمِّية الكروم

يتواجد الكروم في المياه الطبيعية والصناعية، إذ أن هنالك تقارب في نسب الكروم (٣+) والكروم (٦+) على الرغم من ان تأثيرها البيولوجي مختلف، ففي حالة الكروم (٣+) يكون غير سام تقريباً"، وموجود بكميات ضئيلة كعنصر أساسي، يستفاد منه في العمليات الحياتية للكربوهيدرات و يكون سهل الترسيب في الظروف الحامضية و المتعادلة، بينما الكروم (٦+) يكون عالي السمية نتيجة لوجوده بشكل حوامض اوكسجينية Oxyacids في مدى pH معظم المياه السطحية (٤-٩)، و بالتالي يكون مضر بالحيوانات والنباتات، وإن الحد المسموح به من غبار أوكسيده (CrO_3) هو ٠.١ ملغرام لكل متر مكعب من الهواء (٥٦-٦٠).

٣-٦-١ بعض طرائق تقدير الكروم

Atomic Absorption Method

١- طريقة الإمتصاص الذري

قدر كل من (Comber و Gordner) ^(٦١) الكروم(VI) بطريقة الإمتصاص الذري الكهروحراري، بعد أن تم استخلاصه على شكل زوج أيوني Ion - Pair مع Diphenyl Carbazide إلى Isoamyl alcohol بحد كشف (٠.٠٢٤) جزء بالمليون ونسبة استيعادية (٨٧-١١٥)% في نماذج من مياه الشرب والأنهار والبحار. وبين Arpadyan ^(٦٢) إمكانية تقدير الكروم باستعمال أسلوب التذرية باللهب ولغاية (١٠) جزء بالمليون، وقد حصل على مقدار الإنحراف القياسي النسبي (٢.٨%)،.

استطاع Fan ^(٦٣) أن يقدر تراكيز مختلفة من الكروم في نماذج من التنكستن التي تراوحت ما بين (١٠-١٠٠) جزء بالمليون، وحصل على نسبة من الإستيعادية ٩٧.٦%.

كما استعملت الطريقة الكهروحرارية من قبل Markiewicz ^(٦٤) لتقدير الكروم في نماذج من شعر النساء ووجد أن قيمة الإنحراف القياسي النسبي المئوي ١.٩%. عين الكروم أيضا في ماء الشرب وذلك باستخلاصه بـ APDC/MIBK (١%) المائي ويعدل الأس الهيدروجيني إلى pH (٤-٥)، ثم تستعمل تقنية حقن العينات المباشر الدقيق Microsampling Flam injection، إذ تجرى القياسات عند اشعاع رنين أولي للكروم (٣٥٧.٩) نانومتر، ووجد ان الحد الأعلى المسموح به في ماء الشرب هو (٠.٠٥) جزء بالمليون ^(٦٥).

قدر Borfuh وجماعته ^(٦٦) الكروم، و الرصاص، والكاديوم، والزرنيخ في نماذج مختلفة من الأعشاب باستعمال مطيافية الإمتصاص الذري بحد كشف (٠.٢٠، ٠.٤٥، ٠.٠٣، و ٠.٦٩) جزء من البليون.

كما قدر Youzhao He وجماعته ^(٦٧) الكروم(VI) و الكروم (III) بوساطة الإمتصاص الذري الكهروحراري في نماذج من المياه المعدنية بحد كشف (٥، ٦) نانوغرام . لتر^{-١} على التوالي.

٢- طرائق الكروموتوغرافيا والإستخلاص Chromatographic and Extraction

استطاع (Zhong و Lin) ^(٦٨) من فصل وتقدير الكروم والمولبيديوم على هيئة معقدات كلينية مع الكاشف ٢-(٥-Bromo pyridylazo)-٥- diethyl aminophenol بطريقة كروموتوغرافيا السائل المزود بالطور العكوس Reversed phase Liquid Chromatography، إذ يختزل الكروم (VI) إلى الكروم (III) ليكون معقد بحد كشف يصل إلى ٠.٠٦٦ نانوغرام، بينما يكون المولبيديوم (VI) معقد أحمر اللون بحد كشف ٠.١٢ غرام في نماذج من الفولاذ ومياه الفضلات.

كما فصل Basyuk ^(٦٩) مجموعة من الأيونات الموجبة منها Hg(II)، و Sn(II)، و Ni(II)، و Mn(II)، و Vo(II)، و Bi(II)، و Fe(III)، و Cr(III)، و Ag(I)، و Pb(II) بوساطة كروموتوغرافيا العمود باستخدام الإيثر التاجي Diaza-١٨-C٦ ومحلول منظم لحمض الخليك وحامض الترترك عند (pH = ٥.٢) ليجهز أفضل كفاءة فصل.

و درس Al-Haideri ^(٧٠) عملية استخلاص الكروم بهيئة $Cr_2O_7^{2-}$ بوساطة DB١٨C٦ وكان الترتيب للصنف المقترح هو $K_2(DB١٨C٦)_2.Cr_2O_7^{2-}$ بنسبة مولية ١:٢:٢.

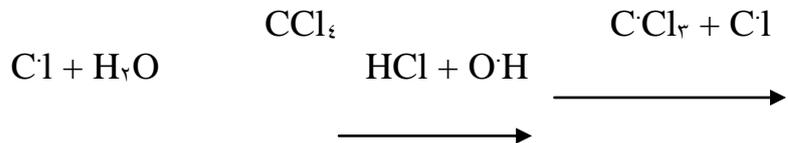
كذلك طورت هذه الطريقة من قبل (Motlagh و Noroozifar)^(٧١) لتقدير Cr(III) و Cr(VI) بطريقة خاصة جداً وانتقائية وسهلة ورخيصة، إذ يستخلص الكروم (VI) على هيئة زوج أيوني (Chromate Ion – pair) مع (Tetrabutylammonium) إلى MIBK، ثم ركز المستخلص الناتج مع الكاشف ثنائي فنيل كاربازايد (DPC) لتقديره عند الطول الموجي (٥٤٨) نانومتر، إذ كانت الخطية بحدود (٠.١٤) مايكروغرام. لتر^{-١} و بحد كشف (٠.٠٠٢٢) جزء بالمليون وانحراف قياسي نسبي مثوي ١.٦% في نماذج مياه معالجة النبات.

٣- الطرق الكهربائية

قدر Ganjali وجماعته^(٧٢) الكروم بطريقة تسحيحية مجهادية Potentiometric مع EDTA باستعمال قطب انتقائي Selective electrode المصنوع من مادة TTCT، إذ أن الطريقة مباشرة لتقدير تراكيز تتراوح بين (١٠×١^{-٦} - ١٠×١^{-١}) مولاري من الكروم في نماذج بيئية، كما يمكن تقدير الكروم بهذه الطريقة بوجود العديد من الأيونات الفلزية عند (pH = ٣-٥.٥) وبميل نرنستي (١٩.٥) decade/mv و بحد كشف (٧×١٠^{-٧}) مولاري عند زمن (١٥) ثانية، قورنت نتائج هذه الطريقة مع نتائج مطيافية الإمتصاص الذري، إذ تم الحصول على توافق جيد للقيم المستحصلة من كلا الطريقتين. كما تم تقديره بوساطة اقطاب الحالة الصلبة Solid – State electrode مع مادة Titanium dichalcogenides بمدى تركيز (١٠×٥^{-٥} - ١٠×١^{-١}) مولاري من الكروم بحد كشف (٤×١٠^{-٥}) مولاري وبزمن (١٢٠) ثانية. اما عند استعمال مادة -C-meso-٣,٥,٧,٧,١٠,١٢,١٤,١٤-Octamethyl-١,٤,٨,١١-tetraazacyclotetradecanediperchlorate فوجد أن مدى التركيز يتراوح بين (٧×١٠^{-٦} - ١٠×١^{-١}) مولاري، بحد كشف (١×١٠^{-٦}) مولاري وبزمن (١٥-٤٠) ثانية. إذ اجريت مقارنة بين الطرق الثلاث، فوجد ان الطريقتين الأخيرتين أقل انتقائية وحساسية من الطريقة الأولى، وذلك لوجود العديد من الأيونات الفلزية التي تتداخل في القياس.

٤- الطريقة الطيفية

تمكن Borger وجماعته^(٧٣) من تقدير أيون الكروم (III) مستند على تأثير الأكسدة بجذور الكلوريد المتولدة من التحلل الصوتي لـ CCl_٤ في المحلول المائي بوساطة الموجات فوق الصوتية Ultrasonic Waves، إذ يؤدي ذلك إلى ارتفاع الأس الهيدروجيني للمحلول ويكون الوسط قاعدي، بحسب المعادلات الآتية:



بعد الأكسدة فوق الصوتية Ultrasonic Oxidation يتفاعل أيون الكروم (VI) مع الكاشف ١,٥-Diphenyl Carbazide بحد كشف (٠.٠٠٥) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط (r= ٠.٩٩٩٣)، اما قيمة الإنحراف القياسي النسبي المثوي فكانت ١.٢%.

درس Mahdi^(٧٤) تفاعل الكاشف m-nitro phenyl-azo- salicylic acid (NAS) مع الأيونات الفلزية Ni(II)، و Co(II)، و Fe(II)، و Mn(II)، و Cr(III)، و Cd(II)، و Zn(II)، و Cu(II)، إذ يكون معقدات متعادلة غير مشحونة بنسبة ١:١ عدا أيون الكروم. إذ تم التفاعل بنسبة ١:٢ (عضيدة: فلز) الذي يمتلك الصيغة $[Cr(NAS)_2(H_2O)_2]Na^+$ عند الطول الموجي للإمتصاص الأعظم (٣٦٨) نانومتر وبمعامل إمتصاص مولاري (١٧١٤٠) لتر. مول^{-١}. سم^{-١}.

استعمل الكاشف ١-Piperazin-١-[٣-(٢-Chloro-١٠H-Phenothiazin-١٠-yl)Propyl]-٤-ethanol hydrochloride لتقدير الأيوني $(Cr^{(VI)}, V^{(V)})$ عند الطول الموجي للإمتصاص الأعظم لمعقد الكروم (٥٢٦) نانومتر وبمعامل امتصاص مولاري (1.87×10^4) لتر. مول^{-١}. سم^{-١} ويحد كشف (٠.٠٠٣) جزء بالمليون وحساسية ساندل (٢.٨) نانوغرام. سم^{-٢} والانحراف القياسي النسبي المئوي ١.٤% والأستيعادية (٩٧-١٠٢)%^(٧٥).

وبين الجدول (١-١) بعض الكواشف العضوية التي استعملت في التقدير الطيفي لأيون الكروم (VI) مع بعض المعلمات التحليلية.

إضافة إلى الطرائق السابقة فقد تمكن Aldstad و Pressman^(٧٦) من تقدير أيون الكروم (VI) بطريقة Sequential Injection (SI) باستعمال كاشف ١,٥-Diphenyl Carbazide بانحراف قياسي نسبي مئوي (١.١%) وحد كشف أقل من (٠.٠٠٢٠) جزء بالمليون من الكروم الذائب في المياه السطحية الحاوية على دقائق كبيرة.

كذلك وجد Zhirong و Lizhen^(٧٧) بواسطة الطريقة الحركية بان وجود كميات ضئيلة من أيون الكروم (VI) تعمل على تحفيز أكسدة حامض Chrome blue K بواسطة برومات البوتاسيوم في وسط حامضي مخفف من حامض الفسفوريك، بمدى تركيز (٠.٢٤٠-٠.٠٣٩) جزء بالمليون ويحد كشف يصل إلى (٠.٠٠٣٩) جزء بالمليون في نماذج من الماء العادي ومياه فضلات التصبيغ الكهربائي.

الجدول (١-١): بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي لأيون الكروم (VI).

التسلسل	الكاشف العضوي المستخدم	الطول الموجي للإمتصاص الأعظم λ_{max} نانومتر	مدى التقدير (ملغم. لتر ^{-١})	معامل الإمتصاص المولاري (€) لتر. مول ^{-١} . سم ^{-١}	ES KELTEC
١-	Trifluoperazine Hydrochloride	٥٠٥	٢-١٨	2.08×10^4	٧٨

٢-	٢-Methyl-٤-(٣,٤-Dihydroxyphenyl)-Thiazol Hydrochloride	٣٢٦.٥	٠.٥-٤.٠	١.١٠ x ١٠ ^٢	٧٩
٣-	٤-Meohoxy-N-m-tolybenzohydroxamic acid	٣٧٠	٠.١-١.٦	١.٢ x ١٠ ^٣	٨٠
٤-	٢,٢'-bipyridyl	٣٥٣	٠.٠٠٥-١.٨	٢.٦٣ x ١٠ ^٤	٨١
٥-	٢-(٥-bromo-٢-pyridlazo)-diethyl amino phenol	٥٨٠	٠.٢-٤	٢.٦٤ x ١٠ ^٤	٨٢
٦-	Penta methlene bis (triphenyl phosphonium) cation	٣٦٥	١٠-١٠٠	١.٣٨ x ١٠ ^٣	٨٣
٧-	DiantiPyrinyl -١-phenyl propane	٥٤٠	٠.٥-٥.٥	٣.٧ x ١٠ ^٤	٨٤

٧-١ كيمياء المولبيديوم

المولبيديوم فلز أبيض مطاوع Malleable قابل للطرق والسحب Ductile عندما يكون نقي لكن يصبح صلد Hard وقابل للكسر عندما يحتوي على شوائب مثل الكربون (٨٥).

أعلى حالة تأكسد له هي (+٦) وهي الأكثر استقراراً، أما حالات التأكسد الأخرى فهي (+٢, +٣, +٤, +٥) (٨٦).

المولبيديوم يتحد عند التسخين مع الهالوجينات (باستثناء اليود) ولا يتفاعل مع الحوامض المخففة باستثناء حامض النتريك، إذ يفقد فعاليته الكيميائية في حامض النتريك المركز (٨٧). ويعطي المولبيديوم (VI) معقدات مع الفلوريدات والبيروكسيدات والسترات والأوكزالات والكلوريدات ومن مركباته المعروفة ثالث أوكسيد المولبيديوم وثالث كلوريد المولبيديوم (٨٨).

١-٧-١ وجوده واستعمالاته:

يوجد المولبيدينيوم في الأرض بما يقرب (١.٢) جزء بالمليون لكل غرام منها، وأهم خام له هو المولبيدينيوم MoS_2 ، ويتم الحصول على المولبيدينيوم منه وذلك بتحويله إلى ثلاثي أكسيد المولبيدينيوم ثم اختزال هذا الأوكسيد بوساطة الألمنيوم أو الكربون، أما الخامات المعروفة الأخرى فهي الولفانيت $PbMoO_4$ والبولينيت $CaMoO_4$ (٥٢).



يوجد المولبيدينيوم في الحيوانات مرتبط مع بعض الإنزيمات المؤكسدة Oxomolybdo enzymes، إذ ان له تأثير ملازم لأكسدة الزانثين وتحويل النحاس، كما انه يمنع تسوس الأسنان، ويوجد بكميات قليلة في الماء والتربة، فالدور الأساسي للمولبيدينيوم هو تثبيت النتروجين بايولوجيا (٨٩، ٩٠). وفي السنوات الأخيرة وجد ان للمولبيدينيوم دور في العمليات البايولوجية والتحفيز Catalytically وفي عمليات إزالة مركبات الكبريت Hydrodesulfurization (HDS) من البترول (٩١).

ونظراً لما لفلز المولبيدينيوم وسبائكه من مقاومة عالية لدرجات الحرارة، لذلك فان سبيكته مفضلة في صناعة سلك الإنبوي المضاعف الفوتوني Photomultiplier tube، ومع اليورانيوم في المفاعلات النووية.

وقد نال فلز المولبيدينيوم أهمية كبيرة، عندما ادخل في السبائك الفولاذية مع عناصر أخرى مثل الكروم وفي صناعة الأنابيب الخاصة بهياكل الطائرات والعدد ذات الصلابة العالية، إذ وجد ان ٨٥% منه يستهلك في صناعة الأدوات عالية السرعة، والفولاذ المقاوم للصدأ. أما فلز المولبيدينيوم النقي فانه يستعمل محفزاً في العمليات البتروكيميائية (٩٢).

١-٧-٢ سمية المولبيدينيوم

المولبيدينيوم ومركباته أقل سمية من العناصر المماثلة مثل الكروم، إن بعض مركبات المولبيدينيوم أكثر سمية منه، مثل أوكسيدات، وكلوريداته، وأمونيوماته، والمولبيدات. الحد السمي الأعلى لسليكات وكاربيدات المولبيدينيوم هي (٦) ملغرام لكل متر مكعب من الهواء (٩٣-٩٤)، فعندما يكون مستوى المولبيدينيوم أقل من ١ مايكروغرام. غرام^{-١} في التربة، إذ يؤدي ذلك إلى نقص كفاءتها ومن ثم يؤثر على النباتات والماشية (٩٥).

١-٧-٣ بعض طرائق تقدير المولبيدينيوم

Electric Methods

١- الطرائق الكهربائية

حضر Gupta وجماعته (٩٦) قطب انتقائي لتقدير أيون المولبيدات MoO_4^{2-} باستعمال غشاء يتكون من معقد لأيون MoO_4^{2-} مع الكاشف -٤ (Tetrakis(٥,١٠,١٥,٢٠-Methoxyphenyl) porphyrinato Cobalt)(TMOPP-Co) (I) باستعمال مواد ملدنة مختلفة مثل DBP، و DOP، و DBBP بحد تحسس $(1.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-1})$ مولاري خلال زمن استجابة (١٨) ثانية وبميل نرنستي 32 ± 1 decade/mV.

تم تقدير Mo(VI) بشكل معقد مع الكاشف BTAC بطريقة فولتامترية الإنتزاع الإمتزاعي - المحفز Catalytic -Adsorptive Stripping Voltammetry باستخدام قطب الزئبق المتقاطر

المستقر Static Dropping Mercury Electrode (SDME)، إذ تكون مساحة قطرة الزئبق مساوية إلى (٠.٠٣٢) سم^٢ وبدالة حامضية (pH= ٣.٥) وبمدى تركيزي لـ Mo(VI) يتراوح بين (٠.٠٠١-٠.٠١) جزء بالمليون وبعد الكشف أقل من (٦.٢ × ١٠^{-١٠}) مولاري وبزمن تركيز (٤) دقائق^(٩٧).

واستعمل Sun وجماعته^(٩٨) طريقة مباشرة لتقدير الموليبدنيوم في ماء البحر بوساطة فولتامترية مربع موجة الإنتزاع الكاثودية الممتازة Adsorption Cathodic Stripping Square Wave Voltammetry، إذ يمتاز المعقد الناتج من تفاعل الموليبدنيوم مع (٨- هيدروكسي كوينولين) على قطب قطرة الزئبق المعلقة (Hanging Dropping Mercury Electrode) (HMDE) بعد كشف (٠.٠٠٠٥) جزء بالمليون بعد زمن (٦٠) ثانية، ثم أجريت بعد ذلك مقارنة نتائج هذه الطريقة مع مطيافية الإمتصاص الذري الكهلهروحراري، فوجد ان هناك توافق جيد بين نتائج الطريقتين.

٢- طريقة الإستخلاص

تمت دراسة استخلاص ايونات الموليبدات MoO₄²⁻ بوساطة الإيثر التاجي DB18C6 في أوساط مختلفة (حامضية، وقاعدية، ومتعادلة) وان افضل وسط للإستخلاص هو الوسط الحامضي، اما الصيغة المحتملة لتركيب المعقد المستخلص للموليبدنيوم السداسي هو [(NH⁺DB18C6) HMoO₄⁻] [بنسبة ١:١:١ بمدى تركيز يطاوع قانون بير (١٠-١٠٠) جزء بالمليون وعند طول موجي (٤٦٥) نانومتر، وبمعامل امتصاص مولاري (٢.٤٢٨ × ١٠^٤) لتر.مول^{-١}.سم^{-١}]^(٩٩).

ومن الدراسات الحديثة التي نشرت حول استخلاص الموليبدنيوم، دراسة استخلاص الموليبدنيوم من اوساط الكبريتات والكلوريدات الضعيفة الحامضية بوساطة Bis(٢- (D₂EHTPA) ethylhexyl) mono thiophosphoric و (CD₂EHPA)

Bis(٢-ethylhexyl) phosphoric acid والصنف الأيوني الموجب المستخلص هو (MoO₄)²⁺^(١٠٠).

كذلك أمكن استخلاص الموليبدنيوم السداسي عند (pH = ١-٥.٥) مع ٨-hydroxy quinoline (٠.٠١) مولاري في الكلوروفورم، الصنف المستخلص هو MoO₄A₂، وكانت امتصاصية المعقد عند (٣٨٥-٣٨٠) نانومتر^(١٠١). والإستخلاص مع ٢-Methyl Oxine في الكلوروفورم فعال ايضا" عند (pH = ٣.٥-٤.٥) إذ ان المعقد المتكون يمتص عند (٣٨٠) نانومتر^(١٠٢).

وفي دراسة أخرى تناولت استخلاص سائل -سائل للموليبدنيوم (VI) على هيئة MoO₄²⁻ أو HMoO₄^{-١} بوساطة الإيثر التاجي DB18C6 المذاب في ثنائي كلورو الميثان DCM. تم تعيين قيم D_{Mo} كدالة لمتغيرات عديدة منها تراكيز الموليبدنيوم والإيثر التاجي، وقيم الدالة الحامضية واختلاف قطبية المذيب، إذ أظهرت القيم الترموديناميكية ان عملية الإستخلاص هي ماصة للحرارة Endothermic، كما أن تكافؤية المعقدات المستخلصة إلى الطور العضوي هي [M⁺DB18C6] HmoO₄^{-١} و [(MDB18C6)₂MoO₄²⁻]^(١٠٣).

