

تحضير الكاشف العضوي

٢- (٦- برومو-٢- بنزوئيازوليل ازو)-٤- كلورو فينول

واستخدامه في التقدير الطيفي لايوني النيكل

(II) والنحاس (II)

رسالة تقدم بها

ايمن عبد الرسول جواد قسام

إلى مجلس كلية العلوم – جامعة بابل

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير

في علوم الكيمياء

بكالوريوس علوم كيمياء – جامعة الكوفة

٢٠٠١

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
ذَلِكَ الْفَضْلُ مِنَ اللَّهِ وَكَفَى

صدق الله العلي العظيم

سورة النساء آية (٧٠)

**Synthesis of the organic reagent
 γ -(β -Bromo- γ -benzothiazolylazo)- ϵ -
chloro phenol and uses in the
spectrophotometric determination of
Ni (II) and Cu (II)**

**A Thesis
Submitted to the College of Science
University of Babylon
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in
Chemistry**

**By
Aymen Abd Al-Rassol Jewad Kassam
B.Sc. Kufa University ٢٠٠١**

February ٢٠٠٥

Abstract

The research includes the synthesis of organic reagent γ -(γ -Bromo- γ -benzothiazolylazo)- ξ -chloro phenol (BrBTACl), and this reagent identified by using infrared and ultraviolet visible techniques.

A primary studies of the reaction between the reagent (BrBTACl) with $\gamma\gamma$ metal ions were done, and a spectrophotometric method for the determination of nickel II and copper II with this reagent was developed. The wavelength of maximum absorption for the reagent is ($\xi\gamma\wedge$) nm and for complexes formed between these ions with this reagent was found at ($\gamma\xi\gamma\wedge$) nm and ($\gamma\gamma\gamma$) nm for both nickel and copper respectively, also best conditions for the determination of this ions were employed, such as volume of reagent solution, time, temperature, and effect of pH.

Calibration curves of this complexes were constructed. Beer's law was obeyed in the range ($\gamma\gamma\gamma$ - $\gamma\gamma$) ppm for nickel with a correlation coefficient ($r=\gamma\gamma\wedge\gamma$) and molar absorptivity $\epsilon = \gamma\wedge \times \gamma\gamma^{\xi}$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ and Sandell sensitivity was $\gamma\gamma\gamma\gamma$ $\mu\text{g.cm}^{-\gamma}$ and for copper the range was ($\gamma\gamma\gamma$ - $\gamma\gamma$) ppm with a correlation coefficient ($r=\gamma\gamma\wedge\gamma$) and molar absorptivity $\epsilon = \gamma\gamma\wedge \times \gamma\gamma^{\xi}$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ and Sandell sensitivity was $\gamma\gamma\gamma\gamma$ $\mu\text{g.cm}^{-\gamma}$.

The stoichiometry of the soluble formed complexes were investigated by both the continuous variations method and the mole ratio method, the ratio (M:L) was (γ : γ) for both complexes at pH= $\gamma\gamma$.

The degree of dissociation (α) and the stability constant ($K_{\text{sta.}}$) of the complexes were calculated. It was equal to ($\alpha=\gamma\gamma$, $K_{\text{sta.}}=\gamma\gamma \times \gamma\gamma^{\gamma}$ L ^{γ} .mol^{- γ}) for nickel complex and ($\alpha=\gamma\gamma$, $K_{\text{sta.}}=\gamma\gamma \times \gamma\gamma^{\gamma}$ L ^{γ} .mol^{- γ}) for copper complex and this refer to that complexes have a high stability.

Precision and accuracy of the analytical procedure showed for ($\gamma\gamma$, $\gamma\gamma$) ppm of Ni(II) and Cu(II) that R.S.D% was equal to ($\gamma\gamma$, $\gamma\gamma$)% and (E_{rel} , R_e)% were found to be ($\gamma\gamma$, $\gamma\gamma$)% ($\gamma\gamma$, $\gamma\gamma$)% for these ions, respectively.

The interferences of $\text{Zn}^{\gamma+}$, $\text{Cd}^{\gamma+}$, $\text{Hg}^{\gamma+}$, $\text{Mg}^{\gamma+}$, $\text{Co}^{\gamma+}$, $\text{Ag}^{\gamma+}$, $\text{Pb}^{\gamma+}$, $\text{Ca}^{\gamma+}$, $\text{CrO}_\xi^{\gamma-}$, $\text{Bi}^{\gamma+}$, $\text{Ba}^{\gamma+}$, $\text{WO}_\xi^{\gamma-}$ ions, as well as the studied ions were described, and they masked by suitable masking agent.

Finely, the physical properties of the precipitates were achieved through establishment of melting point, solubility, molar conductivity as well as measurement of infrared spectra, with the suggested of structural formula of the two formed complexes with the synthesized reagent (BrBTACl).

فهرست المحتويات

الرقم	الموضوع	الصفحة
	الخلاصة	ز
- ١	الفصل الاول: المقدمة	٢٧-١
١-١	مقدمة عامة	١
٢-١	اصباغ الأزو	٢
٣-١	العوامل المؤثرة في تناسق عضيدات الازو	٤
٤-١	مركبات الثيازول ازو	٥
٥-١	استخدامات مركبات الثيازول ازو	٧
٦-١	تحضير مركبات الثيازول الملتهمة بطريقة الثاوسيانوجين	١٠
٧-١	كيمياء النيكل	١٠
١-٧-١	وجوده واستعمالاته	١٠
٢-٧-١	سمية النيكل	١١
٣-٧-١	بعض الطرق المستخدمة لتقدير النيكل	١١
٨-١	كيمياء النحاس	١٦
١-٨-١	وجوده واستعمالاته	١٦
٢-٨-١	سمية النحاس	١٦
٣-٨-١	بعض الطرق المستخدمة لتقدير النحاس	١٧
٩-١	حساب ثابت استقرارية المعقدات	٢١
١٠-١	هدف البحث	٢٢
- ٢	الفصل الثاني: الجزء العملي	٣٩-٢٣
١-٢	الاجهزة المستعملة	٢٣
٢-٢	المواد الكيميائية	٢٤
٣-٢	تحضير المادة الاولية ٢-امينو-٦-برومو بنزو ثيازول	٢٦
٤-٢	تحضير الكاشف ٢-(٦-برومو-٢-بنزو ثيازوليل ازو)-٤-كلورو فينول	٢٦
٥-٢	تحضير المحاليل القياسية	٢٧
الرقم	الموضوع	الصفحة
٦-٢	دراسات تمهيدية واطيف الامتصاص	٣٠
٧-٢	الاختبارات الاولية لتفاعل الكاشف مع عدد من الايونات الفلزية المختلفة	٣١
٨-٢	دراسة طيفية للكاشف مع ايون النيكل (II) والنحاس (II)	٣١
٩-٢	تحديد الظروف الفضلى	٣١
١-٩-٢	حجم الكاشف المضاف	٣١
٢-٩-٢	استقرارية المعقدات المتكونة مع الزمن	٣٢
٣-٩-٢	تأثير درجة الحرارة	٣٢
٤-٩-٢	تأثير الدالة الحامضية	٣٢
١٠-٢	بناء منحنيات المعايرة	٣٣

٣٣	منحني المعايرة لمعقد النيكل	١-١٠-٢
٣٣	منحني المعايرة لمعقد النحاس	٢-١٠-٢
٣٤	دراسة طبيعة المعقدات الذائبة	١١-٢
٣٤	طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب)	١-١١-٢
٣٤	طريقة النسب المولية	٢-١١-٢
٣٤	تعيين شحنة المعقد	١٢-٢
٣٤	الدقة	١٣-٢
٣٥	الضبط	١٤-٢
٣٦	الحجب	١٥-٢
٣٦	حجب الايونات التي يمكن ان تتداخل مع ايون النيكل(II)	١-١٥-٢
٣٧	حجب الايونات التي يمكن ان تتداخل مع ايون النحاس(II)	٢-١٥-٢
٣٨	ترسيب المعقدات	١٦-٢
٣٨	ترسيب معقد النيكل	١-١٦-٢
٣٨	ترسيب معقد النحاس	٢-١٦-٢
٣٨	دراسة ذوبانية الراسبين	١٧-٢
٣٨	قياس التوصيلية المولارية للمعقدين	١٨-٢
	الموضوع	الرقم
٣٨	اطياف ال- FT-IR لراسبي المعقدين والكاشف	١٩-٢
٣٩	التطبيقات	٢٠-٢
٧٧-٤٠	الفصل الثالث: النتائج والمناقشة	-٣
٤٠	تحضير الكاشف ٢-(٦-برومو-٢-بنزوثيرازوليل ازو)-٤-كلورو فينول	١-٣
٤٠	تحضير المادة الاولية ٢-امينو-٦-برومو بنزوثيرازول	١-١-٣
٤٠	تحضير الكاشف ٢-(٦-برومو-٢-بنزوثيرازوليل ازو)-٤-كلورو فينول	٢-١-٣
٤١	تشخيص الكاشف المحضر	٢-٣
٤٥	الاختبارات الاولية لتفاعل (BrBTACI) مع عدد من الايونات الفلزية	٣-٣
٤٧	معقد النيكل	٤-٣
٤٧	طيف الامتصاص	١-٤-٣
٤٧	تحديد الظروف الفضلى للمعقد	٢-٤-٣
٥١	منحني المعايرة	٣-٤-٣
٥٢	طبيعة المعقد	٤-٤-٣
٥٣	حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقد	٥-٤-٣
٥٣	تعيين شحنة المعقد	٦-٤-٣
٥٤	الدقة والضبط	٧-٤-٣
٥٦	الحجب	٨-٤-٣
٥٨	معقد النحاس	٥-٣
٥٨	طيف الامتصاص	١-٥-٣
٥٨	تحديد الظروف الفضلى للمعقد	٢-٥-٣

٦٢	منحني المعايرة	٣-٥-٣
٦٣	طبيعة المعقد	٤-٥-٣
٦٣	حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقد	٥-٥-٣
٦٤	تعيين شحنة المعقد	٦-٥-٣
٦٥	الدقة والضبط	٧-٥-٣
الصفحة	الموضوع	الرقم
٦٧	الحجب	٨-٥-٣
٦٩	الرواسب	٦-٣
٦٩	اطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقد المتكونين	١-٦-٣
٧٢	ذوبانية راسبي المعقد	٢-٦-٣
٧٤	التوصيلية المولارية	٣-٦-٣
٧٥	اقترح الصيغ التركيبية للمعقدات المتكونة	٧-٣
٧٦	التطبيقات	٨-٣
٧٧	الاستنتاجات والتوصيات	٩-٣
٧٨	المصادر	
	الخلاصة باللغة الانكليزية	

فهرست الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	الرقم
١٥	بعض الكواشف العضوية المستخدمة في تقدير النيكل	١-١
٢٠	بعض الكواشف العضوية المستخدمة في تقدير النحاس	٢-١

٤٦	نتائج الفحوصات الاولية لتفاعل الكاشف (BrBTACl) مع عدد من الايونات الموجبة	١-٣
٤٨	حجم الكاشف الافضل لاستكمال التفاعل لمعقد النيكل	٢-٣
٥٣	قيم امتصاصية معقد النيكل قبل وبعد امراره على المبادل الايوني (الموجب والسالب)	٣-٣
٥٦	الايونات التي تتداخل مع ايون النيكل	٤-٣
٥٧	تأثير عوامل الحجب	٥-٣
٥٧	تأثير محلول مكونات التعقيد على امتصاصية معقد النيكل	٦-٣
٥٩	حجم الكاشف الافضل لاستكمال التفاعل لمعقد النحاس	٧-٣
٦٤	قيم امتصاصية معقد النحاس قبل وبعد امراره على المبادل الايوني (الموجب والسالب)	٨-٣
٦٧	الايونات التي تتداخل مع ايون النحاس	٩-٣
٦٨	تأثير عوامل الحجب	١٠-٣
٦٨	تأثير محلول مكونات التعقيد على امتصاصية معقد النحاس	١١-٣
٧٣	بعض الصفات الفيزيائية لراسبي المعقدين المتكونين مع الكاشف	١٢-٣
٧٤	التوصيلية المولارية لراسبي المعقدين في مذبيبي الاسيتون والايثانول	١٣-٣

فهرست الاشكال

الرقم	عنوان الشكل	الصفحة
١-٣	طيف الاشعة تحت الحمراء للكاشف (BrBTACl)	٤٣
٢-٣	طيف امتصاص الكاشف (BrBTACl)	٤٤
٣-٣	طيف امتصاص محلول الكاشف عند مدى pH مختلف وتكون نقطة الايزوبيستك	٤٤
٤-٣	اطياف الامتصاص لكل من معقد النيكل ومحلولي الكاشف والايون الفلزي	٤٧
٥-٣	ثبوتية معقد النيكل المتكون مع الزمن	٤٨
٦-٣	ثبوتية معقد النيكل مع درجة الحرارة	٤٩
٧-٣	تأثير الدالة الحامضية على امتصاصية معقد النيكل	٥٠
٨-٣	منحنى المعايرة للنikkel	٥١
٩-٣	طريقة التغيرات المستمرة لمعقد النيكل عند pH=٣.٧	٥٢
١٠-٣	طريقة النسب المولية لمعقد النيكل عند pH=٣.٧	٥٢

٥٨	اطياف الامتصاص لكل من معقد النحاس ومحلولي الكاشف والايون الفلزي	١١-٣
٥٩	ثبوتية معقد النحاس المتكون مع الزمن	١٢-٣
٦٠	ثبوتية معقد النحاس مع درجة الحرارة	١٣-٣
٦١	تأثير الدالة الحامضية على امتصاصية معقد النحاس	١٤-٣
٦٢	منحني المعايرة للنحاس	١٥-٣
٦٣	طريقة التغيرات المستمرة لمعقد النحاس عند $pH=٣.٧$	١٦-٣
٦٣	طريقة النسب المولية لمعقد النحاس عند $pH=٣.٧$	١٧-٣
٧٠	طييف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل	١٨-٣
٧١	طييف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس	١٩-٣

الخلاصة

تضمن البحث تحضير الكاشف العضوي ٢- (٦- برومو- ٢ - بنزوثيازوليل ازو)-٤- كلوروفينول (BrBTACI) وقد تم تشخيص الكاشف المحضر باستخدام تقنيتي الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

اجريت دراسة اولية لتفاعل الكاشف (BrBTACI) مع ٢٢ ايون فلزي مع استحداث طريقة طيفية لتقدير كل من النيكل II والنحاس II باستخدام هذا الكاشف ، اذ كان الطول الموجي للامتصاص الاعظم للكاشف (٤٢٨) نانوميتر ، اما المعقدات المتكونة مع هذا الكاشف فكانت (٦٤٢.٨) و(٦٣٦) نانوميتر لكل من النيكل والنحاس على التوالي، فضلاً عن تحديد الظروف الفضلى لتقدير هذه الايونات بهذا الكاشف مثل حجم محلول الكاشف ، الفترة الزمنية ، درجة الحرارة ، وتأثير الدالة الحامضية.

حدد منحني المعايرة لمعقدات هذه الايونات مع الكاشف وكان مدى التراكيز التي تطوع قانون بير يقع ضمن المدى (٠.٠٢-٠.٥) جزء بالمليون بالنسبة للنيكل وبمعامل ارتباط ($r=٠.٩٩٨٦$) وقيمة معامل الامتصاص المولاري ϵ تساوي $١٠^٤ \times ٠.٨$ لتر.مول^{-١}.سم^{-١} وحساسية ساندل تساوي ٠.٠٠٧٣ مايكروغرام.سم^{-٢} ، وبالنسبة للنحاس يقع ضمن المدى (٠.٠٥-١.٢) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط ($r=٠.٩٩٧٦$) وقيمة معامل الامتصاص المولاري ϵ تساوي $١٠^٤ \times ٠.٣٨$ لتر.مول^{-١}.سم^{-١} وحساسية ساندل تساوي ٠.٠١٦٦ مايكروغرام.سم^{-٢}.