Fluorecence Method

٣- طريقة التفلور

توصل Affan و Jasim^(١٠٤) إلى طريقة تحليلية تستند على إخماد تفلور الرودامين ب عند الطول الموجي (٥٨٠) نانومتر عن طريق تكوين معقد ثلاثي غير متفلور بين الموليبيدنيوم والثايوسيانات، والرودامين ب، إذ أمكن تقدير الموليبيدنيوم بتراكيز ضئيلة مقدره بالنانوغرام. ملتر^{-١} في الأوساط الملحية، ووجد ان مدى التركيز الذي يطاوع قانون بير (٠.٤-٠.٠١) جزء بالمليون وقيمة الإنحراف القياسي النسبي المئوي فكانت ١.٦٥% والحساسية ٢.٨٨٤ نانوغرام . ملتر^{-١}.

ووجد Mori وجماعته^(١٠٥) ان الموليبيدنيوم يكون المعقد (٣:١) مع أورثوهيدروكسي كوينون فتالين (Qn.ph) وأن المعقد الناتج يخمد طيف تفلور (Qn.ph) في طول الموجة (٥٢٠) نانومتر، إذ قدر الموليبيدنيوم (VI) في عينات الحديد والفولاذ.

كذلك تمكن Kirkbright وجماعته^(١٠٦) من تقدير الموليبيدنيوم، وذلك بتفاعلة مع حامض الكارمينيك لتكوين معقد متفلور بمدى تركيزي مقداره (٠.١-٠.٩) جزء بالمليون في (pH = ٥.٢)، ودرس المعقد الناتج والظروف التحليلية والتداخلات المحتملة لعدد من الأيونات الموجبة والسالبة ثم طبقت الطريقة على الفولاذ القابل للطرق.

٤ - طريقة الإمتصاص الذري

استعمل Terashima^(١٠٧) مطيافية الإمتصاص الذري غير اللهيبي باستعمال الفرن الكرافيتي لتقدير الموليبيدنيوم في مواد جيولوجية، بحد كشف (٠.٠١) جزء بالمليون . كذلك تم تعين الموليبيدنيوم في المخصبات الزراعية باستعمال الكاشف ٨-Hydroxy quinoline ثم يستخلص المعقد الناتج بوساطة الكلوروفورم، وتقاس ممتصيات الموليبيدنيوم باستعمال تقنية الإمتصاص الذري اللهيبي.

كما قام Matsusaki وجماعته^(١٠٨) بتقدير Mo وCr وV باستعمال الفرن الكرافيتي المبطن بالبورون و يضاف مزيج الى النموذج مكون من نترت النيكل و السترانشيوم و حامض البوريك يعمل Matrix modifier، الخطية لمنحني المعايرة كانت بحدود (٠.٥) جزء بالمليون و انحراف قياسي نسبي مئوي (٢.٩%).

٥ - الطريقة الطيفية

قدر Sasaki وجماعته^(١٠٩) Mo(VI) باستعمال الكاشف O,O,Bis(٢-Methyl hexyl) dithiophosphoric Acid الذائب في TritonX-١٠٠ عند الطول الموجي للإمتصاص الأعظم (٥٠٣) نانومتر و بانحراف قياسي نسبي مئوي ٠.٥% وكانت قيمت معامل الامتصاص المولاري (١٠×٩.٦٠^٣) لتر. مول^{-١}. سم^{-١}.

كذلك استعملت طريقة الثايوسينات Thiocyanate، إذ يتفاعل المولبيدينيوم (VI) مع أيونات الثايوسينات بوجود عوامل مختزلة ليعطي محلولاً أحمر- برتقالي اللون يمتص عند (٤٧٠) نانومتر ومعامل الامتصاص المولاري له (١٠×٢.٣) لتر. مول^{-١}. سم^{-١}. ويقدر المولبيدينيوم بهذه الطريقة في الفولاذ وفي مركبات اليورانيم والتربة والماء^(٨٨).

استعمل Khalil و El-Sayed^(١١٠) المشتقة الأولى First Derivative للطريقة الطيفية لتقدير أيوني MoO₄^{٢-} و Fe^{٣+} في سبائك مختلفة عند الأطوال الموجية (٤١٣ و ٤١٧) نانومتر على التوالي. إذ تم تقدير أيون المولبيدينيوم (VI) بمدى (٠.٣-٤.٢) جزء بالمليون وبعده كشف (٠.٢) جزء بالمليون.

كما استعملت كواشف عضوية أخرى لتقدير المولبيدينيوم (VI) لخصت في لاجدول (٢-١).

الجدول (٢-١): بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي لأيون المولبيدينيوم (VI).

التسلسل	الكاشف العضوي المستخدم	الطول الموجي للإمتصاص الأعظم λ_{max} نانومتر	مدى التقدير (ملغم. لتر ^{-١})	معامل الإمتصاص المولاري (E) لتر. مول ^{-١} . سم ^{-١}	References
١-	Isothipendyl Hydrochloride	٤٦١	٠.٥-٥.٩	٣.٢٨ × ١٠ ^٤	١١١
٢-	Dithio Oxamide	٦٠٠	٠-١٠	٢.٢ × ١٠ ^٣	١١٢
٣	٢,٢-Dihydroxy benzophenone thiosemicarbazone	٥٠٠	١-٢٢	٣.٣ × ١٠ ^٣	١١٣
٤-	١,٤-Dihydroxy phthalimide Dithiosemicarbazone	٤٣٥	١.٦-٩.٠	٩.٤ × ١٠ ^٣	١١٤
٥-	Pipazethate Hydrochloride	٤٦٥	٠.٥-٦.٩	٤ × ١٠ ^٤	١١١
٦-	Phenyl Fluorone	٥٦٠	٤٠-١٦٠	٣.٨ × ١٠ ^٣	١١٥

$$K_{St.} \frac{1}{K_{ins.}} \dots\dots\dots(١-٣)$$

٩-١ هدف البحث:

تهدف الدراسة إلى تحضير كاشف عضوي جديد هو أحد مشتقات الريزورسينول الحاوي على مجموعة الأزو وهو ٤-(٦-نايترو-٢-بنزوثيريازوليل أزو)- ريزورسينول واستعماله في تقدير كميات مايكروغرامية لأيوني الكروم(VI) والمولبيدينيوم(VI) بعد أن تم تحديد الأيونات التي يمكن أن تتفاعل مع هذا الكاشف ضمن ظروف التجربة المنتخبة.

إذ يتم استعمال طريقة تحليلية طيفية سهلة وسريعة وحساسة وذلك بتحديد الطول الموجي للإمتصاص الأعظم لمعقدي الكروم والمولبيدينيوم مع هذا الكاشف، ومن ثم تعيين الظروف الفضلى لتكون هذين المعقدين كحجم محلول الكاشف، والمدة الزمنية للتفاعل، ودرجة الحرارة، والدالة الحامضية.

كذلك تحديد التراكيز التي تطوع قانون بير في الإمتصاصية لكل أيون ونسبة الفلز إلى الكاشف، وشحنة المعقد، والتداخلات المحتملة من تواجد الأيونات الأخرى التي تتفاعل مع الكاشف، وحساب دقة وضبط الطريقة التحليلية المتبعة، ومن ثم دراسة بعض الصفات الفيزيائية والكيميائية لراسبي المعقدين، لغرض اقتراح الصيغة التركيبية لمعقدي الكروم والمولبيدينيوم مع الكاشف وأخيراً إجراء تطبيق للطريقة التحليلية المتبعة.

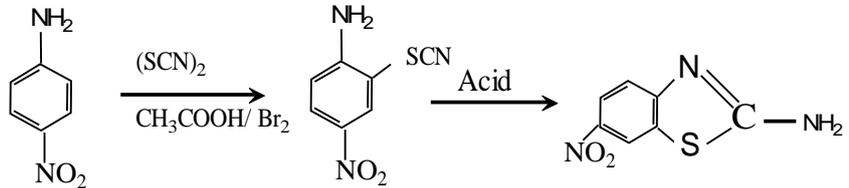
الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

١-٣ تحضير الكاشف ٤-(٦-نايترو-٢-بنزوثيريازوليل أزو)-ريزورسينول (٦-NO₂BTAR)
٤-(٦-Nitro-٢-benzothiazolyazo)- resorcinol (٦-NO₂BTAR)

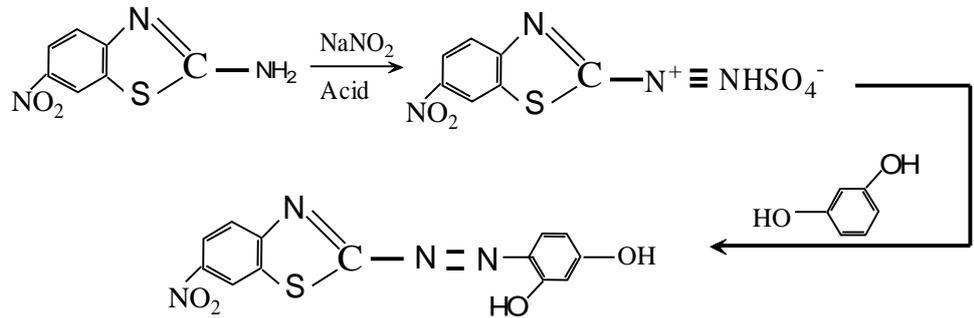
١-١-٣ تحضير المركب العضوي الأولي ٢-أمينو-٦-نايترو-بنزوثيريازول
٢-Amino-٦-Nitrobenzothiazole

تتضمن الخطوة الأولى من التحضير ادخال مجموعة SCN بطريقة الثايوسيانوجين في الموقع أورثو على الأمين الأروماتي المعوض بمجموعة النايترو في الموقع بارا في وسط حامضي وذلك باستعمال سائل البروم المذاب في حامض الخليك الثلجي، ثم تتبع بالخطوة الثانية التي تتضمن تفاعل ثانوي بين مجموعة الأمين ومجموعة الثايوسيانات، إذ يتم الغلق الحلقي في وسط حامضي مبرد لتكون مشتق الثيازول، بعد ذلك يتم الترسيب في محيط قاعدي. ويمثل التفاعل التام بالمعادلة الآتية:



٢-١-٣ تحضير الكاشف [٤-(٦-نايترو-٢-بنزوثيريازوليل أزو)-ريزورسينول]
[٤-(٦-Nitro-٢-benzothiazolyazo)-resorcinol]

حضر الكاشف أعلاه عن طريق ديدزة مشتق الثيازول، وذلك باضافة محلول نترت الصوديوم إلى المشتق أعلاه المذاب في حامض الكبريتيك المركز وتبريد المحلول الناتج إلى درجة ٠ م، ومن ثم اضافة هذا المحلول إلى محلول الريزورسينول الكحولي مع مراعاة التبريد لإنجاح عملية الإزدواج ويعادل المحلول الناتج للحصول على المركب العضوي (٦-NO₂BTAR). ويمكن توضيح خطوات التفاعل كالاتي:



٢-٣ تشخيص الكاشف
المحضّر (٦-
NO₂BTAR)

(٦-NO₂BTAR) بلورات حمراء غامقة

شخص الكاشف (٦-NO₂BTAR) بواسطة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، واطياف الأشعة تحت الحمراء، والتحليل الكمي الدقيق للعناصر.
يبين الشكل (١-٣) طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف المحضر، إذ يعطي:-

حزمة امتصاص ضعيفة وعريضة ضمن المدى (٣٦٠٠-٣١٠٠) سم^{-١}، إذ تعود إلى الإهتزاز المطي لأصرة (O-H) في الموقع بارا لحلقة الريزورسينول^(١٢٧).

أما مجموعة (OH) في الموقع أورثو للحلقة نفسها؛ فإنها ترتبط مع مجموعة (NH) بأصرة هيدروجينية ضمنية Intramolecular hydrogen bonding مكونة صيغتي الأزو والهيدرازو أسوة باصباغ الأزو^(١٢٨). كذلك أظهر طيف الكاشف حزم امتصاص ضعيفتي الشدة جداً عند الترددات (٢٩٤٠، ٢٨٦٠) سم^{-١} تعودان إلى اهتزازات المط للأصرة (C-H) ν الأليفاتية والأروماتية على التوالي.

وأظهر طيف الكاشف حزمة قوية عند التردد (١٦٥٠) سم^{-١} مع حزمة كثيفة متوسطة الشدة عند (١٧٠٠) سم^{-١} تعودان إلى اهتزازات المط للأصرة (C=N) لحلقة الثيازول المقترنة. مع ظهور حزمة متوسطة الشدة عند التردد (١٤٨٠) سم^{-١} تعودان إلى اهتزازات المط للأصرة (C=C) لحلقة الثيازول المقترنة^(١٢٩).

أظهر طيف الكاشف حزمة امتصاص متوسطة الشدة عند التردد (١٢١٠) سم^{-١} تعود إلى التذبذب الإهتزازي للأصرة (C-S)^(١٣٠).

ومن خلال دراسات الأشعة تحت الحمراء لأصباغ الأزو التي قام بها عدة باحثين أكدوا فيها على أنّ حزم الإمتصاص الواقعة ضمن المدى (١٤٠٠-١٥١٠) سم^{-١} تعود إلى ν (N=N)^(١٣١).

زيادة على ذلك فإن هناك حُزماً تخص الحلقة المتجانسة من الكاشف، إذ ظهرت حزم امتصاص عند الترددات (١٠٤٠، ٧٥٠، ٦٧٠، و٤٧٠) سم^{-١} التي تعود إلى التشوه الحلقي للريزورسينول. كذلك أظهر طيف الكاشف حزمة امتصاص قوية عند (١٣٤٠) سم^{-١} تعود إلى اهتزازات المط لمجموعة (NO₂)^(١٣٢).

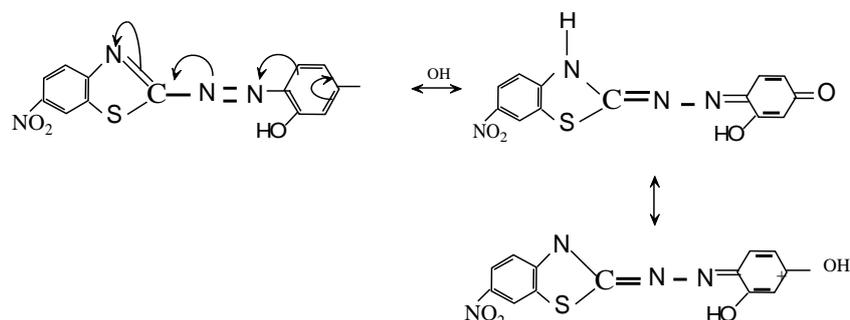
كما يبين الجدول (١-٣) التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N)

الجدول (١-٣) نتائج تحليل العناصر الدقيقة الموجودة والمحسوبة للكاشف المحضر.

المركب	الوزن الجزيئي	C%		H%		N%	
		Found الموجودة	Calc. المحسوبة	Found الموجودة	Calc. المحسوبة	Found الموجودة	Calc. المحسوبة
C ₁₃ H ₈ O ₄ N ₄ S	٣١٦.٢٩٣	٤٨.٩٢	٤٩.٣٦	٢.١٣	٢.٥٤	١٧.٤٥	١٧.٧١

إذ يتبين من الجدول أنّ هنالك توافقاً بين القيم النظرية المحسوبة وبين القيم العملية، زيادة على النتائج التي تم الحصول عليها في طيف I.R للكاشف مما يشير إلى أنه قد تم تحضير الكاشف.

ويبين الشكل (٢-٣) طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للكاشف (٦-NO₂BTAR)، إذ يتبين منه احتوائه على ثلاث حزم رئيسية، الأولى عند (٢٠٦) نانومتر والثانية (٢٦٠) نانومتر، وهذه تمثل الإثارات الموضعية $\pi \rightarrow \pi^*$ للحلقات الأروماتية. أما الحزمة الثالثة فهي شديدة جداً عند (٤٤٠) نانومتر، وقد تمثل الانتقالات الألكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ العائدة للحلقة المقترنة من خلال مجموعة الأزو الجسرية (-N=N-) الخاصة بانتقال الشحنة Charge Transfer والمعروف عن هذه الإنتقالات تحدث بصورة رئيسية من حلقة البنزين إلى الحلقات غير المتجانسة^(١٣٣) وقد تحدث هنا من خلال حلقة البنزين في الريزورسينول إلى حلقة الثيازول عبر مجموعة الأزو وكما موضح في أدناه:

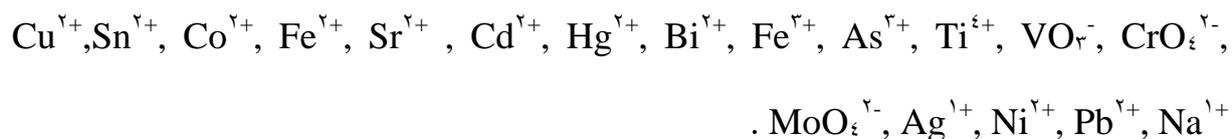


وقد لوحظ عدم تأثر هذه القمم عند تغير الدالة الحامضية للمحلول من (٧.٥-٢.٠) وأن زيادة قيمة الدالة الحامضية عن ٧.٥ أدت إلى حدوث ازاحة حمراء إلى طول موجي أعلى. ويبين الشكل (٣-٣) تكون نقطة الأيزوبستك Isobestic Point التي تم الحصول عليها من مسح طيف الكاشف عند قيم pH بحدود (٨.٥-٧.٠). ويمكن تفسير هذه الحالة في ضوء التوازن الآتي:

إذ اثبتت دراسات اطياف الأشعة المرئية فوق البنفسجية بأن هذا النوع من الكواشف يعاني تغيراً في الطول الموجي للإمتصاص الأعظم (λ_{max}) عند تغير pH المحلول، كما موضح ذلك في المثال (

٣-٣ الإختبارات الأولية لتفاعل الكاشف (٦-NO₂BTAR) مع عدد من الأيونات الفلزية

يبين الجدول (٢-٣) نتائج الدراسة الأولية لتفاعل الكاشف مع (٢٥) أيوناً منتخباً مع تثبيت ظروف التفاعل من تركيز ودرجة حرارة ودالة حامضية. ومن خلال هذه النتائج تم التعرف على الأيونات التي تتفاعل مع الكاشف لإعطاء محاليل ملونة أو رواسب يمكن الإفادة منها في التحليل النوعي والكمي، إذ يتبين من الدراسة أنّ الأيونات التي يمكن أن تعطي كشفاً موجباً مع الكاشف هي:-



أمّا بقية الأيونات المدونة في هذا الجدول فإنها لا تعطي كشفاً موجباً ضمن ظروف

التجربة المنتخبة.

الجدول (٢-٣) يبين نتائج الدراسة الأولية لتفاعل الكاشف (٦-NO_٢ BTAR) مع عدد من الأيونات الفلزية.

ت	الأيونات	لون محلوله	لون المحلول بعد اضافة الكاشف	لون المحلول بعد التسخين إلى درجة ٧٠°م	لون المحلول أو الراسب بعد تغير الـpH إلى ٢	لون المحلول أو الراسب بعد تغير الـpH إلى ٩
١	Na ⁺	عديم اللون	أصفر (لون الكاشف)	لم يتغير	أصفر فاتح	أصفر غامق
٢	Ag ⁺	عديم اللون	أصفر (لون الكاشف)	راسب أسود	أصفر	راسب أسود
٣	Pb ^{٢+}	عديم اللون	أصفر (لون الكاشف)	لم يتغير	أصفر فاتح	أصفر غامق
٤	Cu ^{٢+}	أزرق فاتح	أصفر غامق	راسب بني	برتقالي	أصفر غامق
٥	Sn ^{٢+}	عديم اللون	برتقالي	برتقالي	أصفر	أصفر غامق
٦	Co ^{٢+}	وردي فاتح	أحمر غامق	راسب أحمر	راسب أحمر-بني	راسب أحمر-بني
٧	Ni ^{٢+}	فستقي فاتح	أصفر غامق	لم يتغير	أصفر	أصفر غامق
٨	Fe ^{٢+}	عديم اللون	راسب أخضر	راسب أخضر	ذوبان جزء من الراسب	ذوبان جزء من الراسب
٩	Ca ^{٢+}	عديم اللون	أصفر (لون الكاشف)	لم يتغير	لم يتغير	أصفر غامق
١٠	Mn ^{٢+}	عديم اللون	أصفر-برتقالي	لم يتغير	أصفر	أصفر-برتقالي
١١	Mg ^{٢+}	عديم اللون	أصفر-بني	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير
١٢	Zn ^{٢+}	عديم اللون	أصفر-برتقالي	لم يتغير	أصفر	أصفر غامق
١٣	Ba ^{٢+}	عديم اللون	أصفر-برتقالي	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير
١٤	Sr ^{٢+}	عديم اللون	أصفر فاتح	برتقالي	أصفر	أصفر غامق
١٥	Cd ^{٢+}	عديم اللون	برتقالي-بني	لم يتغير	أصفر	لم يتغير
١٦	Hg ^{٢+}	عديم اللون	برتقالي	راسب أحمر-بني	أصفر	أصفر فاتح
١٧	Bi ^{٢+}	عديم اللون	برتقالي-بني	راسب أحمر	راسب بني	راسب بني
١٨	Fe ^{٣+}	أصفر فاتح	أخضر	راسب أخضر	راسب أخضر فاتح	راسب أخضر غامق
١٩	As ^{٣+}	عديم اللون	برتقالي	لم يتغير	أصفر	أصفر غامق
٢٠	Al ^{٣+}	عديم اللون	أصفر-برتقالي	لم يتغير	أصفر	أصفر غامق
٢١	Ti ^{٤+}	أبيض	راسب برتقالي	لم يتغير	أصفر	أصفر غامق
٢٢	VO _٣ ⁻	أصفر فاتح	برتقالي-بني	راسب برتقالي	أصفر	راسب برتقالي غامق
٢٣	CrO _٤ ^{٢-}	أصفر	برتقالي	راسب أحمر	أصفر فاتح	أصفر غامق
٢٤	MoO _٤ ^{٢-}	عديم اللون	أصفر فاتح	أصفر	أصفر فاتح	أصفر غامق
٢٥	WO _٤ ^{٢-}	عديم اللون	أصفر (لون الكاشف)	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير

٤-٣ معقد الكروم ١-٤-٣ طيف الإمتصاص

Absorption Spectrum

يبين الشكل (٤-٣) أطيف الإمتصاص لكل من معقد الكروم ومحلولي الكاشف والأيون الفلزي. إذ أظهر محلول المعقد قيمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (٤٦٠) نانومتر عند $\text{pH}=6.5$ وهي قمة مغايرة لقمم امتصاص محلولي الكاشف والأيون الفلزي مما يدل على تكون المعقد.

٢-٤-٣ تحديد الظروف الفضلى للمعقد: أ-حجم الكاشف:

Optimum Conditions

يبين الجدول (٣-٣) تغير قيم امتصاصية محلول معقد الكروم (VI) مع حجوم مختلفة تراوحت ما بين (٠.٥-٤.٠) مليلتر من الكاشف بتركيز (١٠×١⁻) مولاري. إذ يتضح من الجدول أنّ الحجم الأفضل هو (٣) مليلتر لأكمال التفاعل لـ (١) مليلتر من محلول ايون الكروم (VI) بتركيز (٣٠) جزء بالمليون عند الطول الموجي للإمتصاص الأعظم (٤٦٠) نانومتر.

الجدول (٣-٣) يبين حجم الكاشف الأفضل لإستكمال التفاعل.

حجم (الكاشف ١٠×١ ⁻ مولاري) بالمليتر	قيمة الإمتصاص إلى (١) مليلتر من	
	(٣٠) ppm CrO _٤ ^{٢-} عند ٤٦٠ nm	(٢٥) ppm MoO _٤ ^{٢-} عند ٣٨٤ nm
٠.٥	٠.٠٠٥٠	٠.٠١٠
١.٠	٠.٠٠٧٥	٠.٠١٦
١.٥	٠.٠٠٨٩	٠.٠٢١
٢.٠	٠.٠١١٩	٠.٠٥١
٢.٥	٠.٠١٩٨	٠.٠٤٧
٣.٠	٠.١٢٣٤	٠.٠٤٦
٣.٥	٠.٠٥٤٣	٠.٠٢٩
٤.٠	٠.٠٣٥٥	٠.٠٢٣

ب_ تأثير المدة الزمنية:

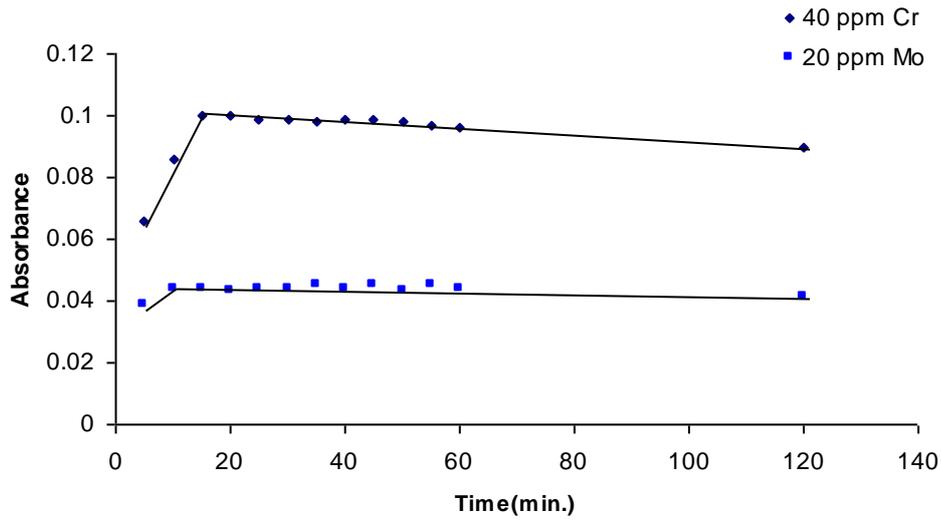
يبين الشكل (٥-٣) تغير امتصاصية محلول معقد الكروم بزيادة المدة الزمنية. إذ يلحظ من الشكل بقاء قيمة امتصاصية المعقد ثابتة تقريباً إلى مدة زمنية تصل إلى (٢٤) ساعة مما يدل على أنّ المعقد ذو ثبوتية عالية، وثبتت مدة خمس عشرة دقيقة باعتبارها وقتاً مفضلاً لإكمال التفاعل.

ج_ تأثير درجة الحرارة:

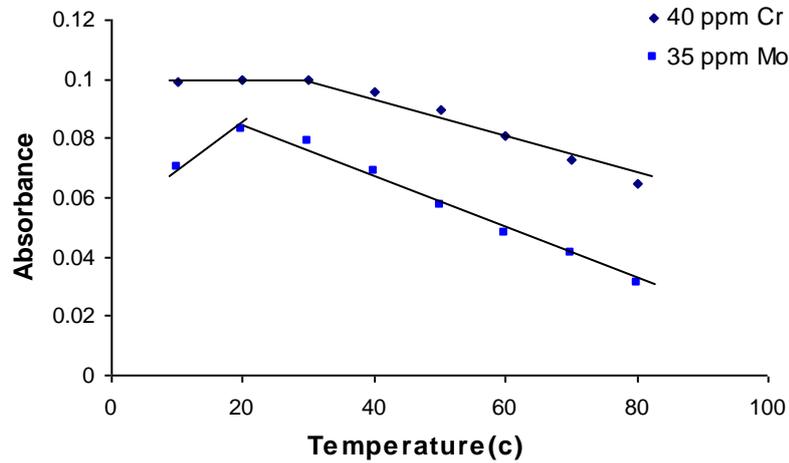
يبين الشكل (٦-٣) تأثير درجة الحرارة على امتصاصية محلول معقد الكروم. إذ يلحظ من الشكل أنّ لدرجة الحرارة تأثيراً على ثبوتية المعقد وعُتت درجة الحرارة ما بين (٢٠-٣٠) م هي الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على أفضل امتصاص، بعدها تقل امتصاصية المعقد التي يمكن أن تعزى إلى تجزء المعقد أو تفككه في درجات حرارة أعلى من (٥٠) م.

د- تأثير الدالة الحامضية:

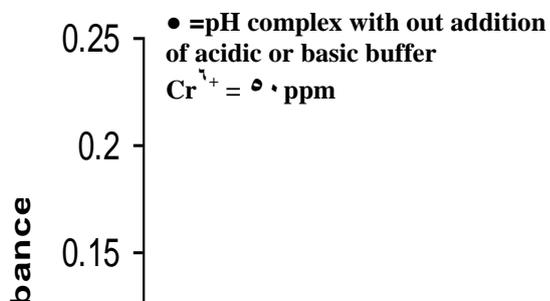
يبين الشكل (٧-٣) تغير امتصاصية محلول معقد الكروم بتغير pH المحلول. إذ يتضح أنّه بالإمكان تقدير أيون الكروم (VI) بهذا الكاشف في مدى من pH يتراوح بين (٥.٥-٨.٢)، في حين حصل إنخفاض في قيم الامتصاصية بعد (pH = ٥.٥).



الشكل (٣-٥) يوضح ثبوتية المعقدين المتكونين مع المدة الزمنية



الشكل (٣-٦) يوضح ثبوتية المعقدين المتكونين مع درجة الحرارة



٣-٤-٣ منحنى المعايرة:-

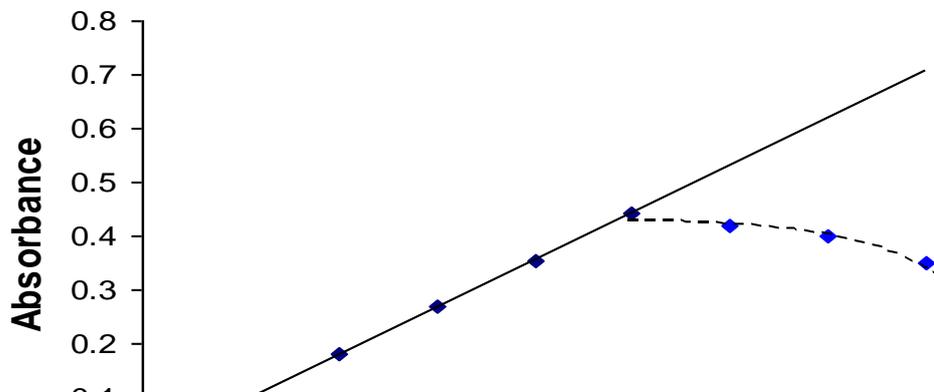
يبين الشكل (٣-٨) منحنى المعايرة للكروم (VI) ويظهر انطباقه لقانون بير في مدى (٠.٥-٢٥) جزء بالمليون من محلول ايون الكروم (VI) عند الطول الموجي (٤٦٠) نانومتر، وبمعامل ارتباط (r= ٠.٩٩٩٦) وبحد كشف (٠.٣١) جزء بالمليون.

إذ كانت قيمة معامل الإمتصاص المولاري (E) تساوي (٣٤٢٣.٨) لتر. مول^{-١}. سم^{-١}، إذُ حسبت حساسية ساندل Sandell's Sensitivity من خلال حساب معامل الإمتصاص النوعي (a) من العلاقة الآتية:-

$$a = \frac{E}{At.Wt \times 100} \quad \dots\dots(٣-١)$$

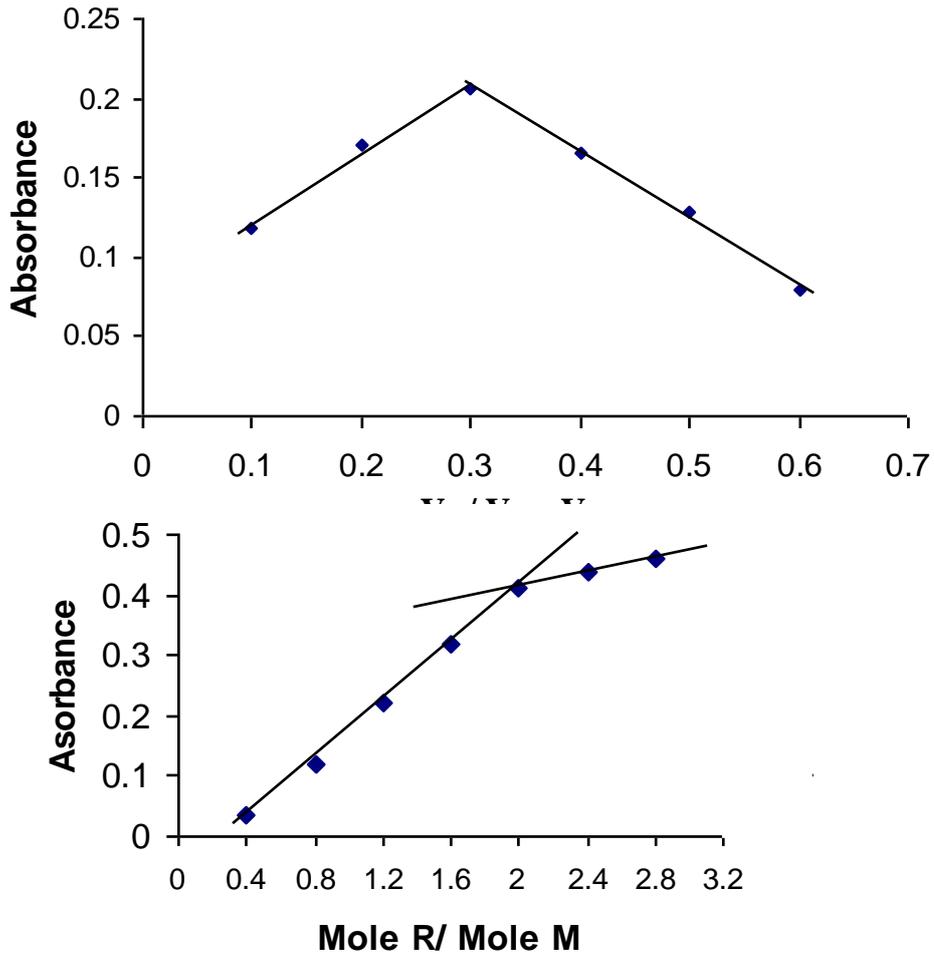
$$S = \frac{10^{-3}}{a} \quad \dots\dots(٣-٢)$$

وكانت تساوي (٠.٠٠١٥) مايكروغرام.سم^{-٢}، من خلال هذه النتائج يتبين أنّ الطريقة حساسة زيادة على امكانية استعمالها في تعيين التراكيز الواطئة من الكروم.



٣-٤-٤ طبيعة المعقد

يبين الشكلين (٣-٩) و (٣-١٠) طريقتي التغيرات المستمرة والنسبة المولية لمعقد الكروم مع الكاشف، إذ يستنتج من هذين الشكلين أن نسبة الكروم إلى الكاشف هي (١:٢) عند $(\text{pH} = 7.2)$ تقريباً.



٣-٤-٥ حساب

الشكل (٣-١٠) يبين طريقة النسبة المولية لمعقد الكروم عند $\text{pH} = 7.2$

تم حساب درجة التفكك وثابت سرعة الإستقرارية لمعقد الكروم بموجب المعادلات (١-١) و (١-٢) و (١-٣)، إذ تبين بعد تطبيقها أنّ درجة التفكك تساوي (٠.١٣٣) وقيمة ثابت الإستقرارية $(K_{st} = 92.0925 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1})$ ، مما يدل على أنّ المعقد عالي الإستقرارية ويمكن دراسته بسهولة.

٣-٤-٦ تعيين شحنة المعقد:

لتعيين شحنة المعقد المتكون من تفاعل الكاشف (٦-NO₂BTAR) مع أيون الكروم (VI) يُمرّر محلول المعقد الذائب على المبادل الأيوني الموجب مرة، والمبادل الأيوني السالب مرة أخرى، إذ يتبين من الجدول (٣-٤) أنّ الامتصاصية للمعقد تبقى ثابتة بعد امرار محلول المعقد في كلا المبادلين الموجب والسالب، أي إنّ المعقد لا يحتجز وهذه دلالة على أن معقد الكروم مع الكاشف (٦-NO₂BTAR) متعادل.

الجدول (٣-٤) يبين قيم امتصاصية معقد الكروم قبل وبعد امراره على المبادل الأيوني الموجب والسالب.

الدفعة	إمتصاصية المعقد بعد إمراره على المبادل الموجب	الدفعة	إمتصاصية المعقد بعد إمراره على المبادل السالب
٠	١.٢٥٤	٠	١.٢٥٠
١	١.٢٤٩	١	١.٢٤٦
٢	١.٢٤٨	٢	١.٢٤٤
٣	١.٢٥٣	٣	١.٢٥٠
٤	١.٢٥٠	٤	١.٢٥١

٣-٤-٧ الدقة والضبط:

تم التعبير عن دقة الطريقة التحليلية من خلال حساب الإنحراف القياسي النسبي المئوي (%) R.S.D. لتركيز (١٠) جزء بالمليون من محلول الكروم (VI) كما موضح ذلك في أدناه:

رقم القراءة	الإمتصاص X_i	الإنحراف عن المعدل $(X_i - \bar{X})$	مربع الإنحراف $(X_i - \bar{X})^2$
١	٠.١٨٥	٠.٠٠٣	9×10^{-6}
٢	٠.١٨٣	٠.٠٠١	1×10^{-6}
٣	٠.٠١٨١	-٠.٠٠١	1×10^{-6}
٤	٠.١٨٢	٠.٠٠٠	٠.٠
٥	٠.١٨٣	٠.٠٠١	1×10^{-6}
٦	٠.١٧٩	-٠.٠٠٣	9×10^{-6}
٧	٠.١٨١	-٠.٠٠١	1×10^{-6}
	$\sum X_i = 1.274$		$\sum (X_i - \bar{X})^2 = 22 \times 10^{-6}$

		المعدل (x= ٠.١٨٢)	
--	--	-------------------	--

إذ ان المعدل $\frac{\sum X_i}{n}$ ، وان (n) هي عدد القراءات

$$S.D = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{(n-i)}} \quad \dots\dots(٣-٣)$$

وبالتعويض ينتج:

$$S.D = \sqrt{\frac{22 \times 10^{-6}}{6}} = 0.001914$$

ثم حسبت قيمة الإنحراف القياسي النسبي المئوي (R.S.D %) من العلاقة:-

$$\% R.S.D = \frac{S.D}{\bar{x}} \times 100 \quad \dots(٣-٤)$$

$$\% R.S.D = \frac{0.001914}{0.182} \times 100 = \% 1.05$$

كما حسبت قيمة حد الكشف (D.L) من العلاقة:

$$D.L = \frac{Conc. \times S.D \times 3}{\bar{x}} \quad \dots\dots(٣-٥)$$

$$D.L = \frac{100 \times 0.001914 \times 3}{0.182}$$

$$D.L = ٠.٣١ \text{ ppm from Cr}$$

ولإيجاد ضبط الطريقة التحليلية، تم حساب كل من الخطأ النسبي المئوي ($\% E_{rel}$) ونسبة

الإستيعادية ($\% R_c$) (باستعمال المعادلات (٢-٢) ، (٢-١)) وتركيز (١٥) جزء بالمليون من محلول أيون الكروم (VI).

القيمة الحقيقية = ١٥ جزءاً بالمليون.
القيمة التحليلية = ١٤.٨٥ جزءاً بالمليون.
d = ٠.١٥ - جزء بالمليون.

$$\% E_{rel} = (٠.١٥ / (١٥)) \times ١٠٠ = -١\%$$

$$\%R_c = 100 - \%E_{rel} = 100 - 1 = 99\%$$

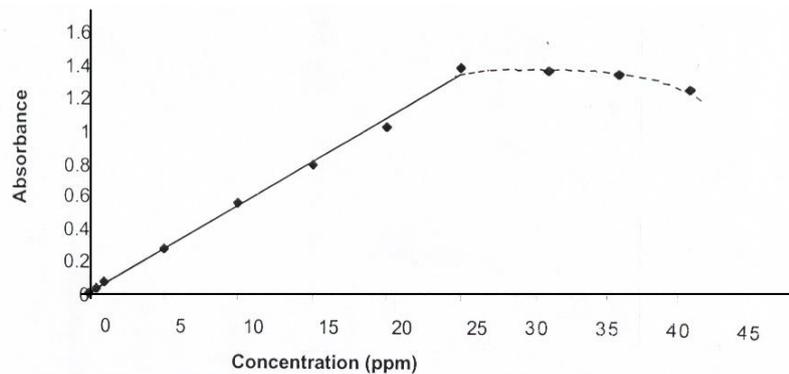
ومن خلال قيم كل من $\% R.S.D$ و $\% E_{rel}$ و $\% R_c$ ، يمكن الاستدلال على أن الطريقة الطيفية التحليلية المتبعة في تعيين الكروم بهذا الكاشف ذات دقة وضبط جيدين.

٣-٤-٨ تأثير المذيب على المعقدات المتكونين:

إنّ للمذيب العضوي دوراً كبيراً في عملية الإستخلاص للمعقدات الفلزية المتعادلة ويتبين ذلك من خلال ارتفاع قيم إمتصاصية المعقدات في المذيب العضوي كما هو عليه في المذيب المائي، ويعود سبب ذلك إلى كون الكاشف العضوي المحضر بطبيعة تركيبه عضيدة كارهة للماء وباحاطتها لأيون الفلز الموجب فإنه سوف يحتل جميع المواقع الشاغرة في الغلاف التناسقي لأيون الفلز الموجب، ومن ثم فإن المعقد يسلك سلوك بقية المعقدات الكارهة للماء التي تفضل التمدوب في المذيب العضوي على المذيب المائي، لهذا وجد أنّ إمتصاصيته في المذيب العضوي أعلى مما هو عليه في المذيب المائي^(١٣٥).

هنالك علاقة بين الطاقة الحرة لإنتقال أيون العنصر من الطور المائي إلى الطور العضوي وثابت العزل الكهربائي للمذيب العضوي، وهذا يفسر سبب زيادة نسب التوزع مع زيادة ثابت العزل الكهربائي (ε) للمذيب العضوي، إذ وجد أن إمتصاص المعقدات المتكونة في الكلوروفورم أفضل عما هو عليه في كل من رابع كلوريد الكربون والبنزين؛ لأن ثابت العزل الكهربائي للكلوروفورم أعلى من كل من رابع كلوريد الكربون والبنزين. وكذلك قد يعود سبب ذلك إلى عدم إحتواء كل من رابع كلوريد الكربون والبنزين على الأواصر الهيدروجينية المحتمل تكوينها بينها وبين المعقد الأيوني المستخلص^(١٣٦).

إذ يبين الشكل (٣-١١) منحنى المعايرة لمعقد الكروم (VI) في الكلوروفورم ويظهر مدى استجابته لقانون بير في مدى (٠.٥ إلى ٢٥) جزءاً بالمليون عند الطول الموجي للإمتصاص الأعظم (٤٦٠) نانومتر، وإنّ قيمة الإمتصاص المولاري (١٠٥٠٣) لتر. مول^{-١}. سم^{-١}. ومن خلال هذه النتائج وجد أنّ استعمال الكلوروفورم كمذيب سوف يعطي حساسية أفضل مما هو عليه في حالة استعمال المذيب المائي.