درست طبيعة المعقدين الذائبين المتكونة بين هذين الايونين والكاشف من خلال ايجاد نسبة الايون الفلزي الى الكاشف (L:M) باستعمال طرقتي التغيرات المستمرة والنسب المولية فكانت مساوية الى ٢:١ لكلا المعقدين عند $pH=٣.٧$.

تم حساب درجة التفكك (α) وثابت الاستقرارية (K_{sta}) للمعقدين فكانت قيمتهما بالنسبة لمعقد النيكل ($\alpha = ٠.٢٩ = K_{sta} \times ٧.٦ \times ١٠^{-٦}$ لتر^٢.مول^{-٢}) والنحاس ($\alpha = ٠.٣٥ = K_{sta} \times ٣.٨ \times ١٠^{-٦}$ لتر^٢.مول^{-٢}) مما يدل على ان هذين المعقدين يمتلكان استقرارية عالية.

و

حدد ضبط الطريقة التحليلية المتبعة ودقتها باستعمال محاليل قياسية من هذه الايونات مع تركيز قياسي للكاشف فكانت بالنسبة الى تركيز (٠.٣) جزء بالمليون نيكل ($R.S.D = 1.4\%$) و (-) % و ($E_{rel} = 2\%$) و ($R_e = 98\%$) ولتركيز (٠.٤) جزء بالمليون نحاس ($R.S.D = 2.4\%$) و (-) % و ($E_{rel} = 3.5\%$) و ($R_e = 96.5\%$) زيادة على حساب حد الكشف لكل ايون.

كما عينت التداخلات المحتملة لايونات Ag^+ ، Co^{2+} ، Mg^{2+} ، Hg^{2+} ، Cd^{2+} ، Zn^{2+} ، WO_4^{2-} ، Ba^{2+} ، Bi^{3+} ، CrO_4^{2-} ، Ca^{2+} ، Pb^{2+} يتداخلا مع بعضهما ، اذ تم حجبهما باستعمال عوامل حجب مناسبة.

واخيراً تم دراسة راسبي المعقدين من خلال تحديد بعض الصفات الفيزيائية لها مثل درجة الانصهار وقابلية الذوبان والتوصيلية المولارية إضافة الى قياس أطيف الأشعة تحت الحمراء مع اقتراح الصيغة التركيبية للمعقدين المتكونين مع الكاشف (BrBTACl) المحضر.

الفصل الأول

المقدمة Introduction

١-١ مقدمة عامة (٢٠١)

تستخدم الكواشف العضوية Organic Reagents في العديد من طرق الكيمياء التحليلية حيث قام Boyle والذي يُعد المؤسس للطرق المستخدمة في الكيمياء التحليلية باستخدام العديد من الكواشف العضوية في التحاليل اللاعضوية وذلك في القرن السابع عشر.

ان تفاعل الكواشف العضوية مع الايونات اللاعضوية في المحلول يمكن ان يؤدي إلى ظهور خصائص مختلفة فعلى سبيل المثال يمكن ان يؤدي تغيراً في اللون، تآلق، ذوبان، تطاير، ظهور راسب... الخ، كما ان ناتج التفاعل ممكن ان يكون مركب معقد Complex Compound أو مادة عضوية جديدة (والتي قد تتكون بسبب عملية الأكسدة-اختزال أو بسبب الفعل التحفيزي للأيونات الفلزية). المركبات العضوية الصلبة التي ليس لها القابلية على الذوبان في المذيبات المختلفة يتم استخدامها بوصفها راتنجات في عملية التبادل الأيوني أو طور ثابت في الكروماتوغرافيا، أما المركبات العضوية التي يؤدي تفاعلها إلى تكوين نواتج ليس لها القابلية على الذوبان في المذيبات المختلفة وخاصة الماء فيمكن الاستفادة منها في عمليات التقدير الوزني، الفصل وفي التسخينات التعقيدية، إما إذا كان ناتج التفاعل ذو قابلية ذوبان قليلة في الماء مقارنة بالمذيبات العضوية فيمكن الاستفادة من هذه الحالة في عمليات الاستخلاص بالمذيب.

ان العديد من تفاعلات الكواشف العضوية تؤدي إلى ظهور لون واضح جديد أو حدوث عملية فلورة او يمكن أن تحدث العملية بصورة عكسية حيث يختفي لون المحلول في اثناء التفاعل ومثل هذه الظاهرة يمكن الاستفادة منها في الاختبارات النوعية للفلزات وفي عمليات التقدير الطيفي او التفلوري للأيونات الفلزية، فضلاً عن ذلك فان هذا النوع من التفاعلات يمكن استخدامه للاستدلال على نقطة النهاية End point في التسخينات الحامضية-القاعدية، والاكسدة-اختزال او في التسخينات التعقيدية. تكون الكواشف العضوية مفضلة على الكواشف غير العضوية في كثير من الاستخدامات سواء في التقديرات الطيفية او في حالة استخدامها مرسبات وذلك بسبب امتلاكها اوزان جزيئية عالية والاستقلالية عن الترسيب المصاحب والانتقائية العالية وقابلية ذوبانها في المذيبات العضوية كما انها تعطي راسب او محاليل ذات الوان مميزة.

١-٢ أصباغ الازو

يطلق اسم مركبات الازو على تلك التي تحتوي على مجموعة الازو $\text{N}=\text{N}$ (٣) إن اصباغ الازو مركبات لها الوان وكثير منها ثابت تماماً تجاه الضوء وعوامل التنظيف، ولتحضير احدى صبغات الازو يختار امين اروماتي اولي وتجرى عليه عملية الديدزة ثم تفاعل الازواج مع الفينول او امين اروماتي. (٤)

يمكن ان تصنف اصباغ الازو الى اصباغ احادية الازو (monoazo) وثنائية الازو (diazo) وثلاثية (triazole). (٥)

تعد اصباغ الازو من اكبر مجاميع او اصناف الكواشف العضوية المستخدمة في التقديرات الطيفية للعناصر حيث تعد الطرق التي تعتمد استخدام اصباغ الازو من الطرق الحساسة جداً. (٦) ازدادت اهمية اصباغ الازو ومعقداتها (٧) مؤخرًا من حيث استخداماتها الواسعة الانتشار (٨) (١٣) وتطبيقاتها اللاعضوية (١٤-١٦) فضلاً عن تطبيقاتها التحليلية (١٧-١٩) خاصة في مجال التقديرات الطيفية (٢٠) (٢٣). وعلى وجه الخصوص فان اصباغ الازو الاكثر شيوعاً هي تلك التي تحتوي على حلقات غير متجانسة وتسمى اصباغ الازو غير متجانسة الحلقة (Heterocyclic azo dyes).

هذا الصنف من الاصباغ يشكل اهمية كبيرة في مجال التحاليل الكيميائية بسبب احتواء هذه المركبات اكثر من مجموعة واحدة فعالة لها القابلية على تكوين معقدات تناسقية من النوع الكلابي مع الايونات الفلزية المختلفة^(٢٥،٢٤) التي تمتاز بكونها ملونة ولها قابليات ذوبان متباينة في المذيبات المختلفة^(٢٦)، لذلك يُعد هذا الصنف ذو اهمية كبيرة في عمليات فصل وتقدير التراكيز الضئيلة لمختلف الايونات الفلزية. وتعد بعض اصباغ الازو غير متجانسة الحلقة ذات فعالية بايولوجية^(٢٧)، كما يستخدم بعض من هذه الاصباغ في تلوين زيوت الكازولين ووقود الديزل^(٢٨).

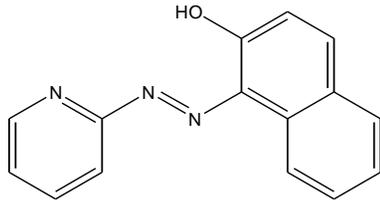
كما تعد اصباغ البريديل ازو Pyridylazo (حلقة سداسية تحتوي على ذرة نتروجين هجينة) واصباغ الثيازول ازو Thiazolylazo (حلقة خماسية تحتوي على ذرتي كبريت ونتروجين هجينتين) ذات اهمية كبيرة في تقدير العناصر بالطريقة الطيفية Spectrophotometric method وفي طرق الكروموتوغرافيا وهذا يعود الى الاسباب الاتية:-^(٢٩)

١- لأنها تكون معقدات مخلبية Chelates مع العديد من الايونات الفلزية وهذه المعقدات تُعدّ الاساس للطرق الطيفية الحساسة جدا (معامل الامتصاص المولاري ع يصل الى $10^4 - 10^5$ لتر. مول^{-١} سم^{-١}).

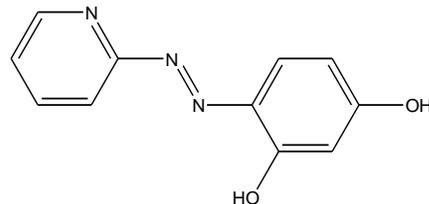
٢- انها تتفاعل مع الايونات الفلزية عند حالات اكسدة مختلفة.

٣- المعقدات المتكونة بينها وبين الايون الفلزي تكون ذات استقرارية عالية نسبياً وعند مدى واسع من الدالة الحامضية يصل الى $pH = 2 - 8$.

ومن اكثر اصناف البريديل ازو انتشارا الكاشفان (PAR) (2-Pyridylazo)-resorcinol و-١ (PAN) (2-Pyridylazo)-2-naphthol والمبينة صيغتهما في ادناه



1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)



4-(2-Pyridylazo)-resorcinol (PAR)

اول من استخدم PAN بوصفه كاشفاً تحليلياً هو Cheng^(٣٠) في عام ١٩٥٥ كما استخدم Eskandari وجماعته^(٣١) PAN في دراسة حديثة لتقدير البلاديوم والكوبلت بطريقة طيفية عند الطول الموجي ٥٨٠ و ٦١٤ نانوميتر لكل من معقد الكوبلت ومعقد البلاديوم مع PAN على التوالي وكان مدى التراكيز المقاسة يساوي ٠.٠٥ - ١.٨ جزء بالمليون و ٠.٢ - ١٠ جزء بالمليون لكل من الكوبلت والبلاديوم على التوالي ، كما وتم استخدام مشتق لـ PAN كدليل في التسحيحات التعقيدية للنحاس^(٣٢). اما PAR فقد استخدم من قبل Tasi^(٣٣) في تقدير الفناديوم الرباعي والخماسي التكافؤ وفي تقدير Ta و Nb في سبيكة للنكل.^(٣٤)

حضرت العديد من مشتقات البريديل ازو واستخدمت كواشفاً عضوية في تقدير البلاديوم^(٣٥) وفي تقدير الكوبلت في المياه الطبيعية بواسطة طريقة كروموتوغرافيا السائل العالي الاداء HPLC^(٣٦) وفي تقدير ايون الفلورايد بطريقة كروموتوغرافيا السائل ذات الطور العكوس^(٣٧) واستخدامات اخرى في مجال الكيمياء التحليلية^(٣٨،٣٩).

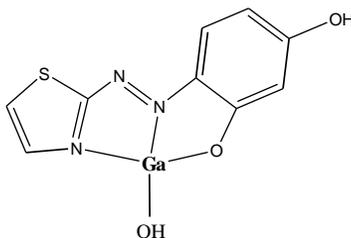
تُعد الطرق التحليلية المعتمدة عضيدات البريديل ازو حساسة اكثر من تلك الطرق المعتمدة عضيدات الثيازول ازو^(٤٠)، كما ان المعقدات المتكونة مع عضيدات البريديل ازو تكون اكثر استقراراً من عضيدات الثيازول ازو^(٤١)، في حين نجد هناك تقارباً في ثوابت تفكك الحامض وثوابت التكوين للمعقدات بين مركبات الثيازول والبريديل ازو كما في حالة الكاشفان ٤-(٢-

Pyridylazo)-resorcinol مع (٢-Thiazolylazo)-resorcinol-٤^(٤٢) ولكن تبقى عضيدات الثيازول أزو اسهل تحضيراً من مثيلاتها مركبات البريديل أزو والتي تحتاج الى ظروف خاصة لاجراء عملية الديدزة^(٤٣).

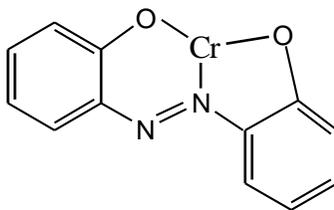
١-٣ العوامل المؤثرة في تناسق عضيدات الازو.

المعقدات الكيليتية الناتجة من تفاعل العضيدات العضوية بشكل عام مع الايونات الفلزية المختلفة يعتمد تكوينها على عوامل عدة ، حيث ان ثبات المركب المعقد الذي يكونه كاشف الازو يعتمد على عدد مواقع ارتباطه بالايون المركزي ، اذ ان هذا التأثير يزداد بزيادة عدد الذرات الواهبة للاكترونات والتي تترتب بحيث ترتبط مع الايون الفلزي المركزي مكونة حلقات خماسية او سداسية وكلما زاد عدد الحلقات المتكونة في المعقد زادت ثبوته^(٤٤). كما ان هناك العديد من العوامل التي تؤثر في تكوين المعقدات الكيليتية منها ما يتعلق بالايون الفلزي من حيث (الشحنة ، نصف القطر ، الكهروسالبية ، وطاقة التأين) ومنه ما يتعلق بتركيب الكاشف العضوي من حيث (الحجم ، الشحنة وصفة القاعدية) كما يفضل ان تكون ذرة النتروجين في الحلقة غير المتجانسة غير مبرتنة Deprotonated وهذه الحالة تنشأ عادة عندما تكون قيمة الدالة الحامضية اكبر من ٢.٥ اذ تمثل الظروف الاعتيادية في استعمال هذه المركبات في التطبيقات التحليلية^(٤٥).

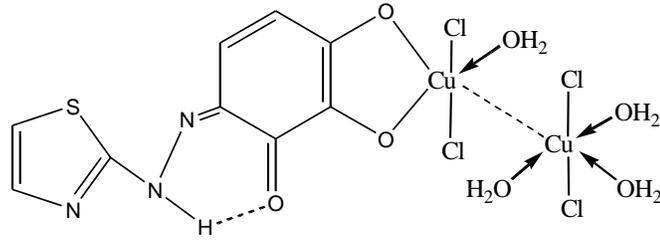
ان انواع الحلقات الكيليتية المتكونة بين الايون الفلزي وكواشف الازو تعتمد على نوع المعوضات في الموقع اورثو المتضمن لذرات واهبة مثل N او O على الحلقة المتجانسة نظراً لاشتراكها في عملية التناسق بعد فقدانها لبروتوناتها ولاسيما اذا كانت المعوضة من نوع الهيدروكسيل كما في المعقد ادناه^(٤٦)



اذ يلاحظ تكون حلقتين خماسيتين وهذا النوع من المعقدات الكيليتية يمتلك استقرارية اقل من المعقدات التي تحتوي حلقتين احدهما خماسية والاخرى سداسية^(٤٧) كما في معقد الكروم ادناه^(٤٨)



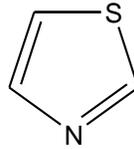
وفي بعض الاحيان تساهم هذه المعوضات في زيادة استقرارية المعقد المتكون من خلال تكوينها للاواصر الهيدروجينية الضمنية (Intermolecular hydrogen bonding) اذ ان هذه المعوضات لاتشارك في عملية التناسق ولاسيما اذا كانت من نوع الهيدروكسيل اذ يقوم بروتون مجموعة الهيدروكسيل في الموقع اورثو نسبة لمجموعة الازو بتكوين الاصرة الهيدروجينية الضمنية مع احدى ذرتي مجموعة الازو الجسرية كما في المعقد الاتي^(٤٩)



١- ٤ مركبات الثيازول ازو

تُعد مركبات الثيازول ازو ومشتقاتها من المركبات المستخدمة بكثرة ككواشف عضوية في التقدير الطيفي للعناصر حيث حظيت هذه الانواع باهتمام الكثير من الباحثين^(٥١،٥٠،٣٨) من خلال استخدامها في التقديرات الطيفية للعناصر الفلزية والاستخلاص ، اضافة الى استخدامات اخرى في مجال الكيمياء التحليلية^(٥٤-٥٢).