الشكل (٣-١١) منحنى المعايرة لمعقد الكروم في الكلوروفورم

خلال هذه الدراسة تم استعمال عوامل حجب مختلفة لحجب الأيونات (MoO_4^{2-} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+) عند وجودها على انفراد مع أيون الكروم (VI) في محاليل تحتوي على تراكيز مختلفة من هذه الأيونات وبتراكيز (١٠) جزء بالمليون من أيون الكروم (VI)، إذ تم في البداية دراسة تأثير عوامل الحجب المختلفة على امتصاصية معقد الكروم باخذ (٢) مليلتر من (٠.٠١) مولاري من عوامل الحجب وكما موضح في الجدول الآتي:

الجدول (٥-٣) يبين تأثير عوامل الحجب

Masking Agent	Absorbance
Oxalic acid (٠.٠١ M, pH=٧.٢)	٠.١٨٧
Citric acid (٠.٠١ M, pH=٧.٢)	٠.١٤٤
Tarataric acid (٠.٠١ M, pH=٧.٢)	٠.١٩٢
٥-Sulphosalicylic acid (٠.٠١ M, pH=٧.٢)	٠.١٩٦
١,١٠-Phenanthroline (٠.٠١ M, pH=٧.٢)	٠.١٠١
Sodium fluoride (٠.٠١ M, pH=٧.٢)	٠.١٨٣
Ascorbic acid (٠.٠١ M, pH=٧.٢)	٠.١٨٩

إذ تدل النتائج أن كلاً من Citric acid و ١,١٠-Phenanthroline تسبب حجب لأيون الكروم (VI)، في حين لا تؤثر بقية عوامل الحجب أو يكون تأثيرها قليلاً على امتصاصية الكروم (VI) لذلك تم تكوين مزيج رقم (١) الذي يتألف من (٠.٠١) مولاري من Ascorbic acid و ٥-Sulphosalicylic acid.

أما مزيج رقم (٢) فيتألف من (٠.٠١) مولاري من Oxalic acid و Tartaric acid و Sodium fluoride، أما قيمة pH المحلول فكانت (٧.٢) لكلا المزيجين.

بعد ذلك اجريت دراسة لمعرفة مدى تأثير اختلاف كمية أحد المكونات مع بقاء كمية المكون الثاني ثابتة، كما موضح في الجدول الآتي:

الجدول (٦-٣) يبين تأثير محلول مكونات التعقيد على امتصاصية معقد الكروم

حجم مزيج رقم (١) بالمليتر	حجم مزيج رقم (٢) بالمليتر	Absorbance
٠.٥	٢	٠.١٩٦
١	٢	٠.١٧١
٢	٢	٠.١٩٠
١	٠.٥	٠.١٨٦
١	١	٠.١٤٩

إذ يلاحظ من الجدول حصول تغير في قيمة امتصاصية المحلول المعقد من اضافة حجوم مختلفة من مزيجي محلول التعقيد ماعدا الحجم (١) مليلتر من مزيج رقم (١) و(٠.٥) مليلتر من مزيج رقم (٢)، لذلك تعد هذه الحجوم هي الأكثر ملائمة في الإستعمال لغرض زيادة انتقائية الطريقة لحجب الأيونات المتداخلة كما في الجدول الآتي:

الجدول (٣-٧) يبين حجب بعض الأيونات التي تتداخل عند تفاعل ايون الكروم (VI)

الأيون المتداخل	الصيغة الموجود فيها	تركيز الأيون المتداخل (ppm)	الخطأ النسبي %
Ag(I)	AgNO ₃	٢٥	٠.١
Cd(II)	CdCl ₂ .H ₂ O	٢٠	-٠.٢
Cu(II)	CuSO ₄	١٥	٠.٥
Ni(II)	NiCl ₂ .٦H ₂ O	١٥	-٠.٥
Fe(II)	FeSO ₄	٢٠	٠.٣
Co(II)	Co(NO ₃) ₂ .٦H ₂ O	٢٠	٠.٤
Fe(III)	FeCl ₃	١٠	٠.٨
Mo(VI)	(NH ₄) ₂ MoO ₄	١٠	٠.١

٣-٥ معقد الموليبدنيوم

Absorption Spectrum

٣-٥-١ طيف الإمتصاص

يبين الشكل (٣-١٢) أطيايف الإمتصاص لكل من معقد الموليبدنيوم ومحلولي الكاشف والأيون الفلزي. إذ إن محلول المعقد أظهر قيمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (٣٨٤) نانومتر عند pH=٥.٤ وهي قمة مغايرة لقمة امتصاص محلولي الكاشف والأيون الفلزي؛ مما يدل على تكون المعقد.

Optimum Conditions

٣-٥-٢ تحديد الظروف الفضلى للمعقد:

أ- حجم الكاشف:

يبين الجدول (٣-٣) تغير قيم امتصاصية محلول معقد الموليبدنيوم (VI) مع حجوم مختلفة تراوحت ما بين (٠.٥-٤.٠) مليلتر من الكاشف بتركيز (١×١٠^{-٤}) مولاري.

إذ يتضح من الجدول أنّ الحجم الأفضل هو (٢.٠) مليلتر لأكمال التفاعل لـ (١) مليلتر من محلول ايون الموليبدنيوم (VI) بتركيز (٢٥) جزءاً بالمليون عند الطول الموجي للإمتصاص الأعظم (٣٨٤) نانومتر.

ب- تأثير المدة الزمنية:

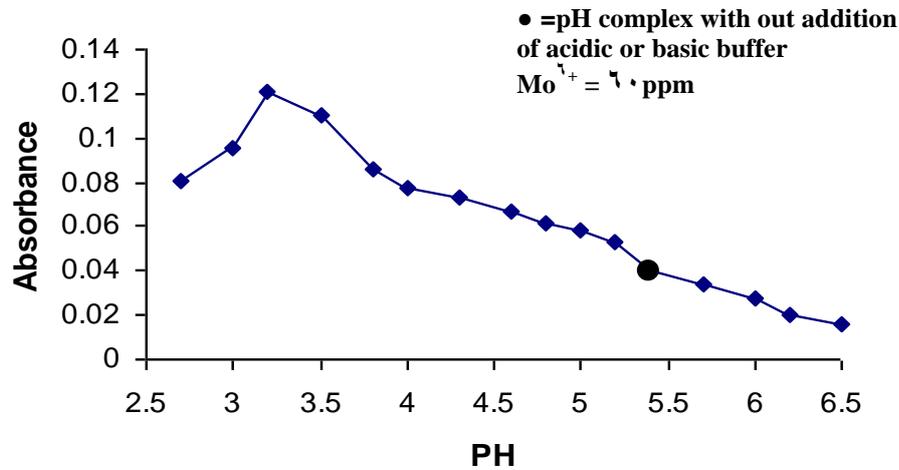
يبين الشكل (٣-٥) تغير امتصاصية محلول معقد الموليبدنيوم عند مدات زمنية متزايدة. إذ يلحظ من الشكل بقاء قيمة امتصاصية المعقد ثابتة تقريباً إلى مدة زمنية تصل إلى (٢٤) ساعة مما يدل على أن المعقد ذو ثبوتية عالية، وثبتت مدة (١٠) دقائق بَعْفاً وقتاً مفضلاً لإكتمال التفاعل.

ج- تأثير درجة الحرارة:

يبين الشكل (٦-٣) تأثير درجة الحرارة على امتصاصية محلول معقد الموليبيدنيوم. إذ يلحظ من الشكل أنّ لدرجة الحرارة تأثيراً على ثبوتية المعقد، وأعدت درجة الحرارة ما بين (٢٠-٣٠) م هي الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على أفضل امتصاص، بعد (٤٠) م تقل امتصاصية المعقد التي يمكن ان تعزى إلى تجزء المعقد أو تفككه.

د- تأثير الدالة الحامضية:

يبين الشكل (١٣-٣) تغير امتصاصية محلول معقد الموليبيدنيوم بتغير pH المحلول، إذ يتضح أنّه بالإمكان تقدير أيون الموليبيدنيوم (VI) بهذا الكاشف في مدى من pH يتراوح بين (٢.٥-٥.٥)، في حين حصل إنخفاض في قيم الامتصاصية بعد (pH = ٥.٥).



الشكل (١٣-٣) يبين تأثير الدالة لحامضية على معقد الموليبيدنيوم

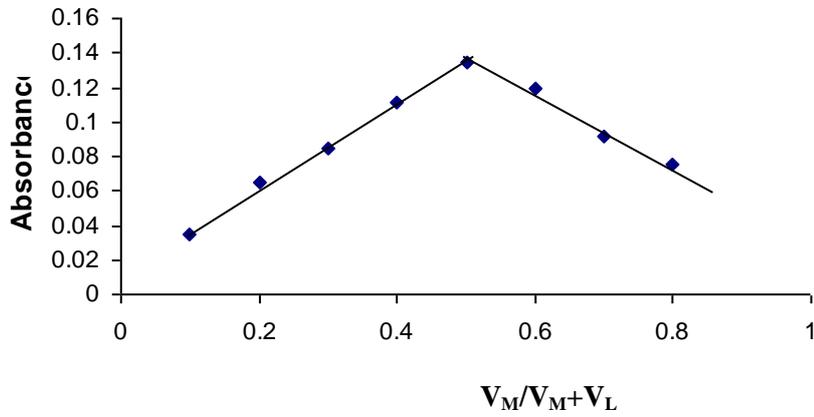
٣-٥-٣ منحنى المعايرة:-

يبين الشكل (١٤-٣) منحنى المعايرة للموليبيدنيوم (VI) ويظهر انطباقه لقانون بير في مدى (٤٠-٠.٤) جزءاً بالمليون من محلول ايون الموليبيدنيوم (VI) عند الطول الموجي (٣٨٤) نانومتر، وبمعامل ارتباط ($r=0.9958$) وبحد كشف (٠.٣٢) جزء بالمليون، وقيمة معامل الامتصاص المولاري (E) تساوي (٢٣٩٨) لتر. مول^{-١}. سم^{-١}، وبلغت حساسية ساندل (٠.٠٠٤٠) مايكوغرام. سم^{-٢} ومن هذه النتائج يتضح بان الطريقة حساسة لتعيين تراكيز واطئة من الموليبيدنيوم.

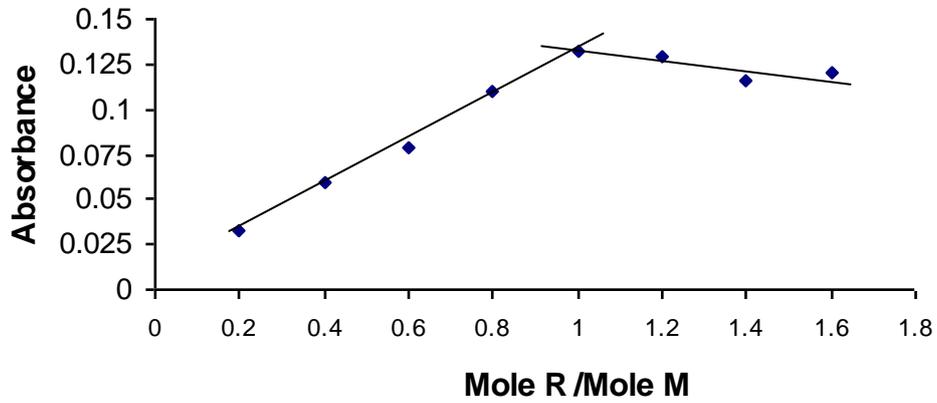


٣-٥-٤ طبيعة المعقد

يبين الشكلين (٣-١٥) و (٣-١٦) طريقتي التغيرات المستمرة والنسبة المولية لمعقد الموليبيدنيوم مع الكاشف، إذ نستنتج من هذين الشكلين أنّ نسبة الموليبيدنيوم إلى الكاشف هي (١:١) عند $\text{pH} = 3.2$ تقريباً.



الشكل (٣-١٥) يبين طريقة التغيرات المستمرة لمعقد الموليبيدنيوم



الشكل (٣-١٦) يبين طريقة النسبة المولية لمعقد الموليبيدنيوم عند $\text{pH} = 3.2$

٣-٥-٥ حساب درجة التفكك ثابت الإستقرارية للمعقد:

تم حساب درجة التفكك وثابت الإستقرارية لمعقد الموليبدنيوم بتطبيق المعادلات ((١-١) و ((٢-١) و ((٣-١)، إذ يتبين بعد تطبيقها أنّ درجة التفكك تساوي (٠.١٩٠) وقيمة ثابت الإستقرارية ($K_{st} = 0.2236 \times 10^7 \text{ mol}^{-1}$) مما يدل على أنّ المعقد ثابت ويمكن دراسته بسهولة.

٣-٥-٦ تعيين شحنة المعقد:

لتعيين شحنة المعقد المتكون من تفاعل الكاشف (٦-NO₂BTAR) مع أيون الموليبدنيوم (VI) تم امرار محلول المعقد الذائب على المبادل الأيوني الموجب والمبادل الأيوني السالب (وكما هو الحال في معقد الكروم).

الجدول (٣-٤) يبين قيم إمتصاصية معقد الموليبدنيوم قبل وبعد امراره على المبادل الأيوني الموجب والسالب.

الدفعة	إمتصاصية المعقد بعد إمراره على المبادل الموجب	الدفعة	إمتصاصية المعقد بعد إمراره على المبادل السالب
٠	١.٠٨٧	٠	١.٠٨٧
١	١.٠٨١	١	١.٠٨٦
٢	١.٠٨٢	٢	١.٠٨٤
٣	١.٠٨٠	٣	١.٠٧٩
٤	١.٠٨٣	٤	١.٠٨٥

إذ يتبين من الجدول أعلاه أنّ الامتصاصية للمعقد تبقى ثابتة بعد امرار محلول المعقد في كلا المبادلين الموجب والسالب، أي أنّ المعقد لا يحتجز وهذا دلالة على ان المعقد الموليبدنيوم مع الكاشف (٦-NO₂BTAR) يكون متعادلاً.

٣-٥-٧ الدقة والضبط:

تم التعبير عن دقة الطريقة التحليلية المتبعة لتقدير أيون الموليبدنيوم (VI) باستعمال الكاشف (٦-NO₂ BTAR) من خلال حساب الإنحراف القياسي النسبي المئوي (R.S.D) % لتركيز (١٥) جزء بالمليون من محلول هذا الأيون كما موضح ذلك في أدناه:

رقم القراءة	الإمتصاص X_I	الإنحراف عن المعدل $(X_i - X)$	مربع الإنحراف $(X_i - X)^2$
١	٠.٢١٦	٠.٠٠١	1×10^{-4}

$\xi X 10^{-4}$	-٠.٠٠٢	٠.٢١٣	٢
٠.٠٠٠	٠.٠٠٠	٠.٢١٥	٣
٠.٠	-٠.٠٠٢	٠.٢١٣	٤
$\xi X 10^{-4}$	٠.٠٠١	٠.١٨٣	٥
$1 X 10^{-4}$	٠.٠٠٠	٠.٢١٥	٦
$1 X 10^{-4}$	-٠.٠٠١	٠.٢١٤	٧
$\Sigma(X_i - \bar{X})^2 = 1 \xi X 10^{-6}$		$\Sigma X_i = 1.503$ (المعدل $(\bar{X} = 0.21471)$)	

وبالتعويض بالعلاقة (٣-٣) ينتج:

$$S.D = \sqrt{\frac{14 \times 10^{-6}}{6}} = 0.001527$$

ولحساب قيمة الإنحراف القياسي النسبي المئوي (R.S.D %)، يتم التعويض بالعلاقة (٣-٤):

$$\% R.S.D = \frac{0.001527}{0.214} \times 100 = \% 0.71$$

وقيمة حد الكشف (D.L) من العلاقة (٣-٥):

$$D.L = \frac{15 \times 0.001527 \times 3}{0.214}$$

$$D.L = 0.32 \text{ ppm from Mo}$$

ولإيجاد ضبط الطريقة التحليلية، فقد تم حساب كل من الخطأ النسبي المئوي ($E_{rel} \%$) ونسبة الإستيعادية ($R_c \%$) (باستعمال المعادلات (٢-٢) ، (٢-١)) و لتركيز (٢٥) جزءاً بالمليون من محلول أيون المولبيديوم (VI) وكما يأتي:

القيمة الحقيقية = ٢٥ جزءاً بالمليون.
القيمة التحليلية = ٢٥.٣ جزءاً بالمليون.
d = ٠.٣+ جزءاً بالمليون.

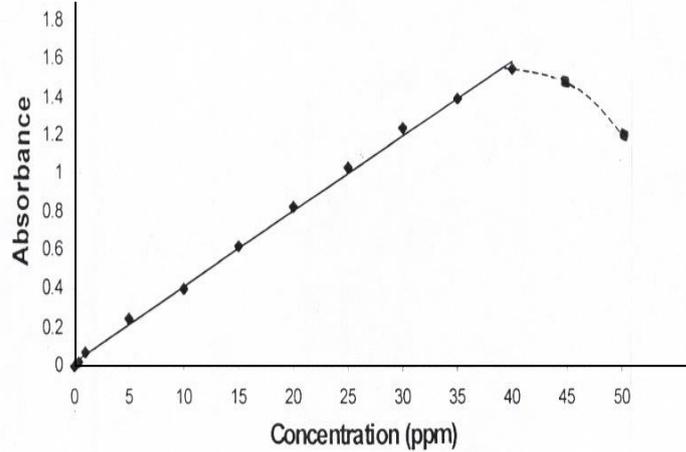
$$\% E_{rel} = (0.3 / (25)) \times 100 = +1.2 \%$$

$$\%R_c = 100 - \%E_{rel} = 100 + 1.2 = 101.2 \%$$

ومن خلال قيم كل من $\% R.S.D$ و $\% E_{rel}$ و $\% R_c$ ، يمكن الإستدلال على أن الطريقة الطيفية التحليلية المتبعة في تعيين الموليبدنيوم بهذا الكاشف ذات دقة جيدة وضبط جيد.

٣-٥-٨ منحنى المعايرة لمعدد الموليبدنيوم (VI) في الكلوروفورم

يبين الشكل (٣-١٧) منحنى المعايرة لمعدد الموليبدنيوم (VI) في الكلوروفورم، إذ يظهر مدى استجابته لقانون بير عند مدى (١-٤٠) جزءاً بالمليون عند الطول الموجي للإمتصاص الأعظم (٣٨٤) نانومتر، وإن قيمة الإمتصاص المولاري تساوي (٧٧١٠) لتر. مول^{-١}.سم^{-١}. ومن خلال هذه النتائج وجد ان استعمال الكلوروفورم مذيباً يعطي حساسية أفضل من استعمال المذيب المائي.



الشكل (٣-١٧) منحنى المعايرة للموليبدنيوم في الكلوروفورم

خلال هذه الدراسة تم استعمال عوامل حجب مختلفة كحجب الأيونات (CrO_4^{2-} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+) عند وجودها على انفراد مع ايون الموليبدنيوم (VI) في محاليل تحتوي على تراكيز مختلفة من هذه الأيونات وتركيز (٢٠) جزءاً بالمليون من أيون الموليبدنيوم (VI)، إذ تم في البداية دراسة تأثير عوامل حجب المختلفة على امتصاصية معقد الموليبدنيوم، باخذ (٢) مليلتر من (٠.٠١) مولاري من عوامل الحجب وكما موضح في الجدول الآتي:

الجدول (٩-٣) يبين تأثير عوامل الحجب

Masking Agent	Absorbance
Oxalic acid (٠.٠١ M, pH= ٣.٢)	٠.٢٧٠
Citric acid (٠.٠١ M, pH=٣.٢)	٠.٢٥٧
Tarataric acid (٠.٠١ M, pH=٣.٢)	٠.٢٤٤
٥-Sulphosalicylic acid (٠.٠١ M, pH=٣.٢)	٠.٢٥٥
١,١٠-Phenaathroline (٠.٠١ M, pH=٣.٢)	٠.٠٨٨
Sodium floride (٠.٠١ M, pH=٣.٢)	٠.١٢٥
Ascorbic acid (٠.٠١ M, pH=٣.٢)	٠.٢٤٥

إذ تدل النتائج المستحصلة من الجدول أعلاه أنّ كلاً من Sodium fluoride و-١,١٠ Phenanthroline تسبب حجب لأيون الموليبدنيوم (VI)، في حين لا تؤثر البقية أو يكون تأثيرها قليلاً على امتصاصية الموليبدنيوم (VI)، بعد ذلك تم تكوين مزيج رقم (١) الذي يتألف من (٠.٠١) مولاري من Ascorbic acid و ٥-Sulphosalicylic acid.

أما مزيج رقم (٢) فيتألف من (٠.٠١) مولاري من Oxalic acid و Tartaric acid و Citric acid، أما pH المحلول فكان (٣.٢) لكلا المزيجين.

بعد ذلك اجريت دراسة لمعرفة مدى تأثير اختلاف كمية أحد المكونات مع بقاء كمية المكون الثاني ثابتة، كما موضح في الجدول الآتي:

الجدول (١٠-٣) يبين تأثير محلول مكونات التعقيد على امتصاصية معقد الموليبدنيوم

حجم مزيج رقم (١) بالمليلتر	حجم مزيج رقم (٢) بالمليلتر	Absorbance
٠.٥	٢	٠.٢٣٤
١	٢	٠.٢٢٥
٢	٢	٠.٢٨١
١	٠.٥	٠.١٩٧
١	١	٠.٢٦٠

إذ يلحظ حصول تغير في قيمة امتصاصية المحلول المعقد، في حين تكون (٢) مليلتر من المزيجين ملائمة، ويستعمل في التجارب لزيادة انتقائية الطريقة لحجب الأيونات المتداخلة كما في الجدول الآتي:

الجدول (٣-١١) يبين حجب بعض الأيونات التي تتداخل عند تفاعل ايون الموليبيدنيوم (VI)

الأيون المتداخل	الصيغة الموجودة فيها	تركيز الأيون المتداخل (ppm)	الخطأ النسبي %
Ag(I)	AgNO _٣	١٥	-٠.٢
Cd(II)	CdCl _٢ .H _٢ O	٢٥	٠.٧
Cu(II)	CuSO _٤	١٠	٠.٨
Ni(II)	NiCl _٢ .٦H _٢ O	٢٠	٠.٣
Fe(II)	FeSO _٤	١٠	٠.٧
Co(II)	Co(NO _٣) _٢ .٦H _٢ O	١٠	-٠.٣
Fe(III)	FeCl _٣	١٥	٠.٤
Cr(VI)	K _٢ CrO _٤	٢٠	٠.١

٣-٦ تفسير استقرارية المعقدين المتكونين مع الكاشف (٦-NO_٢BTAR)

لقد بينت نتائج ثوابت الإستقرارية للمعقدين أنّ معقد الكروم أكثر استقراراً من معقد الموليبيدنيوم وسبب ذلك يعود إلى:

١- ان نسبة الكاشف (٦-NO_٢BTAR) في معقد الكروم هي (٢) مول لكل (١) مول من الأيون الفلزي وبهذا ستكون قيمة ثابت الإستقرارية أعلى (كما في المعادلات (١-١)، و(٢-١)، و(٣-١)) بالإعتماد على قيمة n.

٢- من العوامل المهمة في استقرارية المعقدات هي نسبة (الشحنة نصف القطر الأيوني) أو ما يسمى بالجهد الأيوني Ionic Potential فزيادة شحنة الأيون الفلزي يقل نصف قطره، وستكون قيمة الجهد الأيوني عالية ومن ثم يكون المعقد المتكون أكثر استقراراً، إذ ان قيم الجهد الأيوني هي ١١.٥٣ و ٩.٦٧ لكل من ايونات Cr(VI) و Mo(VI) على التوالي^(١٣٧).

٣-٧ الرواسب

٣-٧-١ أطيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدين المتكونين

يبين الشكلين (٣-١٨) و (٣-١٩) أطيف الأشعة تحت الحمراء لكل من معقد الكروم ومعقد الموليبيدنيوم على التوالي.

فقد أظهر هذان المعقدان أطيافاً تتشابه فيما بينها ولكنها تختلف عن طيف الـ I.R للكاشف الحر بحسب الشكل (٣-١)، إذ يعود سبب ذلك التشابه إلى وجود نفس التأثيرات على اهتزازات الكاشف. إن بقاء الحزمة (٣٤٠٠-٣٦٠٠) سم^{-١} في أطيف المعقدين الكلابية للكاشف، وزيادة شدتها، واتساعها، إذ يعود سبب ذلك إلى احتمالين أولهما بقاء بروتون مجموعة الهيدروكسيل في الموقع باراً لحلقة الـ ريزورسينول، والاحتمال الثاني هو وجود مجاميع (OH) في المعقدين أو وجود جزيئات الماء.

ويلحظ في أطيف المعقدين تغير شكل وشدة اهتزازات المط للأصرة (C=N) لحلقة الثيازول المقترنة، إذ عانت الحزمة القوية الواقعة عند التردد (١٦٥٠) سم^{-١} من انفصامها نحو ترددات أوطأ أو ازدياد شدتها، أما الحزمة الكثيفة المتوسطة الشدة الواقعة عند (١٧٠٠) سم^{-١}، فقد عانت من اختفاء أو نقصان شدتها؛ ويعود سبب التغيرات الحاصلة إلى ارتباط الأيون الفلزي مع نتروجين حلقة الثيازول، ومما يعزز هذا الارتباط حصول تغير جذري في الترددات الإهتزازية العائدة أيضاً لـ ν(C-N) في الموقع (٩٧٠) سم^{-١}، ويأتي هذا الاستنتاج متفقاً مع ما تم التوصل إليه في بحوث سابقة، فقد شخّص الباحثون حصول هذه الإزاحات والتغيرات في ν(C-N) لحلقة البريدين تدل على ارتباطها من خلال ذرة النتروجين العائدة للحلقة المذكورة.

كذلك يلحظ في أطيف المعقدين حصول تغير طفيف جداً في الشدة على التذبذب الإهتزازي للأصرة (C-S) الواقعة عند التردد (١٢١٠) سم^{-١} في طيف الكاشف الحر على عكس ما حدث مع اهتزازات مجموعة (C=N) من تغيرات واضحة، ويعد هذا تأكيداً على عدم اقحام ذرة الكبريت في عملية التناسق مع الأيونات الفلزية لتكوين الحلقات الكلابية.

وعانت حزم الإمتصاصات الواقعة ضمن المدى (١٤٠٠-١٥٠٠) سم^{-١} التي تعود إلى ν(N=N) في طيف الكاشف الحر من تغيرات في الشدة، وموقع الإمتصاص في أطيف المعقدين؛ نتيجة حدوث التناسق مع الأيونات الفلزية الذي يتم من خلال المزدوج الإلكتروني الحر لإحدى ذرتي هذه المجموعة، وقد أكدت نتائج الدراسات السينية على أنّ الذرة التي تشترك في عملية التناسق هي الذرة البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة (١٣٨).

وقد لوحظ ظهور حزم جديدة في المنطقة المحصورة بين (٤٠٠-١٠٠٠) سم^{-١} لم يلاحظ وجودها في طيف الكاشف الحر و تعود هذه إلى تذبذب المط للأصرة المتكونة بين الفلز-أوكسجين (O-M) وهذا يتفق مع ما بينه Nakamoto (١٣٩) لمواقع الحزم التي تتكون بين (O-M) وبين Betteridge (١٤٠) أنّ حزم الأواصر بين (O-M) تظهر عند (٤٠٠-١٠٠٠) سم^{-١} وأن الحزم عند ترددات (٤٠٠-٥٠٠) سم^{-١} تكون ضعيفة.

وظهرت حزمتان امتصاصيتان ضمن المدى (٣١٠-٣٥٠) سم^{-١} تعودان إلى امتطاط الأصرة (N-M) ويعزى سبب ذلك إلى ظهور هذه الحزم إلى تناسق الأيون الفلزي مع نتروجين مجموعة الأزو و نتروجين حلقة الثيازول.

٣-٧-٢ ذوبانية راسبي المعقدين^(١٤١)

يبين الجدول (٣-١٢) بعض الصفات الفيزيائية للكاشف (٦-NO₂BTAR) ولراسبي المعقدين المتكونين مثل اللون، والطبيعة، ودرجة انصهارها مع قابلية ذوبانها في المذيبات المدونة. إذ امتاز هذان المعقدان بلونيهما الغامقين، وقابلية ذوبانهما في المذيبات العضوية غير القطبية وقليلة القطبية كما أنها شحيحة الذوبان في الماء.

إن ذوبانية راسبي المعقدين في تلك المذيبات يتفق مع تصنيف Dack للمذيبات بالإعتماد على تركيب المذيب وقيمة العامل الكهروستاتيكي (Electrostatic Factor (EF) الذي يعرف بحاصل ضرب ثابت العزل الكهربائي (Dielectric Constant (ϵ) بعزم ثنائي القطب (Dipolar Moment (μ) أي ($\mu \times \epsilon = EF$)، إذ قسم Dack المذيبات على أربعة أقسام اعتماداً على قيم EF هي:

الصنف I: المذيبات الهيدروكاربونية Hydrocarbon Solvents، إذ تكون قيمة ($EF = ٠-٢$).

الصنف II: مذيبات الواهب الإلكتروني Electron-donor Solvents، إذ تكون قيمة ($EF = ٢-٢٠$).

الصنف III: المذيبات الهيدروكسيائية Hydroxylic Solvents، إذ تكون قيمة ($EF = ١٥-٥٠$).

الصنف IV: مذيبات غير بروتينية ثنائية القطب Dipolar aprotic Solvents، إذ تكون قيمة ($EF = \geq ٥٠$).

إذ أكد Dack على أنّ هناك تأثيرات خاصة للمذيب مع جزيئات المذاب تعمل على تقليل تأثير ثابت العزل في الإذابة (أي انه لا يكون لثابت العزل وكما هو متعارف عليه دور رئيسي في عملية الإذابة) بوصفها إحدى الصفات الهامة للمذيب.

(١٢-) يبين بعض الصفات الفيزيائية لراسبي المعقدين المتكونين والكاشف

قابلية الذوبان												الإنصهار (م)	الطبيعة	اللون
الماء المقطر	الفورمليدهايد	ثنائي مثل سلفوكسايد	١،٢ كلوروايثان	البنزين	الإيثانول	أستون	أستوفينون	الدايوكسان	الكلوروفورم	رابع كلوريد الكاربون	نايتروبنزين			
لا يذوب	لا يذوب	قليلة	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	قليلة	يذوب	٢٣٥- ٢٢٢)°d	بلوري	بني محمر
لا يذوب	لا ذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	قليلة	يذوب	١٩٤- ١٩٢)°d	بلوري	برتقالي
لا يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	(٢٠٧-٢٠٥)	بلوري	أحمر غامق

٣-٧-٣ التوصيلية المولارية:

تستعمل التوصيلية المولارية بشكل واسع في الكيمياء التناسقية للتعرف على صيغ المركبات أ كانت أيونية أم لا. إذ قيسَت التوصيلية المولارية للمعقدات عند التركيز (10×10^{-3}) مولاري وعند درجة حرارة (٢٥) م باستعمال مذيبي الاستيون و الميثانول، الجدول (٣-١٣).

الجدول (٣-١٣) يبين التوصيلية المولارية لراسبي المعقدين في مذيبي الاستيون و الميثانول

التوصيلية المولارية (سم ^٢ .اوم ^{-١} .مول ^{-١}) باستعمال		المركب
الميثانول	الاستيون	
١٦٥	١٧٥.٥	معقد الكروم
٩٢	١٠٤	معقد الموليبدنيوم

لقد اعطت نتائج التوصيلية المولارية في الجدول أعلاه دعماً لنتائج تكافؤية المعقدات (نسبة الايون الفلزي الى الكاشف)، إذ إن القيم المستحصلة في مذيبي الاستيون، والميثانول تتفق مع ما ورد في الادبيات^(١٤٢).

قيمة التوصيلية المولارية لمعقد الكروم ضمن قيمة (٢:١)، أما معقد الموليبدنيوم فيكون ضمن (١:١). وهذا ما يتفق مع النتائج السابقة المستحصلة في تعيين نسبة الفلز الى الكاشف بطريقتي التغيرات المستمرة و النسبة المولية.

٣-٧-٤ تحليل العناصر الدقيق لرواسب المعقدات

الجدول (٣-١٤) يبين نتائج تحليل العناصر الدقيق المحسوبة و الموجودة لرواسب معقد الكروم و معقد الموليبدنيوم.

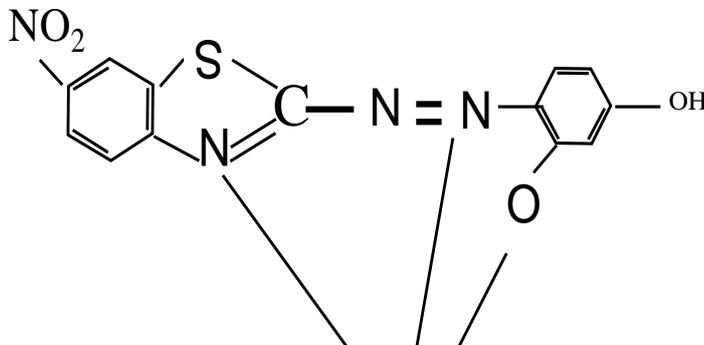
الجدول (٣-١٤) نتائج تحليل العناصر الدقيق الموجودة والمحسوبة لراسبي معقد الكروم ومعقد الموليبدنيوم.

المركب	الوزن الجزيئي	C%		H%		N%	
		Found	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.
$C_{27}H_{14}O_{10}N_8Cr$	٧١٤.٥٦	٤٣.٣٢	٤٣.٧٠	١.٨٦	١.٩٧	١٥.١٠	١٥.٦٨
$C_{17}H_{11}O_7N_4SMo$	٤٦٢.٢٤	٣٣.٤٣	٣٣.٦٥	٢.٠٣	٢.٣٩	١١.٦٧	١٢.١٢

إذ يتضح من الجدول أن هنالك توافقاً بين النتائج المحسوبة والعملية للعناصر الموجودة في هذين الراسبين.

٣-٨ إقترح الصيغ التركيبية للمعقدات المتكونة

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها، وهي نسبة الفلز الى الكاشف، والتوصيائية المولارية، وتحليل العناصر الدقيق، واطياف الأشعة تحت الحمراء، وشحنة المعقدات الناتجة. واعتماداً على خصائص مركبات اليتايزول أزو، لذا يمكن اقترح الصيغ التركيبية الآتية للمعقدين المتكونين.



٩-٣ التطبيقات

قدر ايون الكروم (VI) باستعمال طريقة الإمتصاص الذري اللهبى ، ووجد أنّ تركيز الكروم (VI) يساوي (١٥٨) مايكروغرام . غرام^{-١} طين جاف.

كذلك تم تحليل ايون الكروم (VI) في النموذج نفسه باستعمال الطريقة التحليلية قيد البحث مع كاشف (٦-NO₂BTAR) وقد وجد أنّ التركيز (١٤٣) مايكروغرام . غرام^{-١} طين جاف وهي مقاربة من نتيجة طريقة الإمتصاص الذري، وهذا ما يدل على امكانية استعمال هذه الطريقة التحليلية في تقدير الكروم في عينات ذات مناشئ مختلفة (مياه صناعية، وتربة،الخ).

الفصل الثاني

Experimental

الجزء العملي

١-٢ الأجهزة المستعملة

١- مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ثنائي الشعاع من نوع :

Double-beam UV-Visible spectrophotometer

١- Cintra ٥-GBC Scientific Equipment.

٢-SP٨-١٠٠, Pye unicom, England

ان الاول استعمل لرسم أطياف كل من محلول الكاشف والأيونات الفلزية ومعداتها، أما الثاني فقد استعمل في عموم التجارب لقياس إمتصاص المحاليل عند الأطوال الموجية المقررة.

٢- مطياف الأشعة تحت الحمراء:

Infra-red spectrophotometer, Pye Unicam, ٩٠٢٥.

٣- جهاز قياس الدالة الحامضية:

pH meter, PW ٩٤٢١, Philips, England.

٤- جهاز قياس درجة الإنصهار:

Electrothermal melting point, GOWLLANDS, England.

٥- جهاز تحليل العناصر الدقيق (C.H.N):

Elemental Analysis, E.A.G.E.R.-١٠٠, Carlo Erba strumentazione, Italy.

٦- جهاز قياس التوصيلية:

Digital conductivimeter(Alpha-٨٠٠, Courtcloud Ltd, In Dovr-England).

٧- ميزان حساس إلكتروني، ذو أربعة مراتب عشرية:

BP ٣٠١٥, Sartorius, Germany.

٨- فرن تجفيف، بمدى حراري (٣٠٠-٠) م:

Oven BS size two, Gollenkamp, England.

٩- حمام مائي:

Water Bath -٩٠, Hambury, England.

١٠- مطياف الإمتصاص الذري اللهبى.

Atomic Absorption Spectrophotometer-٥٠٠٠, perkin-Elmer, U.S.A.

Chemical Material

٢-٢ المواد الكيماوية المستعملة:

تم استعمال المواد الآتية في أدناه والمجهزه من الشركات المبينة إزاء كل منها:

أ- المواد المجهزة من قبل شركة MERCK

ت	المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي (g/mol)	النقاوة
١	Ammonia	NH _٣	١٧.٠٣	٣٠٪
٢	Ammonium metavanadate	NH _٤ VO _٣	١١٦.٩٨	٩٩.٩٪
٣	Ammonium molybdate	(NH _٤) _٢ MoO _٤	١٩٦.٠٢	٩٩.٩٪

٤	Ammonium thiocyanate	NH ₄ SCN	٧٦.١٢	
٥	Arsenic oxide	As ₂ O ₃	١٩٧.٨٤	٩٩.٩%
٦	Ascorbic acid	C ₆ H ₈ O ₆	١٧٦.١٢	٩٩%
٧	Barium nitrate	Ba(NO ₃) ₂	٢٦١.٣٥	٩٨%
٨	Bromine	Br ₂	١٥٩.٨٢	
٩	Cobalt nitrate hexahydrate	Co(NO ₃) ₂ .٦H ₂ O	٢٩١.٠٣	٩٩.٩٩%
١٠	Magnesium nitrate hexahydrate	Mg(NO ₃) ₂ .٦H ₂ O	٢٥٦.٤١	٩٩.٩٩%
١١	Manganese chloride tetrahydrate	MnCl ₂ .٤H ₂ O	١٩٧.٩١	٩٩.٩٩%
١٢	Resorcinol	C ₆ H ₄ O ₂	١١٠.١١	٩٨%
١٣	Sodium tungstate dihydrate	Na ₂ WO ₄ .٢H ₂ O	٣٢٩.٨٦	٩٩%
١٣	Stannous chloride	SnCl ₂	١٨٩.٦٠	٩٩.٩%
١٥	Zinc sulfate heptahydrate	ZnSO ₄ .٧H ₂ O	٢٨٧.٥٤	٩٩.٩٩%

ب- المواد المجهزة من قبل شركة B.D.H

ت	المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي (g/mol)	النقاوة
١	Acetone	C ₃ H ₆ O	٥٨.٠٨	٩٩.٩%
٢	Amberlite (resin IR-١٢٠ (Na)		-	Standard garde
٣	Carbon tetrachloride	CCl ₄	١٥٣.٨٢	٩٩.٩%
٤	Citric acid	C(OH)(COOH)(CH ₂ COOH).H ₂ O	٢١٠.١٤	٩٩.٥%
٥	Cobaltous chloride	CoCl ₂ .٦H ₂ O	٢٣٧.٩٣	٩٧%
٦	Dimethyl sulphoxide	C ₂ H ₆ SO	٧٨.١٣	٩٨%
٧	Dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	٨٨.١١	٩٩.٥%
٨	Ferric chloride	FeCl ₃	١٦٢.٢١	٩٦%
٩	Ferrous sulphate heptahydrate	FeSO ₄ .٧H ₂ O	٢٧٨.٠١	٩٩%
١٠	Lead nitrate	Pb(NO ₃) ₂	٣٣١.٢٠	٩٩%
١١	P- Nitro Aniline	NO ₂ .C ₆ H ₄ .NH ₂	١٣٨.١٣	
١٢	Potassium chromate	K ₂ CrO ₄	١٩٤.٢٠	٩٧%
١٣	Sodium nitrite	NaNO ₂	٦٩.٠	٩٦%
١٤	Strontium chloride hexahydrate	SrCl ₂ .٦H ₂ O	٢٦٦.٦٢	٩٩%

ج- المواد المجهزة من قبل شركة Fluka

ت	المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي (g/mol)	النقاوة
١	Aluminum nitrate nonahydrate	Al(NO ₃) ₃ .٩H ₂ O	٣٧٥.١٣	٩٨.٥%
٢	Bismuth nitrate penthydrate	Bi(NO ₃) ₃ .٥H ₂ O	٤٨٥.٠٧	٩٧%
٣	Calcium chloride	CaCl ₂	١١٠.٩	٩٧%
٤	Nickel chloride hexahydrate	NiCl ₂ .٦H ₂ O	٢٣٧.٧١	٩٨%
٥	Phosphoric acid	H ₃ PO ₄	٩٨	Analar
٦	Silver nitrate	AgNO ₃	١٦٩.٨٨	>٩٩%

٧	Sodium hydroxide	NaOH	٤٠	٩٧٪
٨	Sodium nitrate	NaNO _٣	٨٥.٠١	٩٨٪
٩	Tartaric acid	C _٤ H _٦ O _٦	١٥٠.٠٩	٩٩٪

د- المواد المجهزة من قبل شركات أخرى

ت	المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي (g/mol)	النقاوة	الشركة
١	Glacial acetic acid	CH _٣ COOH	٦٠.٠٥	Analar ^١	GCC
٢	Buffer powder	-	-	-	Pye Unicam
٣	Cadimium chloride	CdCl _٢	٢٧٨.٠١	Pure	Riedel-DEHaeng Seelze-Hannover
٤	Chloroform	CH _٢ Cl	١١٩.٣٨	(٩٩-٩٩.٤)%	FERCK
٥	Copper sulfate pentahydrate	CuSO _٤ .٥H _٢ O	٢٤٩.٦٨	٩٩.٩٪	Fieser
٦	(Dowex-١) resin chloride form		-	Analytical grade	SIGMA
٧	Mercuric nitrate dihydrate	Hg(NO _٣) _٢ .٢H _٢ O	٣٤٢.٦٢	٩٩٪	Hopkin & Williams
٨	Oxalic acid	H _٢ C _٢ O _٤	١٢٦.٠٧	٩٩.٩٪	FLOSONS
٩	Titanium dioxide	TiO _٢	٧٩.٩٠	٩٩.٩٪	Degussa P-٢٥

٣-٢ تحضير المادة الأولية: ٢-أمينو-٦-نايترو-بنزوثيازول (٢٧)

٢-Amino-٦-nitrobenzothiazol

أضيف سائل البروم (١.١) مليلتر المذاب في (٣٠) مليلتر من حامض الخليك الثلجي، قطرة قطرة وخلال مدة زمنية مقدارها ساعة ونصف، الى مزيج مكون من (٢.٧٦٢٦) غراما (٠.٠٢) مول من بارانايتروانيلين و(٣.٦٥) غراما (٠.٠٤) مول من ثايوسيانات الأمونيوم المذابان في (٧٠) مليلتر من حامض الخليك الثلجي، يحرك المزيج وبشكل مستمر ويبرد الى (١٠) م، يترك ليستقر لمدة (١٥) دقيقة ثم يخفف بالماء المقطر. يضاف هيدروكسيد الصوديوم الصلب الى مزيج التفاعل لجعل المحلول قاعديا وليترسب مشتق الثيازول بشكل مادة صلبة صفراء اللون، رُشح المحلول وغُسل الراسب بالماء المقطر مرات عديدة وأعيدت بلُورته بواسطة الإيثانول للحصول على راسب أصفر. تُرك ليُجف في الهواء. وقد كانت النسبة المئوية للناتج (٦٣%) ودرجة الإنصهار (٢٤٤-٢٤٦) م^(١١٩).