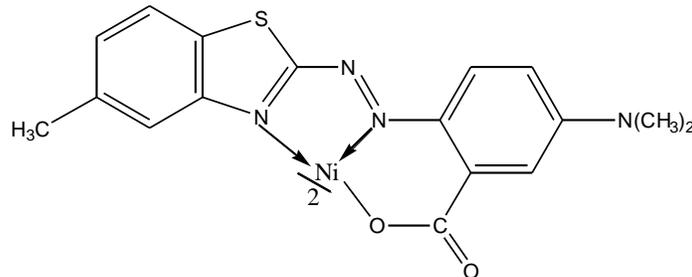
الثيازول^(٥٥) Thiazole من صنف المركبات الكيميائية العضوية ذات الحلقات الخماسية غير المتجانسة Heterocyclic ring كما موضح في ادناه



Thiazole

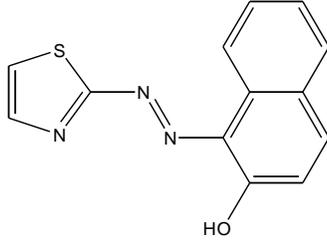
اكتشف الكيميائي الالماني Hantzsch سنة ١٨٨٨ م لأول مرة الثيازول واليه يرجع الفضل في تحضير هذا الصنف من المركبات، وفي سنة ١٩٣٦م استطاع الكيميائي Williams ايجاد الصيغة الكيميائية للثيازول واثبات وجود حلقة الثيازول في تركيب فيتامين B_١ واعتبر ان هذا المركب اول مادة طبيعية معروفة يدخل الثيازول في تركيبها، وهناك مصدر اخر للثيازول هو البنسلين الذي اثبت ان تركيبه يحتوي حلقة الثيازول المهدرج ثيازوليدين Thiazolidine .

ان سبب الانتشار الواسع والاستخدامات العديدة لعصيدات الثيازول ازو يعزى الى الارتباط المخليبي الشديد للايونات الفلزية مع هذه العصيدات نظراً لاحتواء هذه العصيدات على النتروجين بوصفها ذرة مغايرة في الحلقة غير المتجانسة التي تكون في الموقع اورثو نسبة الى مجموعة الازو كما انها تحتوي مجموعة فعالة غالباً ما تكون مجموعة هيدروكسيل او امين او خلات في الموقع اورثو للحلقة المتجانسة. ففي حالة الهيدروكسيل يتم التناسق عن طريق ذرة اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل و نتروجين الحلقة غير المتجانسة وذرة النتروجين لمجموعة الازو البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة^(٥٧،٥٦) ، وفيما يأتي مثال يبين طريقة الارتباط في هذا النوع من العصيدات^(٥٨):

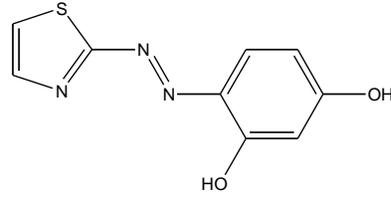


وقد بينت احدي الدراسات^(٥٩) ان عصيدات الثيازول لا يمكنها التناسق عن طريق ذرة الكبريت الموجودة في هذه الحلقة ويعود السبب الى ظهور الشحنة الموجبة الجزئية على ذرة الكبريت في حلقة الثيازول.

من اكثر مركبات الثيازول ازو استخداماً وانتشاراً المركبان
 ١-(٢-Thiazolylazo)-٢-naphthol (TAN) و Thiazolylazo)-resorcinol (TAR)
 والمبينة صيغتهما في ادناه



1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol (TAN)



4-(2-Thiazolylazo)-resorcinol (TAR)

استخدم TAR في تقدير العديد من العناصر طيفياً^(٦٠-٦٤) حيث تم استخدامه في تقدير الزنك^(٦٥) في نماذج للمياه عند الطول الموجي ٥٣٠ نانوميتر وبمدى من التراكيز يتراوح بين ٠.٠١ - ١ جزء بالمليون ، كما تم تقدير الذهب^(٦٦) عند الطول الموجي ٥٢٠ نانوميتر وبمدى من التراكيز يتراوح بين ٠.٠٩ - ١٠.٨ جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري 1.٤٧×10^4 لتر.مول^{-١}.سم^{-١} وذلك بعد استخلاص المعقد الى Xylene-n-butanol. وفي دراسة حديثة قام Carvalho وجماعته^(٦٧) باستخدام TAR في التقدير الطيفي للكروم III في سبيكة ذلك عند الطول الموجي ٥٤٥ نانوميتر وبمعامل امتصاص مولاري مقداره ٢.٧×10^4 لتر.مول^{-١}.سم^{-١} اما مدى التقدير فكان ٠.٠٥ - ٣ جزء بالمليون.

اما الكاشف TAN فلا يقل اهمية عن الكاشف TAR حيث استخدم في التقدير الطيفي للعديد من العناصر^(٦٨-٧٠) فمثلا تم استخدام تقنية مطيافية الطور الصلب Solid phase spectrophotometry (مطيافية الطور الصلب عبارة عن طريقة طيفية تستخدم لتركيز Preconcentration وتقدير العناصر وتعتمد على تكوين المعقدات الملونة وتثبيتها على سطح مسند صلب ومن ثم يوضع في خلية القياس) لتقدير كميات ضئيلة للكوبلت في المستحضرات الصيدلانية من خلال تكوين معقد مع الكاشف TAN المحمول على C١٨ ، وذلك عند الطول الموجي ٥٧٢ نانوميتر وبمدى تركيز يتراوح بين ٠.٠١ - ٠.١٦ جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري ٢٢.٦٢×10^1 لتر.مول^{-١}.سم^{-١} وتمكن كلا من Bhalotra و Puri^(٧٢) من استخدام المشتقة الثانية للطريقة الطيفية Second Derivative Spectrophotometric لتقدير التراكيز الضئيلة من ايون السكندنيوم في النماذج البايولوجية باستعمال الكاشف TAN بعد تركيز النماذج بواسطة عمود معبأ بمادة ammonium tetraphenyl-naphthalene ، حيث يمتاز المعقد الناتج على هذه المادة والذي يذاب في ما بعد في ال DMF ، مدى التقدير كان ٠.٠٨ - ٢.٨ جزء بالمليون ومعامل الارتباط ٠.٩٩٩٨ وقيمة الانحراف النسبي المئوي ٠.٩٢% اما نسبة الاستيعادية فكانت ٩٧%.

١- ٥ استخدامات مركبات الثيازول ازو

لقد اشارت الدراسات العديدة^(٢٩،٤٣،٥١) الى امكانية استخدام هذه المركبات ومعقداتها في تقنيات مختلفة زيادة على استعمالها المعروفة بوصفها كواشفاً عضوية مولدة للصبغة Chromogenic reagents.

٢- فقد قام Teixeira وجماعته من تقدير ايون الفناديوم^(٧٣) باستعمال الكاشف (٢-Thiazolylazo)-p-cresol (TAC) عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم ٥٢٥ نانوميتر ووجد بان قيمة معامل الامتصاص المولاري للمعقد المتكون مع الكاشف ٢٢.١١×10^4 لتر.مول^{-١}.سم^{-١} عند مدى pH = ٤.٦ - ٦، كما قام نفس الباحث باستخدام TAC في تقدير اليورانيوم^(٧٤) عند الطول الموجي ٥٨٨ نانوميتر وبمدى تقدير ٠.٣ - ١٢ جزء بالمليون ومعامل امتصاص مولاري ١.٣١×10^4 لتر.مول^{-١}.سم^{-١} اما حد الكشف فكان ٠.٢٦ جزء بالمليون.

استعمل Yurui^(٧٥) الكاشف المحضر (٢-Thiazolylazo)-٦-formyl-resorcinol في تقدير ايونات الرصاص في مياه الشرب عند الطول الموجي ٥٦٥ نانوميتر وبمعامل امتصاص مولاري مقداره 1.62×10^4 لتر.مول^{-١}.سم^{-١} ومدى التراكيز المقاسة كان ٠.٠١ - ٠.٣٢ جزء بالمليون ونسبة الفلز الى الكاشف كانت ١:١ عند pH = ٧.٥ - ٨.

استطاع Tsurumi^(٧٦) من تقدير التانتالوم Ta وذلك بعد استخلاص معقده مع الكاشف ٢-Benzyl alcohol (TAM) (٢-Thiazolylazo)-٥-dimethylamino phenol بمذيب كحول البنزاييل مع ١,٣-diphenylguanidine ، الطول الموجي للامتصاص الاعظم للمعقد في الطور العضوي كان ٦٠٥ نانوميتر ومعامل الامتصاص المولاري مقداره 4.1×10^4 لتر. مول^{-١}.سم^{-١} اما مدى التقدير فكان ٠.٢ - ١.٨ جزء بالمليون.

استعمل Zhang وجماعته^(٧٧) المركب (٦-Bromo)-٢ Sodium lauryl sulphate في تقدير الزركونيوم بوجود benzothiazolylazo)-٥-diethylamino phenol حيث يتفاعل الزركونيوم مع هذا الكاشف عند pH = ٤.٦ مكوناً معقداً ذي لون احمر- بنفسجي يمتص عند الطول الموجي ٥٢٠ نانوميتر ، معامل الامتصاص المولاري كان 4.4×10^4 لتر.مول^{-١}.سم^{-١} ومدى التقدير كان بحدود ٠.٠١ - ٠.٠٦ جزء بالمليون.

استحدث Gao وجماعته^(٧٨) طريقة طيفية وهي طريقة مصفوفة التصحيح الطيفي لتقدير كل من عنصرى الحديد الثنائي والزنك باستعمال الكاشف (٦-Bromo)-٢-١ benzothiazolylazo)-٢-naphthol بوجود مواد خافضة للشد السطحي حيث كانت الاطوال الموجية للامتصاص الاعظم ٥٤٠ نانوميتر لمعقد الحديد و ٥٨٠ نانوميتر لمعقد الزنك اما مدى التقدير فكان ١ - ٣٠ جزء بالمليون للحديد و ١ - ٢٠ جزء بالمليون للزنك وتم تطبيق هذه الطريقة لتقدير الحديد والزنك في نماذج من الماء والشعر والتبغ، كما قام Beklemishev وجماعته^(٧٩) باستخدام الكاشف نفسه لتقدير ايون الكادميوم بالامتزاز المحفز بواسطة ٣,٣,٥,٥-tetramethylbenzidine مع KIO_٤ بعد تركيز المحاليل المائية على صفائح من السليكا او مرشحات ورقية محورة تحتوي على الكاشف ، حد الكشف كان ٠.٠٠٠٢ و ٠.٠٣ جزء بالمليون على التوالي في نماذج من الماء العادي ومستخلصات التربة.

كما استعمل كل من TAN و TAM من قبل Sumi وجماعته^(٨٠) في كشف وتقدير عناصر الاثرية النادرة (La, Pr, Tb, Dy, Ho, Lu) في الانسجة الحيوية في نماذج من كبد الفئران بعد حقنها بهذه العناصر، اذ تتلون بالوان مختلفة واعطت هذه الكواشف حساسية توازي مثيلاتها من كواشف البريديل ازو.

تمكن (Qiping و Wuping)^(٨١) من فصل العناصر Ni, Co, Ru Pt, Ir, Os وتقديرها بواسطة الكاشف (٦-Methyl)-٢-benzothiazolylazo)-diethylamino phenol باستخدام تقنية كروماتوغرافيا السائل العالي الاداء ذات الطور العكوس Reverse phase-HPLC والتي تم من خلالها فصل المعقدات الستة خلال ٣٠ دقيقة باستعمال الميثانول كطوراً متحركاً.

قام Lemos وجماعته^(٨٢) بدراسة نظام لتركيز وتقدير الرصاص بواسطة مطيافية الامتصاص الذري اللهبى باستخدام عمود الـ polyurethane المحور باضافة الكاشف ٢-Benzothiazolylazo)-p-cresol حيث كانت قيمة حد الكشف ٠.٠٠١ جزء بالمليون اما قيمة R.S.D % فكانت ٠.٧ - ٦ %.

استطاع Lee وجماعته^(٨٣) من تحضير راتنج جديد للـ polystyrene divinylbenzene يحتوي على الكاشف TAM بوصفه مجموعة فعالة ودراسة سلوكه الامتزازي لتسعة عشر ايون فلزي باستخدام طريقة الدفعة والعمود حيث تمت الاستعادة الكمية Recovery لمعظم الايونات بواسطة هذا

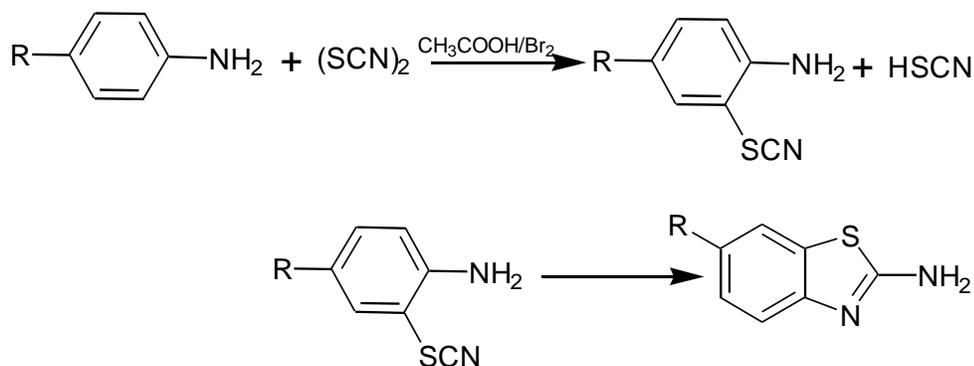
النظام وعند استخدام محلول ٢ مولاري حامض النتريك ما عدا عنصر Zr الذي يحتاج الى ٢ مولاري حامض الهيدروكلوريك و ٢ مولاري حامض البريكلوريك ليتم استعادته مرة اخرى.

قامت Azhar^(٨٤) بتحضير الكاشف (ف-٢-Nitro-٦)-٤-

benzothiazolylazo)-resorcinol واستخدامه في تقدير عنصر الكروم السداسي والمولبدنيوم عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم ٤٦٠ ، ٣٨٤ على التوالي ، ضمن المدى ٠.٥ - ٢٥ جزء بالمليون وبمعامل ارتباط ٠.٩٩٩٦ وقيمة معامل امتصاص مولاري ٣٤٢٣ لتر.مول^{-١}.سم^{-١} بالنسبة للكروم ، اما المولبدنيوم فتم تقديره ضمن المدى ٠.٤ - ٤٠ جزء بالمليون وبمعامل ارتباط ٠.٩٩٥٨ وقيمة معامل امتصاص مولاري ٢٣٦٢.٥ لتر.مول^{-١}.سم^{-١}.