٤-٢ تحضير الكاشف (٤-٦-نايترو-٢-بنزوثيازول أزو)-ريزورسينول

٤-(٦-Nitro-٢-benzothiazoly azo)-resorcinol . (٦-NO_٢BTAR)

إتبعنا الطريقة نفسها والمقترحة من قبل الباحث Gusev وجماعته^(١٢٠) في تحضير هذا النوع من الكواشف، إذ تم إذابة (١.٩٥١٩) غراما (٠.٠١) مول من مشتق الثيازول المحضر في الفقرة (٢-٣) في مزيج مكون من (١٠) مليلتر من (١٨) مولاري حامض الكبريتيك و(٤٠) مليلتر من الماء المقطر، وبرّد المزيج عند درجة (-٥) م، أضيف (٣٥) مليلتر من محلول نترت الصوديوم (١٠%) قطرة قطرة وخلال مدة نصف ساعة مع التحريك المستمر مع ملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق

٢- محلول حامض الأوكزاليك بتركيز (٠.٣) مولاري: أذيب (٢.٧٠٠) غرام منه بالماء المقطر وأكمل الحجم إلى (١٠٠) مليلتر؛ ومنه حضر محلول بتركيز (٠.٠١) مولاري.

٣- محلول حامض الستريك بتركيز (٠.٢) مولاري: أذيب (٤.٢٠٢٨) غرام منه بالماء المقطر وأكمل الحجم إلى (١٠٠) مليلتر؛ ومنه حضر محلول بتركيز (٠.٠١) مولاري.

٤- محلول حامض الأسكوربيك بتركيز (٠.١) مولاري: أذيب (١.٧٦١٢) غرام منه بالماء المقطر وأكمل الحجم إلى (١٠٠) مليلتر؛ ومنه حضر محلول بتركيز (٠.٠١) مولاري.

٥- محلول حامض ٥- سلفوساسليك بتركيز (٠.٢) مولاري: أذيب (٤.٣٦٤٤) غرام منه بالماء المقطر وأكمل الحجم إلى (١٠٠) مليلتر؛ ومنه حضر محلول بتركيز (٠.٠١) مولاري.

٦- محلول و ١،١٠ - فينانثرولين بتركيز (٠.١) مولاري: أذيب (١.٩٨٢٣) غرام منه بكحول الإيثانول وأكمل الحجم إلى (١٠٠) مليلتر؛ ومنه حضر محلول بتركيز (٠.٠١) مولاري.

خ- محلول فلوريد الصوديوم بتركيز (٠.٣) مولاري: أذيب (١.٢٥٩٧) غرام منه بالماء المقطر وأكمل الحجم إلى (١٠٠) مليلتر؛ ومنه حضر محلول بتركيز (٠.٠١) مولاري.

د- تحضير محاليل الايونات الفلزية (١٢١)

أولاً: تحضير محاليل قياسية بتركيز (١٠٠٠) جزء بالمليون من أيون كل فلز.

١- أيون الصوديوم (I): أذيب (٠.٣٦٩٨) غرام من نترات الصوديوم بالماء المقطر وأكمل الحجم إلى (١٠٠) مليلتر.

٢- أيون الفضة (I): أذيب (٠.١٥٨٦) غرام من نترات الفضة بالماء المقطر وأكمل الحجم إلى (١٠٠) مليلتر.

٣- أيون الرصاص (II): أذيب (٠.١٥٩٨) غرام من نترات الرصاص بالماء المقطر وأكمل الحجم إلى (١٠٠) مليلتر.

٤- أيون النحاس (II): أذيب (٠.٣٩٢٧) غرام من كبريتات النحاسيك بإضافة (٠.٢) مليلتر من (٦) مولاري من حامض الكبريتيك المركز وأكمل الحجم بالماء المقطر إلى (١٠٠) مليلتر.

٥- أيون القصدير (II): أذيب (٠.١٥٩٨) غرام من كلوريد القصديروز بالماء المقطر وأكمل الحجم إلى (١٠٠) مليلتر.

٦- أيون الكوبلت (II): أذيب (٠.٤٩٣٨) غرام من نترات الكوبلت بإضافة (٠.٢) مليلتر من حامض النتريك المركز وأكمل الحجم بالماء المقطر إلى (١٠٠) مليلتر.

٧- أيون النيكل (II): أذيب (٠.٤٠٣١) غرام من كلوريد النيكل بالماء المقطر وأكمل الحجم إلى (١٠٠) مليلتر.

- ٨- أيون الحديد(II): أذيب (٠.٤٩٧٨) غرام من كبريتات الحديدوز بإضافة (٠.٥) بإضافة مليلتر من حامض الكبريتيك المركز وأكمل الحجم بالماء المقطر الى (١٠٠) مليلتر.
- ٩- أيون الكالسيوم(II): أذيب (٠.٢٧٦٧) غرام من كلوريد الكالسيوم بالماء المقطر وأكمل الحجم الى (١٠٠) مليلتر.
- ١٠- أيون المنغنيز(II): أذيب (٠.٣٦٠٢) غرام من كلوريد المنغنيز بالماء المقطر وأكمل الحجم الى (١٠٠) مليلتر.
- ١١- أيون المغنيسيوم(II): أذيب (١.٠٥٤٦) غرام من نترات المغنيسيوم بالماء المقطر وأكمل الحجم الى (١٠٠) مليلتر.
- ١٢- أيون الخارصين(II): أذيب (٠.٢٧٤٥) غرام من كبريتات الخارصين بالماء المقطر وأكمل الحجم الى (١٠٠) مليلتر.
- ١٣- أيون الباريوم(II): أذيب (٠.٤٦٦٦) غرام من نترات الباريوم بالماء المقطر وأكمل الحجم الى (١٠٠) مليلتر.
- ١٤- أيون السترونشيوم(II): أذيب (٠.٣.٤٣) غرام من كلوريد السترونشيوم بالماء المقطر وأكمل الحجم الى (١٠٠) مليلتر.
- ١٥- أيون الكاديوم(II): أذيب (٠.١٧٩١) غرام من كلوريد الكاديوم بالماء المقطر وأكمل الحجم الى (١٠٠) مليلتر.
- ١٦- أيون الزئبق(II): أذيب (٠.١٧٠٧) غرام من نترات الزئبق بالماء المقطر وأكمل الحجم الى (١٠٠) مليلتر.
- ١٧- أيون البزموت(III): أذيب (٠.٢٣٢١) غرام من نترات البزموت بإضافة (٠.١) مليلتر من حامض النتريك المركز وأكمل الحجم بالماء المقطر الى (١٠٠) مليلتر.
- ١٨- أيون الحديد(III): أذيب (٠.٢٩٠٤) غرام من كلوريد الحديدك بالماء المقطر وأكمل الحجم الى (١٠٠) مليلتر.
- ١٩- أيون الألمنيوم(III): أذيب (١.٣٩٠٨) غرام من نترات الألمنيوم بإضافة (١) مليلتر من حامض النتريك بتركيز (٦) مولاري وأكمل الحجم بالماء المقطر الى (١٠٠) مليلتر.
- ٢٠- أيون الزرنيخ(III): أذيب (٠.٢٦٤٠) غرام من أوكسيدهُ بإضافة (٠.٢) مولاري من هيدروكسيد الصوديوم ثم حمض المحلول بإضافة (٢) مليلتر من حامض الهيدروكلوريك بتركيز (٦) مولاري وأكمل الحجم بالماء المقطر الى (١٠٠) مليلتر.
- ٢١- أيون الفنادات (VO_3^-): أذيب (٠.٢٢٩٧) غرام من ميتافنادات الأمونيوم بإضافة (٠.٢) مولاري من هيدروكسيد الصوديوم ثم حمض المحلول. بحامض الكبريتك (٦) مولاري وأكمل الحجم بالماء المقطر الى (١٠٠) مليلتر.

٢٢- أيون التيتانيوم (IV): أذيب (٠.١٦٦٨) غرام من ثنائي اوكسيد التيتانيوم باضافة (١) مليلتر من حامض النتريك المركز وأكمل الحجم بالماء المقطر الى (١٠٠) مليلتر.

٢٣- أيون التنكستات (WO_4^{2-}): أذيب (٠.١٧٩٨) غرام من تنكستات الصوديوم بالماء المقطر وأكمل الحجم الى (١٠٠) مليلتر.

ثانياً: تحضير محاليل قياسية بتركيز (١٠٠) جزء بالمليون من أيون كل فلز.

تم نقل (٥) مليلتر من كل محلول قياسي محضر، كما في الفقرة (أولاً) بواسطة الماصة الى قناني حجمية سعة (٥٠) مليلتر وأكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة.

د- تحضير المحاليل المنظمة Preparation of buffer solution

١- محلول ذو $pH = ٢.٠$: حضر بإذابة (٩.٥٢٦١) غرام من فوسفات البوتاسيوم الهيدروجينية (KH_2PO_4) في (١) لتر من الماء المقطر وإضافة (٧) مليلتر من حامض الفوسفوريك المركز قبل إكمال الحجم، ليكون تركيز الملح (٠.٠٧) مولاري وتركيز الحامض (٠.١) مولاري.

٢- محلول ذو $pH = ٩.٠$: حضر بإذابة (٩.٦٣٤٠) غرام من كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) في (١) لتر من الماء المقطر وإضافة (٦.٦) مليلتر من محلول الأمونيا المركزة قبل إكمال الحجم، ليكون تركيز الملح (٠.١٨) مولاري وتركيز القاعدة (٠.١) مولاري.

٢-٦ دراسات تمهيدية وأطياف الإمتصاص:

أ- دراسة إمتصاصية الكاشف:

أخذت مجموعة محاليل الكاشف المحضرة في الفقرة (٢-٥-ج)، ثم أجري مسح طيفي لهذه المحاليل في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية مقابل المذيب نفسه في خلية المرجع باستعمال مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ثنائي الشعاع؛ وباستعمال خلايا مصنوعة من الكوارتز ذات مرر ضوئي (سمك) ١ سم.

ب- دراسة تأثير الأس الهيدروجيني على محلول الكاشف

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر؛ وأضيف في كل منها (٥) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢) ثم أضيف على التوالي حجوم مختلفة من محاليل (٠.١) مولاري من حامض الهيدروكلوريك و (٠.١) مولاري من هيدروكسيد الصوديوم؛ ثم أكمل الحجم الى حد العلامة. بعد أن تم الحصول على مدى واسع من pH من ٢.٥ الى ٨.٥؛ أجري مسح لهذه المحاليل في المنطقة من (٢٠٠-١٠٠٠) نانومتر.

٢-٧ الإختبارات الأولية لتفاعل الكاشف ($٦-NO_2BTAR$) مع عدد من الايونات الفلزية المختلفة

أخذت مجموعة من انابيب الإختبار ووضع في كل منها (١) مليلتر من محاليل الايونات المختلفة بتركيز (١٠٠) جزء بالمليون، ثم أضيف اليها محلول الكاشف رقم (٢) قطرة فقطرة مع الرج الى أن

يصبح حجم الكاشف (٣) مليلتر مع ملاحظة ظهور لون جديد؛ أو تكون راسب أثناء عملية الإضافة، وبعدها سُخِن المزيج الى درجة (٧٠)م في حمام مائي لمدة عشر دقائق. بعد ذلك قُسم المزيج الى قسمين، وأضيف لأحدهما حجم معين من محلول (٠.١) مولاري هيدروكسيد الصوديوم، بينما أضيف للآخر حجم معين من (٠.١) مولاري من حامض الهيدروكلوريك وذلك لمعرفة تأثير الدالة الحامضية على التفاعل وتسجيل النتائج المستحصلة.

٨-٢ دراسة طيفية للكاشف (٦-NO₂BTAR) مع أيون الكروم (VI) والمولبيدينيوم (VI)

بعد أن تم تحديد الأيونات الفلزية التي تتفاعل مع هذا الكاشف كما في الفقرة (٧-٢) ثم أخذ إثنان من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر، ووضع في أحدهما (١) مليلتر من محلول (١٠٠) جزء بالمليون كروم (VI) وفي الأخرى (١) مليلتر من محلول (١٠٠) جزء بالمليون مولبيدينيوم (VI)، وأضيف لكل منها (٣) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢) واكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة. وبعدها تم إجراء مسح طيفي لهذه المحاليل في المنطقة (٢٠٠-١٠٠٠) نانومتر مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها في خلية المرجع. كذلك تم إجراء مسح طيفي ضمن المدى نفسه من الأطوال الموجية لمحاليل الأيونات والكاشف كلا على إنفراد مقابل محاليل المرجع لكل منها {الأشكال (٣-٤) و (٣-١٢) في الفصل الثالث}.

٩-٢ تحديد الظروف الفضلى

لقد تبين من الفقرة السابقة إن قمم الإمتصاص الأعظم (λ_{max}) هي (٤٦٠ و ٣٨٤) نانومتر الى كل من معقد الكروم و المولبيدينيوم مع الكاشف على التوالي. وبعدها استكملت التجارب الآتية لتحديد الظروف الفضلى لكل معقد وكما يلي:-

١-٩-٢ حجم الكاشف المضاف:

أأخذت مجموعة من قناني حجمية سعة (١٠) مليلتر وأضيفت الى كل منها (١) مليلتر من (٣٠) جزء بالمليون من محلول أيون الكروم (VI) ثم أضيف إليها على التوالي حجوم مختلفة من محلول الكاشف رقم (٢) تراوحت من (٠.٥ الى ٤.٠) مليلتر ثم أكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وسُجِل الإمتصاص عند الطول الموجي للإمتصاص الأعظم (٤٦٠) نانومتر ولكل محلول مقابل محلول الكاشف كمرجع ولكل المحاليل المقاسة.

ب- أعيدت طريقة العمل نفسها المتبعة في الخطوة (أ) أعلاه لتحديد حجم الكاشف اللازم لاتمام التفاعل مع أيون المولبيدينيوم (VI) عند الطول الموجي للإمتصاص الأعظم (٣٨٤) نانومتر.

٢-٩-٢ إستقرارية المعقدات المتكونة مع الزمن:-

أخذت مجموعتان من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع في المجموعة الأولى (١) مليلتر من تركيز (٤٠) جزء بالمليون من محلول أيون الكروم (VI) وفي الثانية (١) مليلتر من تركيز (٢٠) جزء بالمليون من محلول أيون المولبيدينيوم (VI). ثم أضيف إليها الحجوم الفضلى من الكاشف وأكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر ثم قيست الإمتصاصية لهذه المحاليل عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع وبفترات زمنية تراوحت من خمس دقائق الى ٢٤ ساعة.

٢-٩-٣ تأثير درجة الحرارة:-

أخذت مجموعتان من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر، ووضع في المجموعة الأولى (١) مليلتر من تركيز (٤٠) جزء بالمليون من محلول أيون الكروم (VI) وفي الثانية (١) مليلتر من تركيز (٣٥) جزء بالمليون من محلول أيون الموليبيدنيوم (VI). ثم أضيف إليها الحجوم الفضلى من الكاشف وأكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر.

بعدها وضعت في حمام مائي تراوحت فيه درجات الحرارة من (٢٠-٨٠)°م لمدة عشر دقائق، وقيس الإمتصاص عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها في خلية المرجع.

٢-٩-٤ تأثير الدالة الحامضية:

أ-دراسة تأثير الدالة الحامضية على معقد الكروم

أخذت مجموعتان من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر، ووضع في كل منها (١) مليلتر من تركيز (٥٠) جزء بالمليون من محلول أيون الكروم (VI) ثم أضيف الى كل منها الحجم الأفضل من الكاشف؛ بعدها أضيف الى المجموعة الأولى حجوم مختلفة من محلول (٠.١) مولاري من حامض الهيدروكلوريك وفي المجموعة الأخرى أضيف حجوم مختلفة من محلول (٠.١) مولاري من هيدروكسيد الصوديوم وبهذا تم الحصول على مدى من الدالة الحامضية يتراوح ما بين (٢-٩) تقريباً، وأكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة؛ بعدها قيست الإمتصاصية عند (λ_{max}) للمعقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها لكل محلول في خلية المرجع.

ب - دراسة تأثير الدالة الحامضية على معقد الموليبيدنيوم

التجربة (أ) في أعلاه أعيدت مع معقد الموليبيدنيوم باستعمال تركيز مقداره (٦٠) جزء بالمليون من محلول أيون الموليبيدنيوم (VI) وسجل الإمتصاص عند (λ_{max}) للمعقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع.

٢-١٠ Construction of calibration curve

٢-١٠ بناء منحنيات المعايرة

١-١٠ منحنى معايرة معقد الكروم

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر وأضيف إليها (١) مليلتر من تراكيز مختلفة تراوحت ما بين (٠.٥-٤٠) جزء بالمليون من محلول أيون الكروم (VI) ثم أضيف إليها (٣) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢) مع إتباع الظروف الفضلى الأخرى المثبتة ثم أكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة، وقيس الإمتصاص عند (٤٦٠) نانومتر.

٢-١٠-٢ منحنى معايرة معقد الموليبيدنيوم

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر وأضيف إليها (١) مليلتر من تراكيز مختلفة تراوحت ما بين (٠.٤-٥٠) جزء بالمليون من محلول أيون الموليبيدنيوم (VI) وأضيف إليها (٢)

مليتر من محلول الكاشف رقم (٢) مع إتباع الظروف الفضلى الأخرى بالماء المقطر وقيس الإمتصاص عند (٣٨٤) نانومتر.

١١-٢ دراسة طبيعة المعقدات الذائبة

من خلال هذه الدراسة، تم إيجاد نسبة الأيون الفلزي الى العضيدة للمعقدات المتكونة في المحلول وباستعمال طريقتي التغيرات المستمرة والنسبة المولية.

١-١١-٢ طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) (١١٨)

Continous variations (Job's) method

أخذت مجموعتان من القناني الحجمية سعة (١٠) مليتر إذ أستخدمت حجوم مختلفة تراوحت ما بين (٠.٥ الى ٤.٥) مليتر من تركيز (١٠×١^{-٤}) مولاري من محلول إيون الكروم (VI) في المجموعة الأولى ومن محلول إيون الموليبيديوم (VI) وبالتركيز نفسه في المجموعة الثانية. ثم أضيف إليها حجوم تراوحت ما بين (٠.٥ الى ٤.٥) مليتر من الكاشف رقم (٢)؛ إذ يصبح الحجم متساوي في جميع القناني مع الاختلاف بنسب الإضافات مع إتباع الظروف الفضلى لكل معقد، ثم أكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة وسُجل الإمتصاص عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل محاليل الكاشف المحضرة بالطريقة نفسها كمحلول مرجع.

Mole ratio method

٢-١١-٢ طريقة النسب المولية (١٢٢)

أخذت مجموعتان من القناني الحجمية سعة (١٠) مليتر ووضع في كل مجموعة (٢.٥) مليتر من تركيز (١٠×١^{-٤}) مولاري من محاليل ايونات الكروم (VI) و الموليبيديوم (VI) ثم اضيفت إليها حجوم مختلفة من الكاشف ذي التركيز (١٠×١^{-٤}) مولاري تراوحت ما بين (٠.٥ الى ٧) مليتر؛ ثم أتبع الظروف الفضلى المثبتة لكل معقد و اكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة و قيس الامتصاص لكل مجموعة عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل محاليل الكاشف المحضرة بالطريقة نفسها كمحلول مرجع.

١٢-٢ تجارب عملية لحساب درجة التفكك وثابت الإستقرارية للمعقدات المتكونة

أ- معقد الكروم:

أخذت قنينة حجمية سعة (١٠) مليتر ووضع فيها (١) مليتر من تركيز (١٠×١^{-٤}) مولاري من محلول أيون الكروم (VI) وأضيف (١) مليتر من محلول الكاشف رقم (٢)؛ ثم أتبع الظروف الفضلى الأخرى وقيس الإمتصاص عند (٤٦٠) نانومتر للمعقد مقابل التركيز نفسه من الكاشف المحضر بالطريقة نفسها في خلية المرجح، وعندها تم الحصول على قيمة الإمتصاص للمعقد وهو في حالة تفكك جزئي E_s .

ثم أعيدت التجربة نفسها أعلاه ولكن بتغير حجم الكاشف إذ أخذ (٢) مليتر منه بدلاً من (١) مليتر وقيس الإمتصاص عند (٤٦٠) نانومتر المعقد، للحصول على قيمة الإمتصاص العائدة للمعقد وهو بحالة غير متفككة E_m .

بعدها يتم إحساب درجة التفكك، وثابت الإستقرارية للمعقد (حسب المعادلات (١-١) و(١-٢) و(١-٣)).

ب-معقد الموليبيديوم:

تتبع تماماً نفس الخطوات في معقد الكروم أعلاه، لغرض الحصول على قيمتي E_m و E_s واحساب كل من درجة التفكك وثابت الإستقرارية لمعقد الموليبيديوم.