٦ - ١ تحضير مركبات الثيازول الملتحمة بطريقة الثايوسيانوجين

هناك عدة طرق لتحضير مركبات الثيازول الملتحمة^(٨٥) ولكن الطريقة المتبعة التي تخص البحث هي طريقة الثايوسيانوجين Thiocyanogen Synthsis التي تستخدم لتحضير مشتقات ٢-امينو بنزوثيازول المعوضة في الموقع (٦)، حيث تتضمن هذه الطريقة^(٨٦) ادخال مجموعة الثايوسيانات (-SCN) في الموقع اورتو في الامينات الاروماتية المعوضة في الموقع بارا في وسط حامضي باستخدام سائل البروم المذاب في الحامض وذلك بدرجة حرارة ١٠°م او درجة حرارة اقل من ٣٥°م^(٨٧) وبتفاعل ثانوي بين مجموعة الامينو ومجموعة الثايوسيانو يتم الغلق الحلقي وتكوين مشتق الثيازول المقابل:



٧ - ١ كيمياء النيكل

النيكل هو فلز ذو لون رمادي- فضي تم اكتشافه في سنة ١٧٥١م ويمتلك اغلب الصفات الفيزيائية التي تتصف بها الفلزات، وبسبب خموله نحو التآكل فهو يستعمل في عمليات الطلاء ويجد استعمالاً واسعاً في الصناعة وخاصة في صناعة السبائك، وبسبب حقيقة احتوائه على ثلاث مزدوجات الكترونية في المستوى ٣d فهو بعكس كثير من الفلزات الانتقالية الاخرى لا يظهر كثيراً من حالات التأكسد، ومن اكثر

المركبات البسيطة الشائعة للنیکل هي مركبات النترات $Ni(NO_3)_2$ والكبريتات $NiSO_4$ والهيدروكسيد $Ni(OH)_2$ والكاربونات $NiCO_3$.^(٨٨)
تعد حالة التأكسد (+٢) من اكثر الحالات شيوعاً للنیکل كما توجد حالات اكسدة اخرى مثل (٠)، (+١) اضافة الى الحالات +٣ و+٤ التي توجد في مركبات قليلة جداً.^(٨٩)

١-٧-١ وجوده واستعمالاته

يوجد النیکل في الطبيعة على هيئة كبريتيدات وسليكات وبنسبة ٠.٠٢% في القشرة الارضية ويتواجد على هيئة كبريتيدات في معدن البتلانديت $\{(Ni,Fe)_9S_{18}\}$ او يكون بشكل محاليل النیکل الجامدة في البيرونييت ، وهناك معادن اخرى للنیکل ولكنها اقل اهمية تحتوي على نسبة من النیکل تتراوح بين ٠.٣-٥.٥ % ، اما الخامات الاوكسيدية فتحتوي على خليط مماثل في التركيب (ايزومري) من سليكات النیکل والمنغنيز المائية.^(٩٠)

ويستخدم حالياً معظم النیکل المستخرج في صناعة الصلب وسبيكة الصلب التي تحتوي على ٣-٦% نیکل متينة جداً ولها صلادة شديدة ، كما ان وجود النیکل مع الكروم في السبيكة يكسبها الصلابة مقاومة شديدة للاكسدة لذا فانهما يستخدمان في صناعة مقاومات التسخين الكهربائية لانها رديئة التوصيل للكهرباء.^(٩١)

١-٧-٢ سمية النیکل

يوجد النیکل في غالبية المواد البايولوجية (مثل مصل الدم في الانسان) بكميات تتراوح من نانوغرام لكل غرام الى بضعة مايكروغرامات لكل غرام . يؤدي نقص النیکل الى بعض التأثيرات حيث لوحظ عدم اكتمال نمو الحيوانات التجريبية التي غذيت غذاءاً ينعلم فيه عنصر النیکل ، وعندما تبلغ نسبة النیکل بحدود ٢٥٠ مايكروغرام او اكثر من النیکل لكل غرام من الغذاء يتسبب في حدوث حالة التسمم^(٩٢)، كما ان بلوغ مستويات النیکل لاكثر من ١ جزء بالمليون في البيئة المائية يكون ذو تأثير مميت للعديد من الاصناف المائية.^(٩٣)

١-٧-٣ بعض الطرق المستخدمة لتقدير النیکل

١- الطرائق الكهربائية

قام Mohammad وجماعته^(٩٤) بتقدير النیکل بالتسحيح المجهادي مع EDTA وباستعمال قطب انتقائي مصنوع من مادة الـ PVC واحد مركبات المركبتو المحضرة مؤخراً ، كما تم تقدير النیکل بصورة مباشرة باستخدام القطب نفسه في نماذج مختلفة للمياه مثل ماء الحنفية وماء النهر وبمدى تركيز $10^{-7} \times 1$ - $10^{-2} \times 1$ مولاري وبميل نيرنستي مقداره ٢٨-٣٠ ملي فولت لكل تركيز عشري ، وكان زمن الاستجابة اقل من ١٥ ثانية وعمر القطب اربع اسابيع ومدى pH = ٥ - ٨.٥ .

استطاع Vinod وجماعته^(٩٥) تقدير النیکل في مياه الفضلات باستخدام قطب انتقائي غشاؤه مصنوع من احدى مشتقات Tetramethyldibenzo cyclam وذلك بالتسحيح المجهادي للنیکل مع EDTA ، كان مدى التقدير من $10^{-7} \times 1$ - $10^{-1} \times 1$ مولاري وبميل نيرنستي مقداره 29.8 ± 0.2 ملي فولت لكل تركيز عشري وبزمن استجابة مقداره ١٢ ثانية ، ويُعد هذا القطب ذو انتقائية عالية للنیکل بمدى pH = ٢ - ٧.٦ .

تمكن Iliadou وجماعته^(٩٦) من تقدير النیکل اضافة الى بعض العناصر في المياه الطبيعية باستخدام طريقة فولتامترية الامتزاز Adsorped Voltametry باستعمال المركب ١- Phenylpropane-١-pentylsulfonylhydrazone-٢-oxime وبمدى تركيز ٠.٠٦-١.٢ جزء بالمليون اما قيمة R.S.D % فكانت ٢.٧ %.

قام Yongnian^(٩٧) بتقدير النيكل والنحاس والكاديوم باستخدام بولوغرافيا المشتقة النسبية Ratio derivative polarography وكان مدى التقدير للنيكل ٠.٢-١.٢ جزء بالمليون ونسبة الاسترجاع كانت ضمن المدى ٩٥-١٠٧ % .
استطاع Sanlloriente وجماعته^(٩٨) من تقدير النيكل في النيبيذ باستعمال طريقة فولتامترية الانتزاع الامتزازي النبضي التفاضلي Differential pulse adsorptive stripping voltametry ، حيث تم استخدام الـ Dimethylglyoxime بوصفه عاملاً تعقيدياً وكانت نسبة الاستعادة 100 ± 0.05 % .

٢- طرائق الاستخلاص والكروموتوغرافيا

استطاع (Dolezal و Sommer)^(٩٩) من تركيز النيكل وفصله وتقديره باستخدام الكاشفين -٤ (٢-Pyridylazo)-resorcinol و (٢-Thiazolylazo)-resorcinol باستخدام تقنية كروموتوغرافيا السائل العالي الاداء ذات الطور العكوس Reverse Phase-HPLC حيث اعطت هذه الطريقة نتائج جيدة في محاليل ماء-ميثانول وعند $\text{pH} = 7$ وبوجود Acetyltrimethylammonium bromide .

كما قام Taher و Shamsi^(١٠٠) بتقدير النيكل وذلك بعد استخلاصه وتركيزه بواسطة عملية الاستخلاص صلب- سائل وباستخدام ٢-Nitroso-١-naphthol-٤-sulphonic acid اضافة الى المركب Tetradecyldimethylbenzyl ammonium chloride وبمدى $\text{pH} = 6.5$ بعد ذلك تم تقدير النيكل بواسطة مطيافية الامتصاص الذري.

قام Wang وجماعته^(١٠١) بتقدير النيكل بواسطة تقنية كروموتوغرافيا السائل عالي الاداء ذات الطور العكوس باستخدام الكاشف (٥-Nitro-٢-pyridylazo)-resorcinol وبمدى تركيز مقداره ٠.٠٠٨-٠.٣٢ جزء بالمليون وبعد كشف ٠.٠١٨ جزء بالمليون ، كما قام Liu وجماعته^(١٠٢) باستخدام نفس التقنية في تقدير النيكل ولكن باستخدام الكاشف (٦-٢-Methylbenzothiazolylazo)-٥-diethylamino phenol حيث كان مدى التراكيز ٠.٠٤-٢.٨ جزء بالمليون وحد الكشف ٠.٠١ جزء بالمليون.

تم تقدير النيكل من قبل Wada وجماعته^(١٠٣) وذلك بعد استخلاصه مع الكاشف ١- (٢-Thiazolylazo)-٢-naphthol الى الكلوروفورم وذلك عند $\text{pH} = 9-10$ وكان الطول الموجي للامتصاص الاعظم ٥٩٥ نانوميتر ومعامل الامتصاص المولاري ٤٦٠٠٠ لتر.مول^{-١}.سم^{-١} .
وفي دراسة حديثة تمكن Nejazi وجماعته^(١٠٤) من تقدير النيكل طيفياً اضافة للكوبلت والنحاس وذلك بعد استخلاص معقداتها مع (٢-Pyridylazo)-١-٢-naphthol باستخدام تقنية استخلاص الطور الصلب ، حيث تم استخدام مادة Polytetrafluoro ethylene كطور صلب ، كان مدى التقدير ٠.٣-٢٩.٣ جزء بالمليون وعند مدى واسع من الدالة الحامضية وقد تم تطبيق الطريقة لتقدير العناصر اعلاه في نماذج لمياه الحنفية.

٣- طريقة الامتصاص الذري

استطاع Tomaharu وجماعته^(١٠٥) من تقدير النيكل فضلاً عن الكوبلت في مياه النهر بواسطة مطيافية الامتصاص الذري الكهروحراري وباستعمال الفرن الكرافيتي وذلك بعد الترسيب المشترك باستخدام هيدروكسيد السكندسيوم عند $\text{pH} = 8-10.5$ ومن ثم اذابة هذه الرواسب باستخدام حامض النتريك.

كما تم تقدير النيكل والكوبلت والنحاس في مياه البحر باستخدام مطيافية الامتصاص الذري الكهروحراري متعدد العناصر وذلك بعد عملية التركيز باستخدام اعمدة مايكروية ، كان حجم العينة المطلوب هو ٢ مليلتر وحد الكشف يساوي 4.8×10^{-4} جزء بالمليون اما قيمة الـ R.S.D % فكانت ٤.٨ %^(١٠٦) .

وامكن تقدير النيكل مع الكوبلت في مصل الدم بمطيافية الامتصاص الذري الكهروحراري حيث كان الطول الموجي المستخدم ٢٣٢ نانوميتر وحجم العينة المطلوب ٢٠ مايكروليتر اما قيمة الـ R.S.D % فكانت ٧.٨ %^(١٠٧).

استطاع Ghe وجماعته^(١٠٨) تقدير النيكل في مصل دم العاملين المهنيين المعرضين للمطر وذلك باستخدام مطيافية الامتصاص الذري اللهبى حيث تم اضافة الـ Trichloroacetic acid لترسيب البروتينات وفصل النيكل المتأصر وتميز هذه الطريقة بدقة وضبط جيدين وحساسية عالية كما تمتاز بعدم تداخل الكالسيوم الموجود في المصل.

وفي دراسة حديثة تمكن Tautkus^(١٠٩) من تقدير النيكل في المياه الطبيعية ومياه الفضلات الصناعية بواسطة مطيافية الامتصاص الذري حيث تم استخلاص النيكل الى الطور العضوي الكلوروفورم على هيئة معقد مع Diethyldithiocarbamate ، كان مدى التقدير ٤-٠.٢٥ جزء بالمليون وحد الكشف ٠.٠٨ جزء بالمليون ولم يظهر أي تداخل من الفلزات الاخرى بواسطة هذه الطريقة.

٤- طريقة الحقن الجرياني

استطاع Vicenta وجماعته^(١١٠) من تقدير النيكل في النباتات بواسطة طريقة الحقن الجرياني باستخدام المركب (٥-Bromo-٢-pyridylazo)-٥-diethylamino phenol ، مدى التقدير كان ٠.٥-٠.٢٥ جزء بالمليون وحد الكشف كان ٠.٠١٧ جزء بالمليون والـ R.S.D % يساوي ١ %.

كما تمكن Yunes وجماعته^(١١١) من تقدير النيكل في المياه الطبيعية باستخدام طريقة الحقن الجرياني المصاحبة لمطيافية الانبعاث الضوئي لبلازما الحث المقترن Flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry (FI-ICP-OES) حد الكشف كان ٠.١ جزء بالمليون وقيمة الـ R.S.D % كانت ٣ % اما معامل الارتباط فكان ٠.٩٩٩٧.

كما قام Wang وجماعته^(١١٢) بتقدير النيكل والنحاس في مياه الفضلات مستخدمين مطيافية الحقن الجرياني العكوس ، ووجد بان هذه الطريقة تكون حساسة اكثر بكثير مقارنة بالتقنية الاعتيادية.

٥- الطريقة الطيفية

هذه الطرائق تعتمد العلاقة البسيطة بين امتصاص الشعاع عند طول موجي معين وتركيز المكونات الذائبة في المحلول المراد تحليله، ولأجل تقدير هذه المكونات فانها تحول في الغالب الى معقدات ذائبة باستخدام كواشف عضوية.

فمثلاً تم تقدير النيكل طيفياً من قبل Sheng وجماعته^(١١٣) باستخدام الكاشف (٥-٢-Bromo-٢-pyridylazo)-٥-diethylamino phenol عند pH = ٥.٥ ، معامل الامتصاص المولاري كان 1.26×10^4 لتر.مول^{-١}.سم^{-١} عند الطول الموجي ٥٦٠ نانوميتر ومدى التقدير كان ١٥-٠.٠١ جزء بالمليون ، وطبقت هذه الطريقة لتقدير النيكل في سبيكة للالمنيوم.

وفي دراسة حديثة تمكن Kumar وجماعته^(١١٤) من تقدير النيكل طيفياً في سبائك مختلفة باستخدام الكاشف المحضر Salicylaldehyde-٣-oxobutanoylhydrazone عند الطول الموجي ٤٠٥ نانوميتر وبمعامل امتصاص مولاري 3.025×10^4 لتر.مول^{-١}.سم^{-١} اما حد الكشف فكان ٠.٠٠١٧ جزء بالمليون ومدى التقدير كان ٠.١١٧-٠.١١٧ جزء بالمليون.