٢-١٣ تعيين شحنة المعقد (١٢٣)

تم تعيين شحنة المعقد بطريقة كروموتوغرافيا التبادل الأيوني باستعمال مبادل سالب نوع (Dowex -1) وآخر موجب نوع Amberlite resin IR -120(Na) إذ تم إجراء عملية الإنتفاخ للمبادل بوضعه في الماء المقطر لمدة (٢٤) ساعة مع إتباع بقية العوامل الأخرى لتحضير المبادل. ثم أخذت سحاحتان مدرجتان سعة (٢٥) مليلتر، ووضع في أسفل السحاحة صوف زجاجي، بعدها تملأ السحاحة بالمبادل مع الأخذ بنظر الاعتبار عدم ترك مسافات بين حبيبات المبادل وإن يغطي السطح العلوي للمبادل بالماء المقطر اللاأيوني بمسافة (٢) سم. بعدها أخذت قنيتان حجميتان سعة (٢٥) مليلتر ووضع في كل منهما (٢.٥) مليلتر من محلول أيون الكروم بتركيز (٨٠) جزء بالمليون، ثم أضيف لهما (٧.٥) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢)، وبعدها أكمل الحجم بالماء المقطر اللاأيوني لغاية العلامة، ثم سكب إحداهما في السحاحة التي تحتوي مبادلاً "أيونيا" موجباً وعلى أربع دفعات في كل دفعة (٥) مليلتر والأخرى في السحاحة التي تحتوي مبادلاً "أيونيا" موجباً وعلى أربع دفعات في كل دفعة (٥) مليلتر والأخرى (١٠) مليلتر، ثم قيس الإمتصاص عند (٤٦٠) نانومتر لمعقد الكروم.

ب-معقد الموليبدنيوم:

أعيدت طريقة العمل نفسها في أعلاه لمعقد الموليبدنيوم ولكن بإضافة (٥) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢) وتقاس الإمتصاصية عند (٣٨٤) نانومتر للمعقد.

Precision

٢-١٤ الدقة

عينت دقة الطريقة التحليلية بإيجاد الإنحراف القياسي (S.D) والإنحراف القياسي النسبي المئوي (% R.S.D) لسبعة محاليل بالتركيز نفسه من كل أيون فلزي مع تثبيت الظروف الفضلى الخاصة بكل أيون، بعدها يتم قياس الإمتصاص عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل محلول المرجع المحضر تحت الظروف نفسها.

Accuracy

٢-١٥ الضبط

عُن ضبط الطريقة المتبعة لتقدير هذه الأيونات الفلزية مع الكاشف (٦-NO₂BTAR) بتطبيق الظروف الفضلى لمنحنيات المعايرة التي تم الحصول عليها من التجارب السابقة فقد تم احتساب الخطأ النسبي المئوي ($E_{rel}\%$) من العلاقة

$$E_{rel}\% = \frac{d}{\mu} \times 100 \quad \dots\dots(٢-١)$$

إذ أن:-

d = الفرق بين القراءة التحليلية و الحقيقية.

μ = القيمة الحقيقية.

كذلك تم إحتساب النسبة المئوية للإستيعادية ($R_e\%$) من العلاقة:

$$Re\% = 100 \pm E_{rel}\% \quad \dots\dots(٢-٢)$$

٢-١٦ دراسة تأثير المذيب

٢-١٦-١ تأثير المذيب على معقد الكروم (VI)

أ- تم دراسة تأثير المذيب على معقد الكروم (VI) مع الكاشف (٦-NO₂ BTAR) باستعمال ثلاثة مذيبات عضوية هي (الكوروفورم، و رابع كلوريد الكربون، والبنزين)؛ إذ أخذت ثلاث قناني حجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع في كل منها (١) مليلتر من محلول أيون الكروم (VI) بتركيز (٥) جزء بالمليون ثم أضيف (٣) مليلتر من الكاشف بتركيز (10×10^{-4}) مولاري، ثم خففت المحاليل بالماء المقطر إلى حد العلامة. بعد ذلك نقل كل محلول إلى قمع فصل سعة (٥٠) مليلتر وأضيف إلى قمع الفصل الأول (١٠) مليلتر من الكوروفورم وإلى الثانية (١٠) مليلتر من رابع كلوريد الكربون

وإلى الثالث (١٠) مليلتر من البنزين. ثم مزجت المحاليل جيداً وفصلت الطبقة العضوية عن المائية لكل قمع فصل.

ثم أخذت ثلاث قناني حجمية أخرى سعة (١٠) مليلتر ووضع في كل منها (٣) مليلتر من الكاشف أعلاه بتركيز (١٠×١^{-٤}) مولاري ثم خففت المحاليل بالماء المقطر إلى حد العلامة، بعد ذلك نقل كل محلول إلى قمع فصل سعة (٥٠) مليلتر وأضيف إلى قمع الفصل الأول (١٠) مليلتر من الكلوروفوم والثاني (١٠) مليلتر من رابع كلوريد الكربون والثالث (١٠) مليلتر من البنزين. ثم مزجت المحاليل جيداً وفصلت الطبقة العضوية عن المائية لكل قمع فصل.

ب- منحنى المعايرة لمعقد الكروم في الكلوروفورم

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر وأضيف إلى كل منها (١) مليلتر من محلول أيون الكروم (VI) بمدى من التراكيز يتراوح ما بين (٠.٥ إلى ٢٥) جزء بالمليون وأضيف إلى كل منها (٣) مليلتر من الكاشف بتركيز (١٠×١^{-٤}) مولاري، ثم خففت المحاليل بالماء المقطر إلى حد العلامة، ثم نقل كل محلول من المحاليل أعلاه إلى قمع فصل (٥٠) مليلتر، ومزج كل محلول مع (١٠) مليلتر من الكلوروفورم وقيست الإمتصاصية للطور العضوي عند الطول الموجي (٤٦٠) نانومتر مقابل نفس الحجم من الكاشف المستخلص من الطبقة العضوية.

٢-١٦-٢ تأثير المذيب على معقد الموليبدنيوم (VI)

أ- أعيدت طريقة العمل نفسها في أعلاه لمعقد الموليبدنيوم ولكن بإضافة (٢) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢) وتقاس الإمتصاصية عند (٣٨٤) نانومتر.
ب- أعيدت طريقة العمل نفسها في أعلاه لمعقد الموليبدنيوم ولكن بإضافة (٢) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢) وتقاس الإمتصاصية عند (٣٨٤) نانومتر، ومدى تركيز يتراوح ما بين (٠.٤ إلى ٤٠) جزء بالمليون من محلول أيون الموليبدنيوم (VI).

Masking

١٧-٢ الحجب (١٢٤، ١٢٥)

١٧-٢-١ حجب الأيونات التي يمكن أن تتداخل مع أيون الكروم (VI)

أ- أخذت قنينة حجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (١٠) جزء بالمليون من محلول أيون الكروم وأضيف إليها (٣) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢)، وأتبع الظروف الفضلى لتكون معقد الكروم وأكمل الحجم إلى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الإمتصاص عند (٤٦٠) نانومتر مقابل محلول الكاشف في خلية المرجع.

ب- بعد ذلك، أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (١٠) جزء بالمليون من محلول أيون الكروم، ثم أضيف (٢) مليلتر من (٠.٠١) مولاري من عوامل الحجب المختلفة عند pH = ٧.٢، والعوامل هي: حامض التارتاريك، وحامض الأوكزاليك، وحامض الستريك، وحامض الأسكوربيك، وحامض ٥- سلفوساسليك، و ١،١٠ - فينا نثرولين وفلوريد الصوديوم كلاً على إنفراد بعدها تم إضافة (٣) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢) ثم تنظيم قيمة الدالة الحامضية إلى ٧.٢ تقريباً، وأتبع الظروف الفضلى لتكون معقد الكروم وأكمل الحجم إلى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الإمتصاص عند (٤٦٠) نانومتر مقابل محلول المرجع، كما موضح بالجدول (٣-٤) الذي يبين تأثير عوامل الحجب المختلفة على إمتصاصية معقد الكروم.

ج- تم تكوين مزيجين، فالمزيج رقم (١) يتكون من (٠.٠١) مولاري عند pH = ٧.٢ من حامض الإسكوربيك وحامض ٥- سلفوساسليك.

أما المزيج رقم (٢) فيتكون من (٠.٠١) مولاري عند pH = ٧.٢ من فلوريد الصوديوم وحامض الترتريك والأوكزاليك.

ثم أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (١٠) جزء بالمليون من محلول أيون الكروم؛ ثم أضيف إليها حجوم مختلفة من أحد المزيجين مع تثبيت حجم المزيج الآخر، كما مبين ذلك في الجدول (٣-٥).
إذ إن الغرض من الدراسة أعلاه هو لتحديد مدى تأثير عوامل الحجب على الإمتصاصية قيد الدراسة.

د- أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر وأضيف إليها (١) مليلتر من محلول أيون الكروم بتركيز (١٠) جزء بالمليون تبعها إضافة (١) مليلتر من محاليل الأيونات المتداخلة (MoO_4^{2-} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ag^{1+}) ورفعت قيمة الدالة الحامضية إلى ٧.٢ تقريباً، ثم أضيف (٣) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢) وأتبعته الظروف الفضلى لتكوين معقد الكروم، وأكمل الحجم إلى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الإمتصاص عند (٤٦٠) نانومتر مقابل محلول المرجع.

ذ- أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر وأضيف إليها (١) مليلتر من محلول أيون الكروم بتركيز (١٠) جزء بالمليون تبعها إضافة (١) مليلتر من محاليل الأيونات المتداخلة المذكورة أعلاه. ثم أضيف (٣) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢) وأتبعته الظروف الفضلى لتكوين معقد الكروم وأكمل الحجم إلى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الإمتصاص عند (٤٦٠) نانومتر مقابل محلول المرجع.

٢-١٧-٢ حجب الأيونات التي يمكن أن تتداخل مع أيون الموليبدنيوم (VI)

أ-أخذت قنينة حجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (٢٥) جزء بالمليون من محلول أيون الموليبدنيوم (VI) وأضيف إليها (٢) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢) وأتبعته الظروف الفضلى لتكوين معقد الموليبدنيوم وأكمل الحجم إلى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الإمتصاص عند (٣٨٤) نانومتر مقابل محلول الكاشف في خلية المرجع.

ب-أخذت قنينة حجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (٢٥) جزء بالمليون من محلول أيون الموليبدنيوم (VI) وأضيف إليها (٢) مليلتر من (٠.٠١) مولاري من عوامل حجب مختلفة عند $\text{pH} = ٣.٢$ ، و العوامل هي: حامض التارتريك، وحامض الأوكزاليك، وحامض الستريك، وحامض الأسكوربيك، وحامض ٥- سلفوسلسليك، و ١٠، ١- فينانثرولين وفلوريد الصوديوم كلا على إنفراد، بعدها تم إضافة (٢) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢) ثم تنظيم قيمة الدالة الحامضية إلى ٣.٢ تقريباً؛ وأتبعته الظروف الفضلى لتكوين معقد الموليبدنيوم وأكمل الحجم إلى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الإمتصاص عند (٣٨٤) نانومتر مقابل محلول المرجع. كما موضح في الجدول (٣-٨) الذي يبين تأثير عوامل الحجب المختلفة على إمتصاصية معقد الموليبدنيوم.

ج-تكوين مزيج رقم (١) من (٠.٠١) مولاري عند $\text{pH} = ٣.٢$ من حامض الأسكوربيك وحامض ٥- سلفوسلسليك.

مزيج رقم (٢) من (٠.٠١) مولاري عند $\text{pH} = ٣.٢$ من حامض الترتريك، وحامض الأوكزاليك وحامض الستريك.

ثم أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (٢٥) جزء بالمليون من أيون الموليبدنيوم؛ ثم أضيف إليها حجوم مختلفة من أحد المزيجين مع تثبيت حجم المزيج الآخر، كما مبين ذلك في الجدول (٣-٩).

د- أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر وأضيف إليها (١) مليلتر من محلول أيون الموليبيدينيوم بتركيز (٢٥) جزء بالمليون تبعها إضافة (١) مليلتر من محاليل الأيونات المتداخلة وهي $(CrO_4^{2-}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ag^{1+})$ مع تنظيم قيمة الدالة الحامضية الى ٣.٢ تقريباً، ثم أضيف (٢) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢) واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد الموليبيدينيوم، وأكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الإمتصاص عند (٣٨٤) نانومتر مقابل محلول المرجع.

ذ- أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر وأضيف إليها (١) مليلتر من محلول أيون الموليبيدينيوم بتركيز (٢٥) جزء بالمليون تبعها إضافة (١) مليلتر من محاليل الأيونات المتداخلة المذكورة سابقاً. ثم أضيف (٢) مليلتر من مزيج رقم (١) و (٢) ثم نظمت قيمة الدالة الحامضية الى ٣.٢ تقريباً ثم أضيف (٢) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢) واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد الموليبيدينيوم وأكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الإمتصاص عند (٣٨٤) نانومتر مقابل محلول المرجع.

٢-١٨ ترسيب المعقدات المتكونة

٢-١٨-١ ترسيب معقد الكروم

أخذ دورق حجمي سعة (٢٥٠) مليلتر ووضع فيه (٥٠) من تركيز (١٠٠٠) جزء بالمليون من محلول أيون الكروم (VI)، وأضيف (١٠٠) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٤) قطرة فقطرة مع الرج المستمر، ثم أضيف اليه المحلول المنظم ذو $pH = 9.0$ لوحظ حدوث ترسيب للمعقد إذ كانت قيمة الدالة الحامضية للمحلول قبل بداية الترسيب بحدود ٧.٥.

٢-١٨-٢ ترسيب معقد الموليبيدينيوم

أخذ دورق حجمي سعة (٢٥٠) مليلتر ووضع فيه (٥٠) من تركيز (١٠٠٠) جزء بالمليون من محلول أيون الموليبيدينيوم (VI)، وأضيف (٢٥) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٤) قطرة فقطرة مع الرج المستمر، ثم أضيف اليه المحلول المنظم ذو $pH = 2.0$ لوحظ حدوث ترسيب للمعقد إذ كانت قيمة الدالة الحامضية للمحلول قبل بداية الترسيب بحدود (٤.٠).

٢-١٩ دراسة ذوبانية الرواسب

بعد أن تمت تنقية راسبي المعقدين باستعمال مزيج (١:١) ح/ح من كحول الإيثانول الى الماء المقطر، ثم إجراء دراسة لمعرفة ذوبانية هذين الرواسبين المحضرين في بعض المذيبات القطبية وغير القطبية وهي: الكلوروفوم، ورابع كلوريد الكربون، والأيثانول، والميثانول، ٢، ١-ثنائي كلورو إيثان، والبنزين، والأسيتون، وثنائي مثيل سلفوكسايد، والأسيتوفينون، والنايتروبنزين، والدايوكسان، والفورمالديهيد والماء وذلك بأخذ (٠.٣) لغرام من الراسب في بيكر سعة (٢٥) مليلتر وإضافة (١٠) مليلتر من المذيب في كل مرة.

٢-٢٠ قياس التوصيلية المولارية للمعقدات

تم تحضير محلول لكل معقد صلب بتركيز (1×10^{-3}) مولاري في مذبيبي الأسيتون والميثانول. إذ أخذ بيكر سعة (١٠٠) مليلتر ووضع فيه (٠.٠٣٤١) غرام من راسب معقد الكروم وإذيب بإضافة (٥٠) مليلتر من الأسيتون، بعدها قيست توصيلية المحلول بجهاز التوصيلية. وأعيدت طريقة العمل نفسها أعلاه لمعقد الموليبيدينيوم، بأخذ (٠.٠٢٠٥) غرام من راسب معقد الموليبيدينيوم.

٢-٢١ أطيف الأشعة تحت الحمراء لراسبي المعقدين

سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء لرواسب المعقدات باستعمال جهاز الأشعة تحت الحمراء بواسطة قرص ملح بروميد البوتاسيوم. كما تم أيضا إجراء تحليل العناصر الدقيق (C.H.N) لها.

٢-٢-٢ التطبيقات

تم إجراء تطبيق للطريقة التحليلية المتبعة في البحث بأخذ عينة من راسب (طين) شط الحلة لتقدير أيون الكروم (VI) فيه باتباع طريقة العمل الآتية:^(١٢٦)
جففت عينة الراسب بدرجة حرارة (١٠٥)°م لمدة ٤٨ ساعة بعد إزالة الأجزاء الصلبة منها، ومن ثم طحنت بهاون خزفي بعدها أخذ (١) غرام من العينة الجافة في بيكر سعة (١٠٠) مليلتر وأضيف إليه (٢٠) مليلتر من حامض النتريك المركز وسخن المزيج الى أن يذوب جزء كبير من الراسب، ثم ترك البيكر ليبرد وأضيف بعدها قليلا من الماء المقطر اللاأيوني (Deionized water) ومن ثم رشح المحلول بواسطة ورق ترشيح نوع (١-Whtaman) وبعدها أكمل محلول الراشح الى (٥٠) مليلتر وبذلك يكون جاهز للتحليل.

أخذ (١) مليلتر من محلول الراشح المحضر في أعلاه وأضيف (١.٥) مليلتر من مزيج رقم (١) و(٢) ضمن الفقرة (٢-١٧-١-ج) كعامل حجب، بعدها أضيف (٣) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢) وأكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر، ثم قيس الإمتصاص عند الطول الموجي (٤٦٠) نانومتر مقابل محلول المرجع.

بعد ذلك تم تقدير أيون الكروم (VI) في المحلول الكاشف باستعمال مطيافية الإمتصاص الذري اللهي.

Referances

1. M. S. Masoud, G. B. Mohamed, Y. H. Abdul- Razek, A. E. Ali and F.N.Khairy, **J. Kore. Chem. Soc.**, 46, 2(2002).
2. L.S.G.Teixeira,A.C.S.Costa,S.L.C.Fereiras,M.L.Freitas, and M.S. Carvalho, **J. Barz. Soc.**, 10, 6(1999).
3. R. Q. Brewster, **Organic Chemistry**, 2nd Edition, Prentice-Hall, Inc. P. 1086 (1903).
4. C. Parkanyi and D. S. Shmidt, **J. Hetro. Chem.**, 37, 220(2002).
5. T. A. Geissman, **Principles of Organic Chemistrys**, 4th Edition, San Fracisco, P. 730 (1977).
6. M. Ishibashi, T. Fujinaga and K. Izutsu, **J. Elect. Anal. Chem.**, 1, 26(1909).
7. R. G. Anderson and G. Nickless, **Analyst**, 93, 13 (1968).
8. S. L. C . Ferreira and S. Jesus , **J. Barz . Chem. Soc.**, 7, 109 (1996).
9. S. L. C. Ferreira , A. C. S Costa and D. S. Jesus , **Talanta** , 43, 1649 (1996).
10. A. S. C. Costa , H .Vaggle , L. S. G. Teixeira , and S. L. C. Ferreira , **Micro Chimica Acta**, 130, 41 (1998).
11. S. L. C. Ferreira, A. C. S. Costa and D. S. Jesus Fresnius, **J. Anal. Chem.**, 307, 1174 (1997).
12. S. L. C. Ferreira, M. G. M. Andrade, And I. P. Lobo, A. C. S. Costa, **Anal. Lett.**, 24, 9 (1991).

١٣. S. L. C. Ferreira, A. C. S. Costa and H. A. S. Andrade, **Micro Chimica Journal**, ٤٤, ٦٣ (١٩٩١).
١٤. M. S. Goulart, H. A. S. Andrade, and S. L. C. Ferreira, **Quimica Nova**, ١٤, ٤٨ (١٩٩١).
١٥. S. L. C. Ferreira, A. C. S. Andrade, **Micro Chimica Acta.**, ١١١, ١١٩ (١٩٩٣).
١٦. L. S. G. Teixeira, A. C. S. Costa and S. L. C. Ferreira, **Micro Chimica acta**, ١٢٩, ١٠٣, (١٩٩٨).
١٧. L. S. G. Teixeira, A. C. S. Costa and S. L. C. Ferreira, M. S. Carvalho, **J. Barz. Soc.**, ١٠, ٦ (١٩٩٩).
١٨. M. G. A. Korn, A. C. Ferreira, L. S. G. Teixeira, and A. C. S. Costa, **J. Borz. Chem. Soc.**, ١٠, ١ (١٩٩٩).
١٩. A. M. Jafer, **Coordination Chemistry**, University of Baghdad, P. ١٩٧ (١٩٨٥).
٢٠. M. N. Al- Zkoom, **The Chemistry of Transition Elements**, University of Basrah, P. ٢٨٦ (١٩٨٦).
٢١. G. W. Latimer, **Talanta Review**, ١٥, ١ (١٩٦٨).
٢٢. R. G. Anderson and Nickless, **Talanta**, ١٤, ١٢٢١ (١٩٦٧).
٢٣. Wajcik, M. J. Rostkowska, H. Szczepaniak and K. Person, **Spectro chemia Acta**, ٤, ٤٩٩ (١٩٨٩).
٢٤. Real, J. A. Munno, G. P. Chiappetta and J. C. blondin, **G. Angew. Chem. Int**, ١١, ١١٨٤ (١٩٩٤).
٢٥. A. Corsini, I. M. Yih; Fernando and H. Freiser, **Anal Chem.**, ٣٤, ١٠٩٠ (١٩٦٢).
٢٦. A. G. Kuhait, **M.SC. Thesis**, University of Baghdad (١٩٨٤).