والجدول التالي يوضح بعض الكواشف العضوية المستخدمة في تقدير النيكل طيفياً:

الجدول (١-١) بعض الكواشف العضوية المستخدمة في تقدير النيكل

ت	الكاشف العضوي المستخدم	λ_{max} (nm)	مدى التقدير ppm	$\epsilon \times 10^4$	Ref.
١	٢-(٢-Quinolylazo)-٥-diethyl amino aniline	٥٩٥	٠.٠١-٠.٤	١٣.٨	١١٥
٢	٢-Acetylthiophene thiocyanate	٥٠٠	٢-١٠٠	٠.١٢	١١٦
٣	Azocalix[٤] arene	٥٨٠	٠.٠١-٠.٣	١٢.٨	١١٧
٤	Di-٢-pyridylketone benzoylhydrozone	٤٠٦	٠.٣-٩.٣	١.٤٦	١١٨
٥	٢-[٢-(٦-Methylbenzothiazolyl)azo]-٥-N-ethyl-N-sulfmethyl amino benzoic acid	٦٢٠	٠.٠١-٠.٦	٨.٢٢	١١٩
٦	٢-(٢-Quinolylazo)-٥-diethylamino phenol	٥٩٠	٠.٠١-٠.٤	١٢.٣	١٢٠
٧	٢-[٢-(٤-Methylquinolyl)azo]-٥-diethylamino phenol	٥٧٤	٠.٠٤-٠.٧٢	١٢.٤	١٢١
٨	١-(٢-Pyridylazo)-٢-naphthol-٦-sulphonic acid	٥٧٠	٠.١-١	٥.٦	١٢٢
٩	٢-Aminocyclo-١-pentene dithiocarboxylic acid	٥٣٨	٠.٠٥-٢.٥	٢.٦	١٢٣
١٠	٢-[٢-(٦-Methylbenzothiazolyl)azo]-٥-diethylamino benzoic acid	٦٥٠	٠.٠٠٥-٠.٤	١٦.٧	١٢٤
١١	٢-(٢-Thiazolylazo)-p-cresol	٥٨٠	٠.٤-١.٤	٢.٦	١٢٥
١٢	٢-[٢-(٣,٥-Dibromopyridyl)azo]-٥-dimethyl amino benzoic acid	٦١٨	٠.٠٤-٠.٤	١٥.٠	١٢٦
١٣	٢-(٢-Imidazolylazo)phenol-٤-sulphonic acid	٥١٠	-	٢.٧	١٢٧
١٤	٤-(٢-Benzothiazolylazo)-salicylic acid	٥٢٥	٠.٥٩-٧.٠٨	٠.٦	١٢٨
١٥	p-acetylarsenazo	٦٣٠	٠.٠١-٠.٨	٦.٥	١٢٩
١٦	٢-(٦-Bromo-٢-benzothiazolylazo)-٤-chloro phenol	٦٤٢.٨	٠.٠٢-٠.٥	٠.٨	This work

٨-١ كيمياء النحاس (١٣٠،١٣١)

النحاس عنصر واسع الاستخدام وقد كان واحداً من الفلزات الأولى التي استعملها الإنسان وخاصة بهيئة البرونز Bronze والذي يعتبر سببته مع القصدير، ولقد صنعت الأدوات البرونزية من قبل حوالي ٥٠٠٠ عام، والفلز ذو لون احمر بني قابل للطرق والسحب وموصل جيد للحرارة والكهربائية وهو يقاوم التآكل في الهواء الجاف، وبغياب الهواء لايتفاعل مع حامضي الهيدروكلوريك والكبريتيك المخففين. حالة التأكسد المألوفة للنحاس هي الحالة التأكسدية (+٢) ومن مركباتها كبريتات النحاس $CuSO_4 \cdot ٥H_2O$

وكلوريد النحاس $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ونترات النحاس $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، كما وتوجد حالات تأكسدية اخرى للنحاس مثل (+1) كما في المركب KCuO وبسبب اكتمال المدار في هذه الحالة التأكسدية تعتبر مركبات النحاس دايامغناطيسية وعديمة اللون عدا Cu_2O وهي ظاهرة نادرة بين مركبات العناصر الانتقالية.

١-٨-١ وجوده واستعمالاته

المحتوى الكلي للنحاس في القشرة الارضية قليل نسبياً حوالي ٠.٠١ % ويندر ان تزيد نسبة النحاس في خاماته على ١-٢ % ، ومن خامات النحاس خام الشالكوسيت Cu_2S والكوبريت Cu_2O وغالباً ما تكون خامات النحاس ذات تركيب معقد مع فلزات اخرى مثل الخارصين والرصاص والنيكل والمولبدنيوم والذهب وغيرها من العناصر الثمينة^(١٣٢).
يستخدم النحاس بكثرة في عدد كبير من الصناعات^(١٣٣)، فمثلاً يستخدم النحاس في تسقيف السفن وفي انتاج ملفات التسخين او ملفات التبريد وخطوط نقل الكهرباء وفي انتاج الغلايات والاحواض في المصانع الكيماوية والواح الحفر النحاسية والاسطوانات النحاسية المستخدمة في طباعة النسيج^(١٣٤).

٢-٨-١ سمية النحاس

يُعد النحاس واحد من اهم العناصر الرئيسية الموجودة في الانظمة الحيوية^(١٣٥)، فمثلاً يحتوي مصل الدم للانسان البالغ ٠.٧-١.٤ جزء بالمليون نحاس^(١٣٦). يتسبب نقص النحاس في الغذاء الى حصول مجموعة واسعة من الاضطرابات المرضية مثل قصور النمو، وهذه الاضطرابات بطبيعة الحال تعتمد على النوع، العمر، الجنس، البيئة وكذلك على مستوى نقص النحاس او استمرار فترة النقص. ومن جهة اخرى فان تناول كمية كبيرة من النحاس وبصورة مستمرة يؤدي الى تراكم هذا العنصر وخصوصاً في الكبد وعادة يعقب تراكم النحاس في الكبد الى تحرره الى الدم فينتج عن ذلك الانحلال الدموي وحدوث اليرقان Janudice، وبالنسبة للانسان فقد يكون المصدر الرئيسي للتسمم بالنحاس هو استنشاق مخلفات الصناعة اضافة الى مصادره الاخرى كما وقد يتم دخول كميات كبيرة من النحاس الى جسم الانسان بواسطة الغذاء عند استعمال الاغذية المحفوظة او المصبوغة^(١٣٧).

٣-٨-١ بعض الطرق المستخدمة لتقدير النحاس

١- الطريقة الكهربائية

هناك العديد من الطرق الكهربائية التي استخدمت لتقدير النحاس^(١٣٨-١٤٠) فمثلاً تم تقدير النحاس في الشاي الاسود باستخدام قطب انتقاء ايوني مصنوع من غشاء الـ PVC الحاوي على احد قواعد شف بوصفه متحسس ، كان مدى التقدير من 10^{-6} - 10^{-1} مولاري والاستجابة الخطية ٢٩ ملي فولت لكل تركيز عشري وبمدى $\text{pH} = 3.5 - 7$ ، كما تم استخدام هذا القطب في التسحيح المجهادي للنحاس مع EDTA كقطب دليل^(١٤١).

كما قام Park وجماعته^(١٤٢) باستخدام بعض مركبات Calixazacrown ethers في تصنيع اقطاب انتقائية لتقدير النحاس ، مدى التقدير كان $10^{-2.5}$ - $10^{-4.5}$ مولاري وحد الكشف 10^{-6} مولاري عند $\text{pH} = 7$.

استطاع Ali وجماعته^(١٤٣) من تقدير النحاس في بعض الاملاح وبعض سبائك الالمنيوم باستخدام فولتامترى الانتزاع الامتزازي النبضي التفاضلي Differential pulse adsorption stripping voltammetry وباستعمال المركب ٢-Mercaptobenzimidazole وقطب الزئبق المتقاطر ، كان مدى التقدير $0.02 - 10$ جزء بالمليون وقيمة الـ R.S.D % تساوي ٢.٨ % اما الـ pH المستخدم فكان (٥) .

وفي دراسة حديثة تمكن Shams وجماعته^(١٤٤) من تقدير النحاس اضافة للزنك في بعض النماذج الصناعية باستخدام طريقة فولتامترى الانتزاع الامتزازي ، حيث تم امتزاز معقدات هذه العناصر

مع المركب ٢,٣,٤,٥,٧-Pentahydroxy flavone على قطب الزئبق المتقاطر ، مدى التقدير كان ٠.٦-٠.١ جزء بالمليون وحد الكشف كان ٠.٠٠٦ جزء بالمليون.

وفي دراسة حديثة اخرى تمكن Nian وجماعته^(١٤٥) من تقدير النحاس في نماذج للمياه الطبيعية باستخدام فولتامترى الانتزاع الانودي النبضي التفاضلي Differential pulse anodic stripping voltammetry ، كان مدى التقدير $10^{-9} \times 1$ - $10^{-7} \times 1$ مولاري وحد الكشف كان $10^{-10} \times 1$ مولاري اما قيمة ال-R.S.D % فكانت ٤.٣ % لثمان قياسات عند التركيز $10^{-8} \times 1$ مولاري.

٢- طرائق الاستخلاص والكروموتوغرافيا

قام Chan وجماعته^(١٤٦) بتقدير النحاس وذلك بعد استخلاصه بواسطة المركب α -(٢-Benzimidazolyl)- α , α (N-٥-nitro-٢-pyridylhydrozone)-toluene ، مدى التقدير كان ٢.٥-٠.١ جزء بالمليون وحد الكشف ٠.٠٦ جزء بالمليون اما قيمة ال-R.S.D % فكانت ٢.٤ % ، وتم تطبيق هذه الطريقة في تقدير النحاس الثنائي في انواع مختلفة من الحليب.

كما قام Polo وجماعته^(١٤٧) من تقدير النحاس وذلك بعد استخلاص معقده مع الكاشف ٤-٢-methyl resorcinol-(٢-thiazolylazo)-٤,٥-Dimethyl) في وسط متعادل ، مدى التقدير ٠.٥٣-٠.١٥ جزء بالمليون ومعامل الامتصاص المولاري ٢٢٩٠٠ لتر.مول^{-١}.سم^{-١} عند الطول الموجي ٥٣٠ نانوميتر.

تمكن Zhao وجماعته^(١٤٨) من تقدير النحاس في مياه فضلات مصانع الطلاء الكهربائي باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطور السائل عالي الاداء ذي الطور العكوس Reverse phase-HPLC وباستعمال الكاشف ٥-diethyl amino phenol-(٢-pyridylazo)-٣,٥-Dibromo) كان مدى التقدير ٠.٤-١٢.٨ جزء بالمليون اما حد الكشف فكان ٠.١ جزء بالمليون.

استطاع Sonawale وجماعته^(١٤٩) من تقدير النحاس فضلاً عن الرصاص في سبائك وعينات صيدلانية وبيئية مختلفة وذلك بعد استخلاصها بواسطة Tributylphosphine oxide من طور الصوديوم سالسليك وبعد عملية الاستخلاص تم تقدير النحاس والرصاص باستخدام الكاشف α -(٢-Pyridylazo)-resorcinol عند الطول الموجي ٥٢٠ نانوميتر عند pH = ١٠ ، كما وتم حساب عدد من الظروف المثلى الخاصة بعملية الاستخلاص مثل تركيز المادة المستخلصة وفترة الرج... الخ. اضافة الى هذه الطرق فقد قام العديد من الباحثون باستخدام طرق مختلفة للكروموتوغرافي في تقدير النحاس.^(١٥٠,١٥١)

٣- طريقة الحقن الجرياني

تمكن Camargo وجماعته^(١٥٢) من تقدير النحاس في المياه الطبيعية والنباتات طيفياً وباستخدام نظام حقن جرياني وذلك بالاعتماد على الاكسدة المحفزة للمركب ٢,٦-Dichlorophenolindo phenol (في صيغته المختزلة) بواسطة بيروكسيد الهيدروجين ، مدى التراكيز المقاسة كان ٠.٣-١٠٠ جزء بالمليون وحد الكشف ٠.٠٩ جزء بالمليون اما قيمة ال-R.S.D % فكانت اقل من ٢ %.

كما واستطاع Kawashima وجماعته^(١٥٣) من تقدير النحاس باستخدام طريقة الحقن الجرياني، وتعتمد طريقته على التأثير المحفز للنحاس الثنائي على التفاعل التأكسدي للمركب ٢-Methyl-٢-benzothiazolinone hydrozone حيث تكون مركب ملون يمتص عند الطول الموجي ٥٢٥ نانوميتر ، مدى التقدير هو ٠.٧٥-٠.٠٠٥ جزء بالمليون ال-R.S.D % كانت ٠.٢١ %.

وفي دراسة حديثة تمكن Ohno وجماعته^(١٥٤) من تقدير النحاس فضلاً عن الحديد في مياه النهر ومياه الحنفية ونماذج اخرى للمياه الطبيعية باستخدام طريقة طيفية محفزة بالحقن الجرياني Flow injection-catalytic spectrophotometric method حيث تم تكوين صبغة من تفاعل اكسدة

تمتص عند الطول الموجي ٧٤٠ نانوميتر، قيمة الـ R.S.D % كانت ٠.٧٨ % اما مدى التقدير فكان ٠.٠٥-٥ جزء بالمليون ، وتعتبر هذه الطريقة حساسة وانتقائية عند استخدام مركبات مثل -١,١٠, Phenonthroline و Diposphate كعوامل حجب.

٤- الطريقة الطيفية

تمكن Ahmed وجماعته^(١٥٥) من تقدير النحاس طيفياً في نماذج صناعية وبيئية وحيوية فضلاً عن نماذج للتربة باستخدام الكاشف الطيفي الجديد ١,٣,٤-thiadiazide-Dimercapto-٢,٥، الطول الموجي للامتصاص الأعظم لمعقد النحاس مع الكاشف كان ٣٩٠ نانوميتر ومدى التقدير كان ٠.١-٢٠ جزء بالمليون اما نسبة M:L فكانت ١:٢.

كما استطاع Reddy وجماعته^(١٥٦) من تقدير النحاس طيفياً في نماذج بيئية ونماذج صيدلانية وذلك باستخدام الكاشف Benzildithiosemicarbazone، معامل الامتصاص المولاري كان ١٦٣٤٧ لتر.مول^{-١}.سم^{-١} عند الطول الموجي ٣٨٠ نانوميتر وفي مذيب الكلوروفورم، اما مدى التقدير فكان ٠.٤-٠.٥ جزء بالمليون ونسبة M:L كانت ١:١ والـ R.S.D % تساوي ٠.٦ %.

والجدول التالي يوضح بعض الكواشف العضوية المستخدمة في تقدير النحاس طيفياً:

الجدول (٢-١) بعض الكواشف العضوية المستخدمة في تقدير النحاس

ت	الكاشف العضوي المستخدم	λ_{max} (nm)	مدى التقدير ppm	$\epsilon \times 10^4$	Ref.
١	١-(Pyridyl-٢-azo)-٢-naphthol	٥٢٠	٠.٠١-٠.٦	١١.٤	١٥٧
٢	Poly[allylamine-CO-N-(٨-amino quindyl-٥-azo)benzylideneallylamine]	٥٩٠	٠.٠٥-١	٤.١	١٥٨
٣	٢,٧-Dichloroquinoline-٣-carbaldehyde thiosemicarbazone	٤٠٦	٠.٠٣	٠.١٨٤	١٥٩
٤	Salicylodehyde thiosemicarbazone	٣٧٥	٠.٥-٦.٠	٠.٩٢	١٦٠
٥	N-Dodecyl-N-(sodium p-amino benzene sulphonate)-thiourea	٣٠٠.٤	-	١٥.٦	١٦١
٦	٧-Methyl-٢-chloroquinoline-٣-carbaldehyde thiosemicarbazone	٤٠٠	-	٠.٠٣٤	١٦٢
٧	٣-(٢-[٢-(-Hydroxyimino-١-methyl-	٥٧٠	٠.٢-٢٢.٥	٠.١٦	١٦٣

اذ تمثل n عدد مولات العضية , وان ثابت الاستقرارية يعطى بالعلاقة:

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

١٠-١ هدف البحث

تهدف الدراسة الى تحضير كاشف عضوي جديد وهو احد مشتقات المركب ٢-امينو-٦ - برومو بنزو ثيازول المحضر بخطوة سابقة وهذا الكاشف هو ٢- (٦- برومو- ٢ - بنزو ثيازوليل ازو)-٤- كلوروفينول وهو من اصباغ الازو واستعماله في تقدير كميات مايكروغرامية لايوني النيكل والنحاس الثنائيين بعد ان يتم تحديد الايونات التي يمكن ان تتفاعل مع هذا الكاشف ضمن ظروف التجربة المنتخبة.

ومن بعد ذلك يتم تحديد الطول الموجي للامتصاص الاعظم لمعدي النيكل والنحاس مع هذا الكاشف ، ثم تعيين الظروف الفضلى لتكون هذين المعدين كحجم محلول الكاشف والمدة الزمنية ودرجة الحرارة والذالة الحامضية ، كذلك تم تحديد مدى التراكيز التي تطوع قانون بير في الامتصاصية لكل ايون ، ونسبة الفلز الى الكاشف ، وشحنة المعقد ودراسة التداخلات المحتملة من تواجد الايونات الاخرى التي تتفاعل مع الكاشف ، مع حساب دقة وضبط الطريقة التحليلية المتبعة ، ومن ثم دراسة بعض الصفات الفيزيائية والكيميائية لراسبي المعدين لغرض اقتراح الصيغة التركيبية لمعدي النيكل والنحاس مع الكاشف ، واخيراً اجراء تطبيق للطريقة التحليلية المتبعة.

الفصل الثاني

الجزء العملي Experimental

١-٢ الاجهزة المستعملة

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

١-Cintra ° GBC Scientific Equipment.

٢-SP٨-١٠٠, Pye Unicam, England.

حيث استخدم الأول لمسح أطياف كل من محلول الكاشف والايونات الفلزية ومعقداتها إضافة إلى بناء منحنيات المعايرة، أما الثاني فقد استعمل في عموم التجارب لقياس امتصاص المحاليل عند الأطوال الموجية المقررة.

٢- مطياف الاشعة تحت الحمراء

Testscan Shimadzu FTIR ٨٠٠٠ series

٣- جهاز قياس الدالة الحامضية:

pH Meter, PW٩٤٢١, Philips, England.

٤- جهاز قياس درجة الانصهار:

Electro thermal Melting Point, Gowllands, England.

٥- جهاز قياس التوصيلية:

Digital Conductivity meter Alpha-٨٠٠, Courtcloud Ltd, In Dovr-England.

٦- ميزان حساس الكتروني ذو اربع مراتب عشرية:

Balance BP ٣٠١٥, Sartorius, Germany.

٧- فرن تجفيف بمدى حراري (٠ - ٣٠٠)°م:

Oven BS Size two, Gallenkamp, England.

٨- حمام مائي:

Water Bath-٩٠, Hambury, England.

٩- مطياف الامتصاص الذري اللهب:

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

٢-٢ المواد الكيماوية Chemicals

تم استخدام المواد الاتية المجهزة من الشركات المبينة ازاء كل منها:

أ- المواد المجهزة من قبل شركة MERCK

ت	المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي (g/mol)	النقاوة
١	Ammonium thiocyanate	NH ₄ SCN	٧٦.١٢	٩٩.٩%
٢	Arsenic oxide	As ₂ O ₃	١٩٧.٨٤	٩٩.٩%
٣	Ascorbic acid	C ₆ H ₈ O ₆	١٧٦.١٢	٩٩%
٤	Barium nitrate	Ba(NO ₃) ₂	٢٦١.٣٥	٩٨%
٥	Bromine	Br ₂	١٥٩.٨٢	٩٩%
٦	Cobalt nitrate hexahydrate	Co(NO ₃) ₂ .٦H ₂ O	٢٩١.٠٣	٩٩.٩%
٧	Magnesium nitrate hexahydrate	Mg(NO ₃) ₂ .٦H ₂ O	٢٥٦.٤١	٩٩.٩%
٨	Manganese chloride tetrahydrate	MnCl ₂ .٤H ₂ O	١٩٧.٩١	٩٩.٩%
٩	Sodium tungstate dehydrate	Na ₂ WO ₄ .٢H ₂ O	٣٢٩.٨٦	٩٩%
١٠	Zinc sulfate heptahydrate	ZnSO ₄ .٧H ₂ O	٢٨٧.٥٤	٩٩.٩%

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 grade
٣	Amberlite Resin IRA-٤٠٠ (Cl)	-	-	Standard grade
٤	Carbon tetrachloride	CCl ₄	١٥٣.٨٢	٩٩.٩%
٥	Citric acid	C ₆ H ₈ O ₇	١٩٢.١٢	٩٩.٥%
٦	Dimthylformamide	C ₃ H ₇ NO	٧٣.٠٩	٩٩%
٧	Dioxan	C ₈ H ₁₆ O ₂	٨٨.١١	٩٩.٥%
٨	Ferrous sulphate heptahydrate	FeSO ₄ .٧H ₂ O	٢٧٨.٠١	٩٩%
٩	Glacial acetic acid	CH ₃ COOH	٦٠.٠٥	٩٩%
١١	Lead nitrate	Pb(NO ₃) ₂	٣٣١.٢٠	٩٩%
١٢	Potassium chromate	K ₂ CrO ₄	١٩٤.٢٠	٩٧%
١٣	Sodium nitrite	NaNO ₂	٦٩.٠	٩٦%

ج- المواد المجهزة من شركة Fluka

ت	المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي (g/mol)	النقاوة
١	Aluminum nitrate nonahydrate	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	٣٧٥.١٣	٩٨.٥%
٢	Bismuth nitrate pentahydrate	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	٤٨٥.٠٧	٩٧%
٣	Nickel chloride hexahydrate	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	٢٣٧.٧١	٩٨%
٤	Silver nitrate	$AgNO_3$	١٦٩.٨٨	>٩٩%
٥	Sodium hydroxide	$NaOH$	٤٠.٠	٩٧%
٦	Tartaric acid	$C_4H_6O_6$	١٥٠.٠٩	٩٩%

د- المواد المجهزة من شركات اخرى

ت	المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي (g/mol)	النقاوة	الشركة
١	Acetic acid	CH_3COOH	٦٠.٠٥	Analar	GCC
٢	Buffer powder	-	-	-	pye Unicame
٣	Chloroform	CH_2Cl	١١٩.٣٨	٩٩%	Ferck
٤	Oxalic acid	$H_2C_2O_4$	٩٠.٠٣	٩٩%	Flosons
٥	٤-Bromoaniline	$C_6H_4Br.NH_2$	١٧٢.٠٣	٩٩%	Hopkin and Williams
٦	Copper sulphate pentahydrate	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	٢٤٩.٦٨	٩٩%	Fieser

٢-٣ تحضير المادة الاولية ٢-امينو-٦ - برومو بنزوثيريازول^(١٧١)**٢-Amino- ٦-bromobenzothiazole**

يضاف سائل البروم (١.٢) مليلتر المخفف في حامض الخليك الثلجي (١٠) مليلتر قطرة فقطرة الى مزيج مكون من (٤.٣) غرام (٠.٠٢٥) مول من بارا برومو انلين و(٣.٨) غرام (٠.٠٥) مول من ثايوسيانات الامونيوم المذابان في (٧٠) مليلتر من حامض الخليك الثلجي ، يبرد المزيج الى (١٠) م^٥ مع التحريك المستمر وبعد اكتمال مزيج البروم وحامض الخليك الثلجي يترك المزيج ليستقر لمدة ربع ساعة ثم يخفف بالماء المقطر البارد تدريجيا ، بعد ذلك يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز والبارد تدريجيا الى مزيج التفاعل لجعله قاعديا حيث يترسب مشتق الثيازول الذي يكون عالقا بالماء بشكل مادة صلبة ذات لون اصفر فاتح ، غُسل الراسب بالماء المقطر عدة مرات واعيدت بلورته بواسطة الايثانول النقي للحصول على راسب نقي ثم ترك ليجف بالهواء.

٢-٤ تحضير الكاشف ٢- (٦- برومو- ٢ - بنزوثيريازوليل (زو)-٤- كلوروفينول^(١٧٢)**٢- (٦- Bromobenzothiazolylazo)- ٤- chloro phenol (BrBTACI)**

اتبعت الطريقة الآتية (مع بعض التعديلات) في تحضير هذا النوع من الكواشف ، اذ تم اذابة (١.١٤٥) غرام (٠.٠٠٥) مول من مشتق الثيازول المحضر في الفقرة (٢-٣) في مزيج مكون من (٥) مليلتر حامض الهيدروكلوريك المركز و(٢٠) مليلتر من حامض الخليك الثلجي و(٢٥) مليلتر ماء مقطر وبرد المزيج الى درجة (٠) م^٥ ، ثم اضيف محلول نترت الصوديوم المحضر من اذابة (٠.٣٤٥) غرام (٠.٠٠٥) مول من نترت الصوديوم في (٥) مليلتر ماء مقطر قطرة قطرة الى المزيج مع التحريك مع ضمان عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق الصفر المئوي ، بعد ذلك يترك المحلول لمدة (٥) دقائق لإتمام عملية الديدزة ، ثم يضاف محلول ملح الدايزونيوم هذا قطرة قطرة الى المحلول المكون من (٠.٦٤٢) غرام (٠.٠٠٥) مول من البارا كلوروفينول و(١) غرام هيدروكسيد الصوديوم المذابان في (٥٠) مليلتر ماء مقطر والمبرد دون الصفر المئوي ، عندها لوحظ تلون المزيج باللون البرتقالي وبعد اتمام الاضافة بساعتين تضاف كمية من الماء المقطر المبرد ويتم جعل الوسط عند pH=٦ ثم يترك المحلول لمدة (٢٤) ساعة اذ يترسب الكاشف العضوي ذو اللون البرتقالي رشح وغسل عدة مرات بالماء المقطر اعيدت بلورته بواسطة الايثانول وجففت فوق كلوريد الكالسيوم وتم التأكد من نقاوته بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC.

٢-٥ تحضير المحاليل القياسية

أ- محلول ايون النيكل (II) القياسي الخزين (١٠٠) جزء بالمليون

حضر باذابة (٠.٠٤٠٥) غرام من كلوريد النيكل المائي $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة (١٠٠) مليلتر ثم اكمل الحجم الى حد العلامة ، ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل القياسية الاخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر.

ب- محلول ايون النحاس(II) القياسي الخزين (١٠٠) جزء بالمليون

حضر باذابة (٠.٠٣٩٢) غرام من كبريتات النحاس المائية $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة (١٠٠) مليلتر ثم اكمل الحجم الى حد العلامة ، ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل القياسية الاخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر.

ج- تحضير محاليل الكاشف {٢- (٦- برومو- ٢- بنزو ثيازوليل ازو) -٤- كلورو فينول}

١- محلول الكاشف بتركيز (٠.٠٠١) مولاري
اذيب (٠.٠٩٢١) غرام من الكاشف الصلب في قنينة حجمية سعة (٢٥٠) مليلتر بواسطة كمية قليلة من كحول الايثانول ومن ثم اكمل الحجم الى حد العلامة بواسطة نفس الكحول.

٢- محلول الكاشف بتركيز (٠.٠٢٥ × ١٠^{-٤}) مولاري
نقل (٢٥) مليلتر من محلول الكاشف المحضر اعلاه الى قنينة حجمية سعة (١٠٠) مليلتر ثم اكمل الحجم لحد العلامة بواسطة كحول الايثانول.

د- تحضير الاحماض العضوية

١- محلول حامض التارتريك (٠.٠١) مولاري: اذيب (٠.١٥٠٠) غرام منه بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة (١٠٠) مليلتر واكمل الحجم الى حد العلامة.

٢- محلول حامض الاوكزاليك (٠.٠١) مولاري: اذيب (٠.٠٩٠٠) غرام منه بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة (١٠٠) مليلتر واكمل الحجم الى حد العلامة.

٣- محلول حامض الستريك (٠.٠١) مولاري: اذيب (٠.١٩٢١) غرام منه بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة (١٠٠) مليلتر واكمل الحجم الى حد العلامة.

٤- محلول حامض الاسكوريك (٠.٠١) مولاري: اذيب (٠.١٧٦١) غرام منه بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة (١٠٠) مليلتر واكمل الحجم الى حد العلامة.

٥- محلول حامض ٥-سلفوسالسليك (٠.٠١) مولاري: اذيب (٠.٢١٨١) غرام منه بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة (١٠٠) مليلتر واكمل الحجم الى حد العلامة.

٦- محلول فلوريد الصوديوم (٠.٠١) مولاري: اذيب (٠.٠٤١٩) غرام منه بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة (١٠٠) مليلتر واكمل الحجم الى حد العلامة.

هـ- تحضير محاليل الأيونات الفلزية

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

١- أيون البزموت(III): اذيب (٠.٥٨) غرام من نترات البزموت المائية بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.

٢- أيون النحاس(II): اذيب (٠.٩٨٢) غرام من كبريتات النحاس المائية بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.

٣- أيون الكادميوم(II): اذيب (٠.٦٩) غرام من نترات الكادميوم المائية بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.

٤- أيون الحديد(II): اذيب (١.٢٤٤) غرام من كبريتات الحديد المائية بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.

٥- أيون الرصاص(II): اذيب (٠.٤) غرام من نترات الرصاص بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.

٦- أيون النيكل(II): اذيب (١.٠١٢) غرام من كلوريد النيكل المائي بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.

٧- أيون الصوديوم(I): اذيب (٠.٦٣٥) غرام من كلوريد الصوديوم بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.

٨- أيون البوتاسيوم(I): اذيب (٠.٦٤٧) غرام من نترات البوتاسيوم بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.

- ٩- أيون الباريوم(II): أذيب (٠.٤٧٥) غرام من نترات الباريوم بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.
- ١٠- أيون الألمنيوم(III): أذيب (٣.٤٧٧) غرام من نترات الألمنيوم بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.
- ١١- أيون الفضة(I): أذيب (٠.٣٩٥) غرام من نترات الفضة بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.
- ١٢- أيون الكوبلت(II): أذيب (١.٢٣٥) غرام من نترات الكوبلت المائية بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.
- ١٣- أيون الزئبق(II): أذيب (٠.٣٣٧) غرام من كلوريد الزئبق بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.
- ١٤- أيون الزنك(II): أذيب (١.١٣٧) غرام من نترات الزنك المائية بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.
- ١٥- أيون الكالسيوم(II): أذيب (١.٤٧) غرام من نترات الكالسيوم المائية بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.
- ١٦- أيون المنغنيز(II): أذيب (٠.٩) غرام من كلوريد المنغنيز المائي بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.
- ١٧- أيون المغنيسيوم(II): أذيب (٢.٦٣٥) غرام من نترات المغنيسيوم المائية بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.
- ١٨- أيون الأمونيوم(I): أذيب (١.١١) غرام من نترات الأمونيوم بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.
- ١٩- أيون السترونشيوم(II): أذيب (٠.٧٦) غرام من كلوريد السترونشيوم المائي بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.
- ٢٠- أيون الكروم(VI): أذيب (٠.٤١) غرام من كرومات البوتاسيوم بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (٢٥٠) مليلتر.
- ٢١- أيون التنكستن(VI): أذيب (٠.١٧٩) غرام من تنكستات الصوديوم بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (١٠٠) مليلتر.
- ٢٢- أيون الزرنيخ(III): أذيب (٠.٢٦٤) غرام من أو كسيد الزرنيخ بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (١٠٠) مليلتر.

ثانيا: تحضير محاليل الايونات الفلزية بتراكيز مختلفة
تم تحضير محاليل للايونات الفلزية بتراكيز مختلفة وذلك من خلال التخفيف المتعاقب للمحاليل المحضرة في اولا.

و- تحضير المحاليل المنظمة^(١٧٣)

تم تحضير محاليل منظمة ذات pH مختلفة بمزج حجوم مختلفة من (٠.١) مولاري حامض الستريك (المحضر من اذابة ١.٩٢ غرام في ١٠٠ مليلتر ماء مقطر) و(٠.٢) مولاري Na_2HPO_4 (المحضر من اذابة ٢.٨٣ غرام في ١٠٠ مليلتر ماء مقطر) بحيث يكون الحجم النهائي (٢٠) مليلتر وكما موضح في الجدول التالي

pH	X(mL)	Y(mL)
----	-------	-------

	Na ₂ HPO ₄	Citric acid
٢.٢	٠.٤٠	١٩.٦٠
٣	٤.١١	١٥.٨٩
٤	٧.٧١	١٢.٢٩
٥	١٠.٣٠	٩.٧٠
٦	١٢.٦٣	٧.٣٧
٧	١٦.٤٧	٣.٥٣
٨	١٩.٤٥	٠.٥٥

٢-٦ دراسات تمهيدية وأطياف الامتصاص

أ- دراسة امتصاصية الكاشف:

أخذت محاليل الكاشف المحضرة و اجري عليها مسح طيفي في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية مقابل المذيب كمرجع باستعمال مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ثنائي الشعاع وباستعمال خلايا من الكوارتز ذات ممر ضوئي (سمك) ١ سم.