۲۷. R. Q. Brewster and F. B. Dains, **J. Am. Chem. Soc.**, ۵۸, ۱۳۶۴, (۱۹۳۶).
۲۸. R. M. Acheson, **An Introduction to the Chem. of Heterocyclic Compounds**, ۳rd Edition, John Wiley and Sons, P. ۴۵۱ (۱۹۸۶).
۲۹. H. R. Hovind, **Analyst**, ۱۰۰, ۱۱۹۶ (۱۹۷۶).
۳۰. A. H. A. Abraham, W. R. Z. Naturforsch, and C. Biosci, ۴۸, ۵۲ (۱۹۹۳).
۳۱. H. Wada, T. Ishizuki and G. Nakagawa, **Anal.Chim.Acta**, ۱۳۵, ۳۳۳ (۱۹۸۲).
۳۲. H. Wada, T. Ishizuki, K. Kodama, **Mickrochim Acta**, ۱۱, ۱۳۹ (۱۹۸۳).
۳۳. Wang, Tang and Zhang, **Talanta**, ۴۸, ۱ (۱۹۹۹).
۳۴. Z. Markzenco, **Spectrophotometric Determation of elements**, New York (۱۹۷۸).
۳۵. M. Langova-Hnilickova and L. Sommer, **Talanta**, ۱۶, ۶۸۱ (۱۹۶۹).
۳۶. S. Omwaldoski and M. Jarosz, **Chem. Anal.**, ۴۲, ۷۳۹ (۱۹۹۷).
۳۷. N. A. H. Al-Kashapic, **ph. D. Thesis**, University of Bagdad(۲۰۰۱).
۳۸. E. Makrlik and P. Vanura, **J. Serb. Chem. Soc.**, ۶۵, ۸ (۲۰۰۰).
۳۹. M. Korn, A. F. Santos, L. S. G. Teixeira, S. L. C. Ferreira, A. C. S. Costa, and J. B. Andrade, **Application Noto.**, ۱۴۸ (۱۹۹۹).
۴۰. Y. Sumi, M. T. Itoh, M. Yoshida, and Y. Akama, **Histochem Cell Biol.**, ۱۱۲, ۱۷۹ (۱۹۹۹).
۴۱. A. Bhalota and B. K. Puri, **Mikrochimica Acta**, ۱۳۴, ۱۳۹ (۲۰۰۰).
۴۲. L. S. G. Teixeira, A. C. S. Costa, S. Garrigues, and M. Guardia, **J. Braz. Chem. Soc.**, ۱۳, ۱ (۲۰۰۲).

- εζ. L. S. G. Teixeira, A. C. S. Costa, J.C. R. Assis, S. L. C. Ferreira, and M. Korn, **Mikrochimica Acta**, 137, 29 (2001).
- εη. H. W. Gao, Y. C. Li, and Q. S. Ye, **Bull. Korean Chem. Soc.**, 22, 6 (2001).
- εθ. M. K. Beklemisher, T. A. Stoyan, and I. F. Dolmanova, **Fresenius's J. of Analytical Chem.**, 367, 17 (2000).
- ει. L. Wuping and L. Qiping, **Fresenius's J. of Analytical Chem.**, 300, 671 (1994).
- εκ. L. S. G. Teixeira, A. C. S. Costa, A. S. Queiroz, A. M. M. A. Bomfim, and S. L. C. Ferrira, **Mikrochimica Acta**, 129, 103 (1998).
- ελ. A. Bhalota and B. K. Puri, **Anal. Sci.**, 16, 007 (2000).
- εμ. W. H. Nebergall, F. C. Schmidt, H. F. Holtzciaw, JR., J. C. Bailar, Jr and D.C. Heath, **Bcollige Chemistry**, Boston (1963).
- εν. See Ref. (34) P. 213.
- εξ. See Ref. (20) P. 368.
- ο0. F. A. Cotton and G. Wilkinson, **Basic Inorganic Chemistry**, John Wiely and Sons, Inc., (2000).
- ο1. See Ref. (49) P. 639.
- ο2. Parkes, **Mellor's Modern Inorganic Chemistry**, 804 (1901).
- ο3. J. O. Besenhard and R. Schollhorn, **Journal of the Electrochemical Society**, 124, 7 (1977).
- ο4. K. Ishiki, Y. Sohrin, H. Karatani, and E. Nakayama, **Anal. Chim. Acta**, 244, 00 (1989).
- ο5. Kolthoff, **Treatise on analytical Chemistry**, 273 (1963).
- ο6. R. E. Cranston and J. W. Marry, **Aal. Chim. Acta**, 99 (1978).
- ο7. W. E. Gan, L. Yang, Y. Z. He, R. H. Zeng, M. L. Cervera, M. Dela Guardia, **Talanta**, 01, 607 (2000).

٦٠. R.T. Echols, M. Christense, R. Krisko. J. H. Aldstadt, **Anal.Chem.**, ٧١, ٢٧٣٩ (١٩٩٩).
٦١. M. Gardner and S. Comber, **Analyst**, ١٢٧, ١٥٣ (٢٠٠٢).
٦٢. Arpadadyon and Krivan, **Fresenius Anal. Chem.**, ٣٢١, ٥٩٦ (١٩٨٥).
٦٣. Fan, **Jinshu**, ٦, ٢٧٩ (١٩٨٧). **Anal. Abstr.**, ٤, (١٩٨٧).
٦٤. R. Markiewicz, K. Hukalowicz, A. Witkowska, and M. Borawska, **Chem. Anal.**, ٤٧, ١٥٩ (٢٠٠٢).
٦٥. F. Jasim, **Chemical Analysis by Atomic Absorption Spectroscopy**, Part ٢, Alhekma House, Basrah, (١٩٨٩).
٦٦. C-BORFUH, H-IALIN and H. Tsai, **Journal of Food and Drug Anal.**, ١١, ١ (٢٠٠٣).
٦٧. Y. He, M. L. Cervera, A. Pastor, and M. M. dela Guardia, **Anal. Chimica Acta**, ٤٤٧ (٢٠٠١).
٦٨. C. Lin and X. Zhong, **Analyst**, ١١٢, ١٦٥٩ (١٩٨٧).
٦٩. Yu. A. Zolotov, **Macrocyclic Compound in Analytical Chemistry**, John Wiley and Sons, INC., New York .
٧٠. A. M. Al-Haideri, Iraq, **J. Sci.**, ٧, ٢ (١٩٩٦).
٧١. M. Noroozifar and M. K. Motlagh, **Anal. Sciences**, ١٩ (٢٠٠٣).
٧٢. M. R. Ganjali, F. Mizani, and M. S. Niasari, ***Anal. Sci.**, ١٩ (٢٠٠٣).
٧٣. S.S Borges, M. Korn, and J. L. F. C. Lima, **Analytical Sciences**, ١٨, ١٣٦١ (٢٠٠٢).
٧٤. A. S. Mohdi, **M.SC. Thesis**, university of Baghdad (١٩٩٤).
٧٥. A. A. Mohamed and M. F. El-Shahat, **Analytical Sciences**, ١٦, ١٥١ (٢٠٠٠).

٧٦. M. A. S. Pressman and J. H. Aldstadt, **Microchemical Journal**, ٧٤ (٢٠٠٣).
٧٧. Z. Zhirong and z. Lizhen, **Anal. Sci**, ٩, ٥٢٣ (١٩٩٣).
٧٨. H. D. Revanisddappa and T. N. K. Kumar, **Chem. Anal.**, ٤٧, ٣١١ (٢٠٠٢).
٧٩. R. H. M. Ali, and A. Al-Salihy, **M. SC. Thesis**, university of Baghdad (١٩٩٠).]
٨٠. Cholve, **J. Ind. Chem. Soc.**, ٦١, ٤٦٥ (١٩٨٤), **Anal. Abstr.**, ١١ (١٩٨٥).
٨١. Uma, Rao, and Sastri, **Indin J. Chem. Soc.** ٢٤A, ٥٣٩ (١٩٨٥), **Anal. Abstr.**, ٤٨, ٦٦٥ (١٩٨٠).
٨٢. G. Fang and C. Miao, **Analyst**, ١١٠, ٦٥ (١٩٨٥).
٨٣. Burus, **Anal. Chim. Acta**, ١٩٨, ٢٩٣ (١٩٨٧), **Anal. Abstr.**, ٤ (١٩٨٨).
٨٤. Sun, Zhao, and Gao, **Fen Xi Shiyanshi**, ٧, ٩ (١٩٨٨), **Anal. Abstr.** ٥٠, ١٢٨٨ (١٩٨٨).
٨٥. See Ref. (٤٩) P. ٦٥٩.
٨٦. M. H. Chisholm, J. C. Huffman, I. P. Parken, and W. E. Streib, **Polyhedron**, ٩, ٥٢ (١٩٩٠).
٨٧. See Ref. (٢٠) P. ٣٦١.
٨٨. D. T. Richens, **The Chemistry of aqous Ions**, John Wiley and Sons, (١٩٩٧).
٨٩. L. M. Siegel and K. J. Monty, **J. Nutr.**, ٧٤, ١٦٤ (١٩٨١).
٩٠. R. R. Eady, **Adv. Inorg. Chem.**, ٣٦ (١٩٩١).
٩١. M. T. Pope, **Molybdenum Oxygen Chemistry**, **Prog. Inorg. Chem.**, ٣٩ (١٩٩١).

92. Parkes, **Mellor's Inorganic Chemistry**, 8.4 (1951).
93. Molgilevskaya, O. Ya. Toksikol, **Redk Metal**, 26 (1963), **Chem. Abstr.** 60, 2247d (1964).
94. V. S. Spiridonova and S. V. Suroron, **Gig. Sanit**, 32, 79 (1967).
95. S. N. J. Burgmayer and E.I. Stiefel, **J. Chem. Edu.**, 62, 943 (1985).
96. V. K. Gupta, S. Chandra, D. K. Chauhan, and R. Mongle, **Sensors**, 2, 164 (2002).
97. I. C. S. Fargo, P. A. M. Farias, and A. K. Oharan, **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, 366, 3 (2000).
98. Y. Sun, J. Mierzwa, and C. Lan, **Talanta**, 52, 3 (2000).
99. N. F. M. Al-Mutawali, **M. SC. Thesis**, University of Babylon (2000).
100. T. Hirari, T. Hashimoto, I. Tsuboi, A. Hino, and I. Komosowa, **J. Chem. Engineering of Japan**, 28(1), 80 (1995).
101. J. Stary, **Anal. Chem. Acta.**, 28, 132 (1963).
102. P. Rudenko, K. K. Awad, V. I. Knznetsov, and L. S. Gudym, **Vestn, Mosk. U., Khim**, 20, 36 (1968).
103. A. M. Al-Haideri, S. R. Al- Murrb and A. M. J. Al- Nabi, **National Journal of Chemistry**, 2, 262 (2001).
104. M. Affan and F. Jasim, **M.SC. Thesis**, University of Baghdad (1985).
105. Mori, I. Fujita, Y. Komato, and Enaki, **Bunseki Kagaku**, 27, 0 (1978).
106. Kirkbright, G. F. T. S. West, and C. Wood ward, **Talanta**, 13, 1637 (1966).
107. S. Terashima, **Geastandards**, 21, 93, (1996).

١٠٨. K. Matsusaki, M. Nomi, M. Higo, and T. Sata, **Anal. Scie**, ١٥ (١٩٩٩).
١٠٩. Y. Sasaki, S. Tacashira, Y. Murakami, and M. Ichikawa, **Analytical Sciences**, ١٤, ٦٠٣ (١٩٩٨).
١١٠. A. Y. El- Sauced and M. M. H. Khalil, **Talanta**, ٤٣, ٥٨٣ (١٩٩٧).
١١١. M. B. Melwanki, J. Seetharamappa, and S. P. Masti, **Analytical Sciences**, ١٧, ١١٢١ (٢٠٠١).
١١٢. Williams, Holcomb, and Boltz, **Anal. Chim.**, ٤٧, ٢٠٢٥ (١٩٧٥).
١١٣. L. Fernandez, P. Bendito, and Valcaycel, **Analyst**, ١٠٣, ١٢١٠ (١٩٧٨).
١١٤. T. Rodinguez, **Analyst**, ١٠٧, ٤١ (١٩٨٢).
١١٥. El- Shat, Mostafa, and Monshi, **Microchem. J.**, ٣١, ٥٦ (١٩٨٥), **Anal. Abstr.**, ٤٧, ١١٢٢ (١٩٨٥).
١١٦. T. Gowda and N. M. Mode Gowda, **Analyst**, ١١٠, ٧٤٣ (١٩٨٥).
١١٧. B. Barrera, **Analyst**, ١١٢, ٤٧٧ (١٩٨٧).
١١٨. W. C. Vosburgh and G. R. Cooper, **J. Am. Chem. Soc.**, ٦٣, ٤٣٧ (١٩٤١).
١١٩. Hunter and Jones, **J. Chem. Soc.**, ٢٢٠٣ (١٩٣٠).
١٢٠. S. I. Gusev, M. V. Zhakina and I. A. Kozehevnikov, **Zh. Analit Khim.**, ٢٦, ٨٥٩ (١٩٧١).
١٢١. I. Vogel Arthur, **Macro and Semimicro Qualitaive Inorganic Analysis**, ٦٤ (١٩٥٣).
١٢٢. A. E. Harvey and D. L. Manning, **J. Am. Chem. Soc.**, ٧٢, ٤٤٨٨ (١٩٥٠).
١٢٣. Y. O. Mussa, **M.SC. Thesis**, University of Babylon (٢٠٠٠).
١٢٤. H. Shuker, **M.SC. Thesis**, Mosul University (١٩٩٢).
١٢٥. W. Ebd-Alazeez, **M. SC. Thesis**, Mosul University (١٩٩٠).

١٢٦. M. M. S. Al- Tae, F. S. Al-Zubidi, and H. T. Al-Saad, **Ph.D. Thesis**, Babylon university (١٩٩٩).
١٢٧. A. G. Catchpole, W. B. Foster, and R. S. Holden, **Spectrochimica Acta.**, ١٨, ١٣٥٣ (١٩٦٢).
١٢٨. D. A. Skoog and D. M. West, **Principles of Instrumental Analysis**, Saunder College, Tokyo (١٩٨٠).
١٢٩. E. D. Faisal, **M. SC. Thesis**, University of Baghdad (١٩٨٤).
١٣٠. N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley, **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, ٢nd Ed., Academic Press, Inc. J. R.
١٣١. K. Ueno, **J. Amer. Chem. Soc.**, ٧٩, ٣٠٦٦ (١٩٥٧).
١٣٢. Skoog, **In Principles of Instrumental Analysis**, Saunders College Publishing, Florida (١٩٩٢).
١٣٣. M. R. Mohmound, A. M. Hammon and S. A. Ibrahim, **Z. Phys. Chem.**, ٢٦٥, ٢٠٣ (١٩٨٤).
١٣٤. R. G. Anderson, G. Nickless, **Analyst**, ٩٢, ٢٠٧ (١٩٦٧).
١٣٥. A. Dean , **Chemical Sepration Method**, (١٩٦٩).
١٣٦. N. M. J. Al- Jamali, **M. SC. Thesis**, University of Kufa (٢٠٠١).
١٣٧. Murray and Dawson, **Structural and Comparative Inorganic Chemistry**, (١٩٨١).
١٣٨. B. Shunichiro, D. Carter and Q. Fernand, **Chem. Commum**, ١٣٠١ (١٩٦٧).
١٣٩. K. Nakamoto, **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, ٢nd Ed. , John Wiley and Sons, Inc., P p: ١٦٦-١٦٧, ٢٢٠-٢٢٣, ٣٢٧ (١٩٧٠).
١٤٠. D. Betteridge and P. John, **Analyst**, ٩٨, ٣٧٧ (١٩٧٣).

141. M. R. Dak, **Solutions and Solubilities**, Part II, Vol, III, (Techniques of Chemistry), Wiley Interscience, PP: 98-100 (1976).

142. W. J. Geary, **Coord. Chem. Rev.**, 81 (1971).

قائمة الأشكال

رقم الصفحة	عنوان الشكل	الرقم
	طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (٦-NO ₂ BTAR)	١-٣
	طيف إمتصاص الكاشف (٦-NO ₂ BTAR) مذاباً في الإيثانول	٢-٣
	طيف محلول الكاشف عند مدى pH مختلف وتكون نقطة الأيزوبستك	٣-٣
	أطياف الإمتصاص لكل من معقد الكروم ومحلولي الكاشف والأيون الفلزي	٤-٣
	ثبوتية المعقدين المتكونين مع المدة الزمنية	٥-٣
	تأثير درجة الحرارة على تكون المعقدين	٦-٣
	تأثير الدالة الحامضية على معقد الكروم	٧-٣
	منحني المعايرة للكروم (VI)	٨-٣
	طريقة المتغيرات المستمرة لمعقد الكروم عند pH=٧.٢	٩-٣
	طريقة النسبة المولية لمعقد الكروم عند pH=٧.٢	١٠-٣
	منحني المعايرة للكروم (VI) في الكلوروفورم	١١-٣
	أطياف الإمتصاص لكل من معقد الموليبيدنيوم ومحلولي الكاشف والأيون الفلزي	١٢-٣
	تأثير الدالة الحامضية على معقد الموليبيدنيوم	١٣-٣
	منحني المعايرة للموليبيدنيوم (VI)	١٤-٣
	طريقة التغيرات المستمرة لمعقد الموليبيدنيوم عند pH=٣.٢	١٥-٣
	طريقة النسبة المولية لمعقد الموليبيدنيوم عند pH=٣.٢	١٦-٣
	منحني المعايرة للموليبيدنيوم (VI) في الكلوروفورم	١٧-٣
	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكروم	١٨-٣
	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الموليبيدنيوم	١٩-٣

قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	الرقم
١٥	بعض الكواشف العضوية المستعملة في التقدير الطيفي للأيون الكروم (VI)	١-١
٢١	بعض الكواشف العضوية المستعملة في التقدير الطيفي للأيون الموليبيدنيوم (VI)	٢-١
٤٧	نتائج تحليل العناصر الدقيقة الموجودة والمحسوبة للكاشف (٦-NO _٢ BTAR)	١-٣
٥٢	نتائج الدراسة الأولية لتفاعل الكاشف (٦-NO _٢ BTAR) مع عدد من الأيونات	٢-٣
٥٣	حجم الكاشف الأفضل لإستكمال التفاعل	٣-٣
٦٠	قيم إمتصاصية معقد الكروم قبل وبعد إمراره على المبادل الأيوني (الموجب والسالب)	٤-٣
٦٤	تأثير عوامل الحجب على معقد الكروم	٥-٣
٦٥	تأثير محلول مكونات التعقيد على معقد الكروم	٦-٣
٦٥	حجب بعض الأيونات التي تتداخل عند تفاعل أيون الكروم مع الكاشف	٧-٣
٧٠	قيم إمتصاصية معقد الموليبيدنيوم قبل وبعد إمراره على المبادل الأيوني (الموجب والسالب)	٨-٣
٧٤	تأثير عوامل الحجب على معقد الموليبيدنيوم	٩-٣
٧٥	تأثير محلول مكونات التعقيد على معقد الموليبيدنيوم	١٠-٣
٧٥	حجب بعض الأيونات التي تتداخل عند تفاعل أيون الموليبيدنيوم مع الكاشف	١١-٣
٨١	بعض الصفات الفيزيائية لراسبي المعقدين المتكونين والكاشف	١٢-٣
٨٢	قيم التوصيلية المولارية لراسبي المعقدين في مذبيبي الأسيتون الميثانول	١٣-٣
٨٢	نتائج تحليل العناصر الدقيقة الموجودة والمحسوبة لراسبي المعقدين	١٤-٣

قائمة المختصرات
(List of Abbreviations)

المختصر	المعنى
APDC	Ammonium pyrrolidine dithiocarbonate
BBTAN	١-(٦-Bromo-٢-Benzothiazolyl azo)-٢-naphthol
DBBP	Dibutyl butyl phosphate
DB١٨C٦	Dibenzo-١٨-crown-٦
DBP	Dibutyl phthalate
DOP	Diethyl phthalate
DMF	Dimethyl formamide
FIA-ICP/AES	Flow Injection Analysis-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometry
MBTAE	٢-(٦-methyl-٢-benzothiazolylazo)-٥-diethyl amino phenol
MIBK	Methyl isobutyl keton
SDBS	Sodium dodecyl benzene sulfonate
TAM	٢,(٢-thiazolylazo)-٥-dimethyl amino phenol
TMB	٣,٣',٥,٥'-tetramethyl benzidin
TTCT	٢,٣,٨,٩-tetraphenyl-١,٤,٧,١٠-tetra azacyclododeca-١,٣,٧,٩-tetraene

٣-١٠ الاستنتاجات والتوصيات

لقد تبين من البحث أنّ استعمال الكاشف ($6\text{-NO}_2\text{BTAR}$) ممكنٌ في التحليل الطيفي لمجموعة من الأيونات الفلزّية، إذ أنه يكون معها معقدات (على شكل محاليل ملونة أو رواسب ملونة) وهذه المعقدات لها قمم امتصاص يمكن من خلالها تقدير هذه الأيونات كميّاً للتركيز التي تقع ضمن منحنى المعايرة لكل أيون .

اذ تم تقدير الكروم (VI) بهذا الكاشف بمدى يتراوح بين (٠.٥-٢٥) جزءاً بالمليون و الموليبدينيوم (VI) بمدى يتراوح بين (٠.٤-٤٠) جزءاً بالمليون .

و كذلك تمّ تعيين الظروف الفضلى لكل معقد مثل (حجم محلول الكاشف، الدالة الحامضية، والمدة الزمنية، و درجة الحرارة) زيادة على تعيين نسبة الفلز الى الكاشف لكل معقد. ومن خلال حساب قيم درجة التفكك وثابت الاستقرارية ومعامل الامتصاص المولاري والانحراف القياسي النسبي المئوي والضبط يمكن أن نستنتج بأنّ الطريقة التحليلية سهلة وسريعة وذات دقة وضبط جيدين، إضافة الى كونها لا تتطلب أي تعقيدات او تحضيرات مسبقة مثل الفصل، التبادل الأيوني، الخ.

كما يؤمل مستقبلاً في امكانية دراسة الفعالية البيولوجية للكاشف ($6\text{-NO}_2\text{BTAR}$) المحضر نتيجة لتمتع اصباغ الازو بفعالية بايولوجية وتطبيقات طبية اخرى وامكانية استعمال هذه الطريقة التحليلية في مجالات تطبيقية متعددة لتقدير هذه العناصر مثلاً الفولاذ و التربة والصخور و المياه الصناعية والطبيعية والمواد البيولوجية وفي السبائك المختلفة.