ب- دراسة تأثير الدالة الحامضية على محلول الكاشف:

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر أضيف في كل منها (٥) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (٠.٠٠١) مولاري ثم اضيف على التوالي (٣) مليلتر من المحاليل المنظمة المحضرة في الفقرة (٢-٥-٥) أي بمدى pH يتراوح من ٢.٢-٨ ثم اكمل الحجم الى حد العلامة ، ثم اجري مسح لهذه المحاليل في المنطقة الواقعة ضمن المدى (١٨٠-١١٠٠) نانوميتر مقابل محاليل المرجع المحضرة بالطريقة نفسها.

٢-٧ الاختبارات الأولية لتفاعل الكاشف مع عدد من الأيونات الفلزية المختلفة

أخذت مجموعة من أنابيب الاختبار ووضع في كل منها (١) مليلتر من محاليل الايونات الفلزية المختلفة (٢٢ ايون) بتركيز (١٠٠٠) جزء بالمليون ، ثم اضيف اليها محلول الكاشف بتركيز (٠.٠٠١) مولاري قطرة قطرة مع الرج الى ان يصبح حجم الكاشف المضاف (٣) مليلتر مع ملاحظة ظهور لون جديد او تكون راسب اثناء عملية الإضافة ، بعدها سخن المزيج الى درجة حرارة (٦٠)° م في حمام مائي لمدة عشر دقائق.

بعد ذلك قسم المزيج الى قسمين اضيف لاحدهما قطرات من محلول (٠.١) مولاري هيدروكسيد الصوديوم في حين اضيف للآخر قطرات من (٠.١) مولاري من حامض الهيدروكلوريك وذلك لمعرفة تأثير الدالة الحامضية على التفاعل وتسجيل النتائج المستحصلة.

٢-٨ دراسة طيفية للكاشف مع ايون النيكل (II) والنحاس (II)

بعد ان تم تحديد الايونات الفلزية التي تتفاعل مع الكاشف في الفقرة اعلاه تم اخذ اثنان من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع في احدهما (١) مليلتر من محلول (١٠٠) جزء بالمليون نيكل (II) وفي الاخرى (١) مليلتر من محلول (١٠٠) جزء بالمليون نحاس (II) و اضيف لكل منهما (٤) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (٠.٠٠١) مولاري و اكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة وبعدها تم اجراء مسح طيفي لهذه المحاليل في المنطقة (١٨٠-١١٠٠) نانوميتر مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة

نفسها في خلية المرجع ، كذلك تم اجراء مسح طيفي ضمن المدى نفسه من الاطوال الموجية لمحاليل الايونات والكاشف كلا على انفراد مقابل محاليل المرجع لكل منهما.

٩-٢ تحديد الظروف الفضلى

لقد تبين من الفقرة السابقة ان قمم الامتصاص الأعظم (λ_{max}) هي (٦٤٢.٨ و ٦٣٦) نانوميتر لكل من معقد النيكل والنحاس مع الكاشف على التوالي ، بعدها استكملت التجارب الاتية لتحديد الظروف الفضلى لكل معقد وكما يأتي :-

٩-٢-١ حجم الكاشف المضاف:

أ- اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (٥) مليلتر و اضيف الى كل منها (٠.٥) مليلتر من (٣) جزء بالمليون من محلول ايون النيكل (II) ثم اضيف اليها على التوالي حجوم مختلفة من محلول الكاشف بتركيز (٠.٠٠١) مولاري تراوحت من (٠.٥ الى ٤) مليلتر ثم اكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وسجل الامتصاص عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (٦٤٢.٨) نانوميتر ولكل محلول مقابل محلول الكاشف كمرجع ولكل المحاليل المقاسة.
ب- اعيدت طريقة العمل نفسها المتبعة في الخطوة (أ) لتحديد حجم الكاشف اللازم لاتمام التفاعل مع ايون النحاس (II) وسجل الامتصاص عند الطول الموجي (٦٣٦) نانوميتر.

٩-٢-٢ استقرارية المعقدات المتكونة مع الزمن:

اخذت قنيتان حجميتان سعة (٥) مليلتر ووضع في الاولى (٠.٥) مليلتر من تركيز (٣) جزء بالمليون من محلول ايون النيكل (II) وفي الثانية (٠.٥) مليلتر من تركيز (١) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس (II) ، ثم اضيف اليها الحجم الفضلى من الكاشف و اكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر ثم قيس الامتصاص لهذه المحاليل عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم لكل معقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع وبفترات زمنية تراوحت من دقيقة واحدة الى ٢٤ ساعة.

٩-٢-٣ تأثير درجة الحرارة:

اخذت قنيتان حجميتان سعة (٥) مليلتر ووضع في الاولى (٠.٥) مليلتر من تركيز (٣) جزء بالمليون من محلول ايون النيكل (II) وفي الثانية (٠.٥) مليلتر من تركيز (١) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس (II) ، ثم اضيف اليها الحجم الفضلى من الكاشف و اكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر ، بعدها وضعت في حمام مائي تراوحت فيه درجة الحرارة من (٢٠-٦٠)° م لمدة عشر دقائق ثم قيس الامتصاص لهذه المحاليل عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم لكل معقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع.

٩-٢-٤ تأثير الدالة الحامضية:

أ- دراسة تأثير الدالة الحامضية على معقد النيكل:-

اخذت قنيتان حجميتان سعة (١٠) مليلتر ووضع في كل منها (١) مليلتر من تركيز (٣) جزء بالمليون من محلول ايون النيكل (II) ثم اضيف اليها الحجم الافضل من الكاشف بعدها اضيف الى القنينة الاولى حجوم مختلفة من محلول (٠.١) مولاري حامض الهيدوكلوريك وفي القنينة الثانية اضيفت حجوم مختلفة من محلول (٠.١) مولاري هيدروكسيد الصوديوم وبهذا تم الحصول على مدى من الدالة الحامضية يتراوح ما بين (٢.٢-٨) تقريبا و اكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر ، بعدها قيس الامتصاص عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم للمعقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها لكل محلول في خلية المرجع.

ب- دراسة تأثير الدالة الحامضية على معقد النحاس:-
التجربة (أ) في اعلاه اعيدت مع معقد النحاس باستعمال تركيز مقداره (١) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس (II) وسجل الامتصاص عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم للمعقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع.

١٠-٢ بناء منحنيات المعايرة Construction of Calibration Curve

١٠-٢-١ منحنى المعايرة لمعقد النيكل

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (٥) مليلتر واذيف اليها (٠.٥) مليلتر من تراكيز مختلفة تراوحت بين (٠.٠٠٥ - ١) جزء بالمليون من محلول ايون النيكل (II) ثم اذيف اليها (٢) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (٠.٠٠١) مولاري مع اتباع الظروف الفضلى الاخرى المثبتة ثم اكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (٦٤٢.٨) نانوميتر.

١٠-٢-٢ منحنى المعايرة لمعقد النحاس

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (٥) مليلتر واذيف اليها (٠.٥) مليلتر من تراكيز متباينة تراوحت بين (٠.٠٢٥ - ١.٥) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس (II) ثم اذيف اليها (٢) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (٠.٠٠١) مولاري مع اتباع الظروف الفضلى الاخرى المثبتة ثم اكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (٦٣٦) نانوميتر.

١١-٢ دراسة طبيعة المعقدات الذائبة

من خلال هذه الدراسة تم ايجاد نسبة الايون الفلزي الى العضيدة للمعقدات المتكونة في المحلول وباستعمال طريقتي التغيرات المستمرة والنسب المولية.
١١-٢-١ طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب)^(١٧٠)

Continous Variations (Job' s) Method

اخذت مجموعتان من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر اذ استخدمت حجوم مختلفة تراوحت من (٠.٥) الى (٤.٥) مليلتر من تركيز (١٠×٢.٥^{-٤}) مولاري من محلول ايون النيكل (II) في المجموعة الاولى ومن محلول ايون النحاس (II) وبالتركيز نفسه في المجموعة الثانية ، ثم اذيف اليها حجوم تراوحت ما بين (٠.٥ الى ٤.٥) مليلتر من الكاشف بتركيز (١٠×٢.٥^{-٤}) مولاري (اذ يصبح الحجم متساوي في جميع القناني مع الاختلاف بنسب الإضافات) مع اتباع الظروف الفضلى لكل معقد ثم اكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة وسجل الامتصاص عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم لكل معقد مقابل محاليل الكاشف المحضرة بالطريقة نفسها كمحلول مرجع.

Mole Ratio Method

أخذت مجموعتان من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع في كل مجموعة (٢.٥) مليلتر من تركيز (٢.٥ × ١٠^{-٤}) مولاري من محاليل ايونات النيكل (II) والنحاس (II)، ثم اضيفت اليها حجوم مختلفة من الكاشف ذي التركيز (٢.٥ × ١٠^{-٤}) مولاري تراوحت ما بين (٧-٠.٥) مليلتر ثم اتبعت الظروف المثلى لكل معقد واكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة وقيس الامتصاص لكل مجموعة عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم لكل معقد مقابل محاليل الكاشف المحضرة بالطريقة نفسها كمحلول مرجع.

٢-١٢-٢ تعيين شحنة المعقد^(١٧٥)

١- معقد النيكل.

تم تعيين شحنة المعقد بطريقة كروموتوغرافيا التبادل الايوني باستعمال مبادل سالب نوع Amberlite Resin IRA-٤٠٠ (Cl) واخر موجب نوع Amberlite Resin IR-١٢٠ (Na) اذ تم اجراء عملية الانتفاخ للمبادل بوضعه في الماء المقطر لمدة (٢٤) ساعة مع اتباع بقية العوامل الاخرى لتحضير المبادل، ثم اخذ عمودان قطر الواحد منهما (٢) سم ووضع اسفلهما صوف زجاجي بعدها يملأ العمود بالمبادل وبارتفاع (٣) سم مع الاخذ بنظر الاعتبار عدم ترك مسافات بين حبيبات المبادل وان يغطي السطح العلوي للمبادل بالماء المقطر اللايوني بمسافة (٢) سم بعدها اخذت قنيتان حجميتان سعة (٢٥) مليلتر ووضع في كل منهما (٢.٥) مليلتر من محلول ايون النيكل بتركيز (١٠) جزء بالمليون ثم اضيف لهما (٧.٥) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (٠.٠٠١) مولاري وبعدها اكمل الحجم بالماء المقطر اللايوني لحد العلامة ثم سكبت احدهما في العمود الذي يحتوي مبادلا ايونيا سالبا والاخرى في العمود الذي يحتوي مبادلا ايونيا موجبا وعلى اربع دفعات، ثلاث دفعات (٥) مليلتر والاخيرة (١٠) مليلتر ثم قيس الامتصاص عند (٦٤٢.٨) نانوميتر لمعقد النيكل.

٢- معقد النحاس

اعيدت طريقة العمل نفسها في اعلاه لمعقد النحاس ولكن يقاس الامتصاص عند الطول الموجي (٦٣٦) نانوميتر.

٢-١٣-٢ الدقة Precision

عينت دقة الطريقة التحليلية بايجاد الانحراف القياسي (S.D) والانحراف القياسي النسبي المئوي (%R.S.D) لسبعة محاليل بالتركيز نفسه من كل ايون فلزي مع تثبيت الظروف الفضلى الخاصة بكل ايون بعدها يتم قياس الامتصاص عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل محلول المرجع المحضر تحت الظروف نفسها.

٢-١٤-٢ الضبط Accuracy

عين ضبط الطريقة المتبعة لتقدير هذه الايونات الفلزية مع الكاشف المحضر بتطبيق الظروف الفضلى لمنحنيات المعايرة التي تم الحصول عليها من التجارب السابقة فقد تم احتساب الخطأ النسبي المئوي (%E_{rel}) من العلاقة

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

اذ ان:

d = الفرق بين القراءة التحليلية والحقيقية

μ = القيمة الحقيقية
كذلك تم احتساب النسبة المئوية للاستيعادية ($R_e\%$)

$$R_e\% = 100 \pm E_{rel}\% \dots \dots \dots (2-2)$$

الحجب^(١٧٧,١٧٦) ١٥-٢

١٥-٢-١ حجب الايونات التي يمكن ان تتداخل مع ايون النيكل(II)

١. أخذت قنينة حجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (١٠) جزء بالمليون من محلول ايون النيكل واذيف اليها (٤) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (٠.٠٠١) مولاري واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد النيكل واكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (٦٤٢.٨) نانوميتر مقابل محلول الكاشف في خلية المرجع.
٢. أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر واذيف لكل منها (١) مليلتر من محلول ايون النيكل بتركيز (١٠) جزء بالمليون تبعها اضافة (١) مليلتر من محاليل الايونات المتداخلة ثم اذيف (٤) مليلتر من محلول الكاشف (٠.٠٠١) مولاري ورفعت قيمة الدالة الحامضية الى (٥) واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد النيكل واكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (٦٤٢.٨) نانوميتر مقابل محلول المرجع.
٣. اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (١٠) جزء بالمليون من محلول ايون النيكل ، ثم اذيف (٢) مليلتر من (٠.٠١) مولاري من عوامل الحجب المختلفة عند $pH=5$ والعوامل هي حامض التارتاريك ، حامض الاوكزاليك ، حامض الستريك ، حامض الاسكوريك ، حامض ٥-سلفوسالينيك وفلوريد الصوديوم كلا على انفراد بعدها تم اضافة (٤) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (٠.٠٠١) مولاري ثم تنظيم الدالة الحامضية الى (٥) واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد النيكل واكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند (٦٤٢.٨) نانوميتر مقابل محلول المرجع اذ ان الغرض من هذه الدراسة هو تحديد مدى تأثير عوامل الحجب على امتصاصية المعقد قيد الدراسة.
٤. تم تكوين مزيجين ، المزيج رقم (١) يتكون من (٠.٠١) مولاري عند $pH=5$ من حامض الاسكوريك وحامض التارتاريك اما المزيج رقم (٢) فيتكون من (٠.٠١) مولاري عند $pH=5$ من فلوريد الصوديوم وحامض ٥-سلفوسالينيك ، ثم اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (١٠) جزء بالمليون من محلول ايون النيكل ثم اذيف اليها حجوم مختلفة من احد المزيجين مع تثبيت حجم المزيج الاخر ، كما مبين في الجدول رقم(٦-٣).

١٥-٢-٢ حجب الايونات التي تتداخل مع ايون النحاس (II)

١. أخذت قنينة حجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (١٠) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس واذيف اليها (٤) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (٠.٠٠١) مولاري واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد النحاس واكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (٦٣٦) نانوميتر مقابل محلول الكاشف في خلية المرجع.
٢. أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر واذيف لكل منها (١) مليلتر من محلول ايون النحاس بتركيز (١٠) جزء بالمليون تبعها اضافة (١) مليلتر من محاليل الايونات المتداخلة ثم اذيف (٤) مليلتر من محلول الكاشف (٠.٠٠١) مولاري ورفعت قيمة الدالة الحامضية الى (٤) واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد النحاس واكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (٦٣٦) نانوميتر مقابل محلول المرجع.

٣. اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (١٠) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس ، ثم اضيف (٢) مليلتر من (٠.٠١) مولاري من عوامل الحجب المختلفة عند $pH=4$ والعوامل هي حامض التارتاريك ، حامض الاوكزاليك ، حامض الستريك ، حامض الاسكوريك ، حامض ٥-سلفوسالسليك وفلوريد الصوديوم كلا على انفراد بعدها تم إضافة (٤) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (٠.٠٠١) مولاري ثم تنظيم الدالة الحامضية الى (٤) واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد النحاس واكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند (٦٣٦) نانوميتر مقابل محلول المرجع اذ ان الغرض من هذه الدراسة هو تحديد مدى تأثير عوامل الحجب على امتصاصية المعقد قيد الدراسة.
٤. تم تكوين مزيجين ، المزيج رقم (١) يتكون من (٠.٠١) مولاري عند $pH=4$ من حامض الاسكوريك اما المزيج رقم (٢) فيتكون من (٠.٠١) مولاري عند $pH=4$ من فلوريد الصوديوم وحامض ٥-سلفوسالسليك ، ثم اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (١٠) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس ثم اضيف اليها حجوم مختلفة من احد المزيجين مع تثبيت حجم المزيج الاخر ، كما مبين في الجدول رقم(٣-١١).

١٦-٢ ترسيب المعقدات

١-١٦-٢ ترسيب معقد النيكل

تم تحضير معقد النيكل بنسبة ٢:١ من اضافة (٠.١٨٤) غرام من الكاشف المذاب في الايثانول بصورة تدريجية مع التحريك إلى (٠.٠٥٩) غرام من كلوريد النيكل المائي المذاب في الماء المقطر حيث لوحظ تكون راسب اخضر بني عند ترك المحلول ليستقر إلى اليوم التالي. رشح المحلول وغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم بالأسيتون وترك ليحجف.

٢-١٦-٢ ترسيب معقد النحاس

تم تحضير معقد النحاس بنسبة ٢:١ من اضافة (٠.١٨٤) غرام من الكاشف المذاب في الايثانول بصورة تدريجية مع التحريك إلى (٠.٠٦٢) غرام من كبريتات النحاس المائية المذابة في الماء المقطر حيث لوحظ تكون راسب اخضر بني عند ترك المحلول ليستقر إلى اليوم التالي. رشح المحلول وغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم بالأسيتون وترك ليحجف.

١٧-٢ دراسة ذوبانية الراسبين

بعد ان تمت تنقية راسب المعقدين باستعمال كحول الايثانول المطلق ، تم اجراء دراسة لمعرفة ذوبانية هذين الراسبين في بعض المذيبات القطبية وغير القطبية وهي الايثانول ، الاسيتون ، اسيتوفينون ، الايثر ، الكلوروفورم ، رابع كلوريد الكربون ، بنزين ، هبتان ، داي مثيل فورمامايد ، داويكسان ، وماء مقطر وذلك بأخذ كمية صغيرة ثابتة من الراسب في بيكر سعة (٢٥) مليلتر واطافة (٥) مليلتر في كل مرة.

١٨-٢ قياس التوصيلية المولارية للمعقدين

تم تحضير محلول لكل معقد صلب بتركيز (٠.٠٠١) مولاري في مذبيبي الاسيتون والايثانول ، اذ اخذ بيكر سعة (٢٥) مليلتر عدد (٢) ووضع في كل منهما (٠.٠٠٧٩) غرام من راسب معقد النيكل واذيب باضافة (١٠) مليلتر من الاسيتون لاول و(١٠) مليلتر ايثانول للثاني ، بعدها قيست توصيلية المحلول بجهاز التوصيلية . واعيدت نفس طريقة العمل لمعقد النحاس باخذ (٠.٠٠٨٠) غرام من راسب معقد النحاس.

٢-١٩ أطيف الـ FT-IR لراسبي المعقدين والكاشف

سجلت أطيف FT-IR لرواسب المعقدات والكاشف المحضر باستعمال جهاز قياس أطيف الـ FT-IR وبواسطة قرص بروميد البوتاسيوم.

٢-٢٠ التطبيقات

تم اجراء تطبيق للطريقة التحليلية المتبعة في البحث في تقدير ايون النحاس في مصل الدم باتباع طريقة العمل التالية:

تم اخذ عينة من الدم (٥) مليلتر ووضعها في جهاز الطرد المركزي لمدة (١٥) دقيقة بعد ذلك يتم فصل المصل عن البلازما ، ثم يتم اخذ (١) مليلتر من المصل ويوضع في قنينة حجمية سعة (١٠) مليلتر مع اضافة قطرة واحدة من حامض النتريك المركز لغرض الهضم ومن ثم يضاف (٤) مليلتر من الكاشف بتركيز (٠.٠٠١) مولاري ، كما وتم اضافة الحجم المثلى من المزيجين رقم (١) و(٢) من عوامل الحجب الفقرة (٣-٥-٨) ثم اكمل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر مع ضبط الدالة الحامضية عند (٤) وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (٦٣٦) نانوميتر مقابل محلول المرجع. بعد ذلك تم تقدير ايون النحاس في نفس المصل باستخدام مطيافية الامتصاص الذري اللهبى.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة Result and Discussion

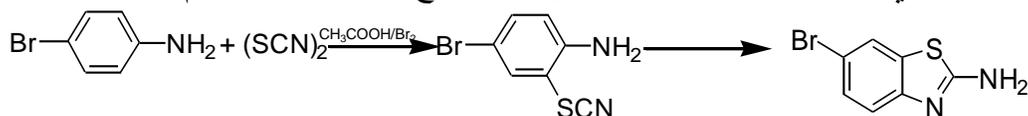
٣-١ تحضير الكاشف ٢- (٦- برومو- ٢ - بنزوثيازوليل ازو)-٤- كلوروفينول

٢- (٦- Bromo-٢-benzothiazolyazo)- ٤ – Chloro phenol (BrBTACI)

٣-١-١ تحضير المركب العضوي الاولي ٢-امينو- ٦- برومو بنزوثيازول

٢-Amino- ٦- bromobenzothiazole

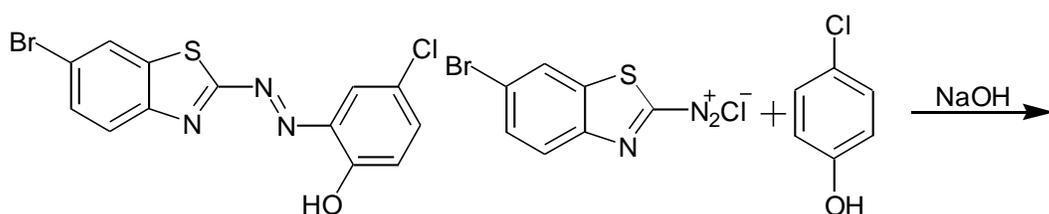
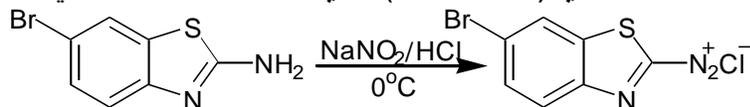
تضمنت الخطوة الاولى من التحضير ادخال مجموعة (-SCN) بطريقة الثايسيانوجين في الموقع اورثو للمركب ٤- برومو انلين في وسط حامضي وذلك باستعمال سائل البروم المذاب في حامض الخليك الثلجي ، ثم تتبع بالخطوة الثانية التي تتضمن تفاعل ثانوي بين مجموعة الامين ومجموعة الثايسيانات حيث يتم الغلق الحلقي في وسط حامضي مبرد ليتكون مشتق الثيازول ، بعد ذلك يتم الترسيب في محيط قاعدي للحصول على راسب ذو لون اصفر فاتح. ويمثل التفاعل التام بالمعادلة الاتية:



٣-١-٢ تحضير الكاشف ٢- (٦- برومو- ٢ - بنزوثيازوليل ازو)-٤- كلوروفينول

٢- (٦- Bromo-٢-benzothiazolyazo)- ٤ – Chloro phenol

حضر هذا الكاشف عن طريق ديدزة مشتق الثيازول وذلك باضافة محلول نترت الصوديوم الى مشتق الثيازول المحضر في الخطوة السابقة والمذاب في حامض الخليك وحامض الهيدروكلوريك المركز والماء المقطر ، وتبريد المحلول الى درجة صفر مئوي ومن ثم اضافة هذا المحلول الى محلول ال-٤- كلورو فينول القاعدي مع مراعاة التبريد لانجاح عملية الازدواج ويعادل المحلول الناتج للحصول على المركب العضوي (BrBTACI) الذي يكون ذا لون احمر بني. ويمكن توضيح خطوات التفاعل كالاتي:



٢-٣ تشخيص الكاشف المحضر

شخص الكاشف (BrBTACI) بواسطة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية وأطياف الأشعة تحت الحمراء.

١- اطياف الأشعة تحت الحمراء

يبين الشكل (١-٣) طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف المحضر حيث يعطي هذا الكاشف حزمة امتصاص متوسطة وحادة عند التردد (٣٤٥٠) سم^{-١} حيث تعود هذه الحزمة الى الاهتزاز المطي للاصرة (O-H) في الموقع بارا للبارا كلورو فينول^(١٧٨)، كما اظهر طيف الكاشف حزمتي امتصاص ضعيفتي الشدة عند التردد (٢٩٢٢) سم^{-١} و (٣٠٨٧) سم^{-١} تعودان إلى اهتزازات المط للاصرة (C-H) الأليفاتية والاروماتية على التوالي^(١٧٩).

كذلك اظهر طيف الكاشف حزمة قوية عند التردد (١٦٢٧) سم^{-١} مع حزمة كتفية عند التردد (١٧٠٥) سم^{-١} تعودان الى اهتزازات المط للاصرة (C=N) لحلقة الثيازول المقترنة، فضلاً عن ظهور حزمة متوسطة الشدة عند التردد (١٤٣٨) سم^{-١} مع حزمة كتفية عند التردد (١٣٩٥) سم^{-١} تعودان الى الاهتزازات المط للاصرة (C=C) لحلقة الثيازول المقترنة^(١٨٠).

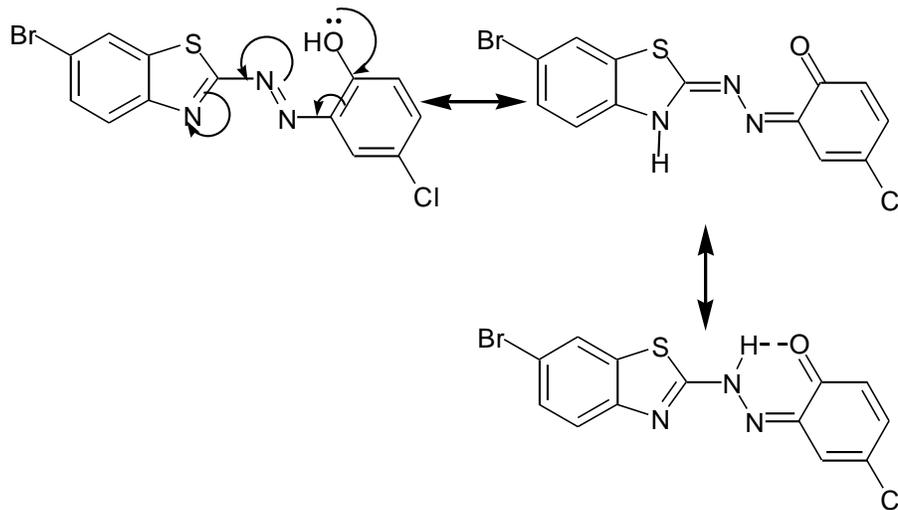
كما اظهر طيف الكاشف الحر حزمة امتصاص متوسطة الشدة عند التردد (١٢٧٤) سم^{-١} تعود الى التذبذب الاهتزازي للاصرة (C-S)^(١٨١).

كذلك اظهر طيف الكاشف حزمة امتصاص قوية عند التردد (١٥٢٩) سم^{-١} تعود الى اهتزاز مط مجموعة الازو الجسرية (N=N)^(١٨٢,١٨٣).

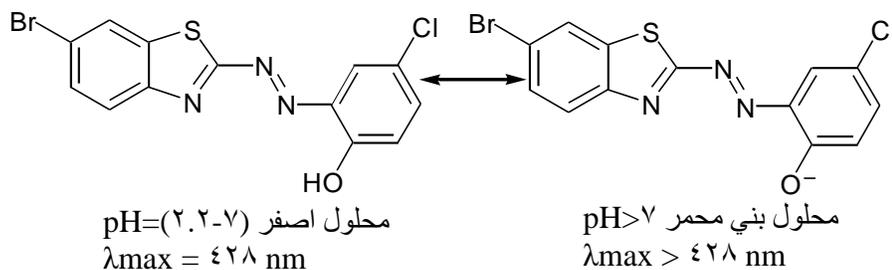
زيادة على ذلك فان هناك حزماً ظهرت ضمن المدى (٦٠٠-٨٠٠) سم^{-١} و (٥٠٠-٧٥٠) سم^{-١} تعود للاهتزاز الامتطاطي لكل من اصرتي (C-Cl) و (C-Br) على التوالي^(١٨٤).

٢- اطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للكاشف

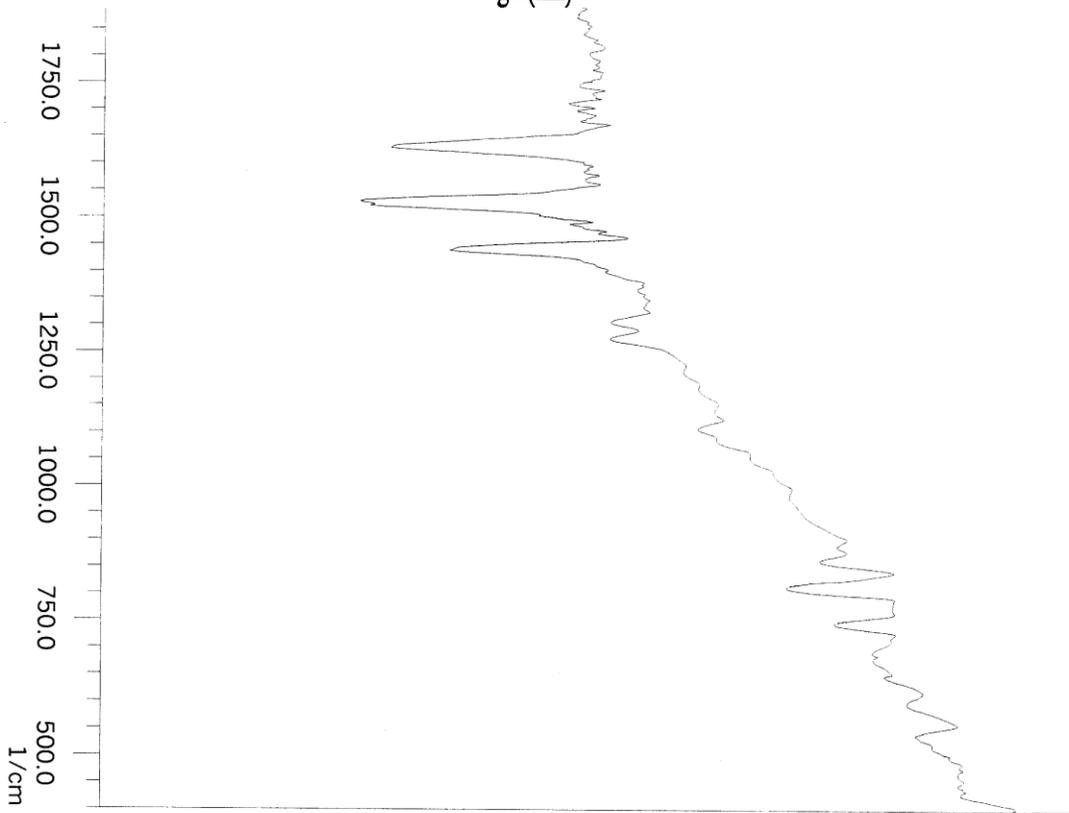
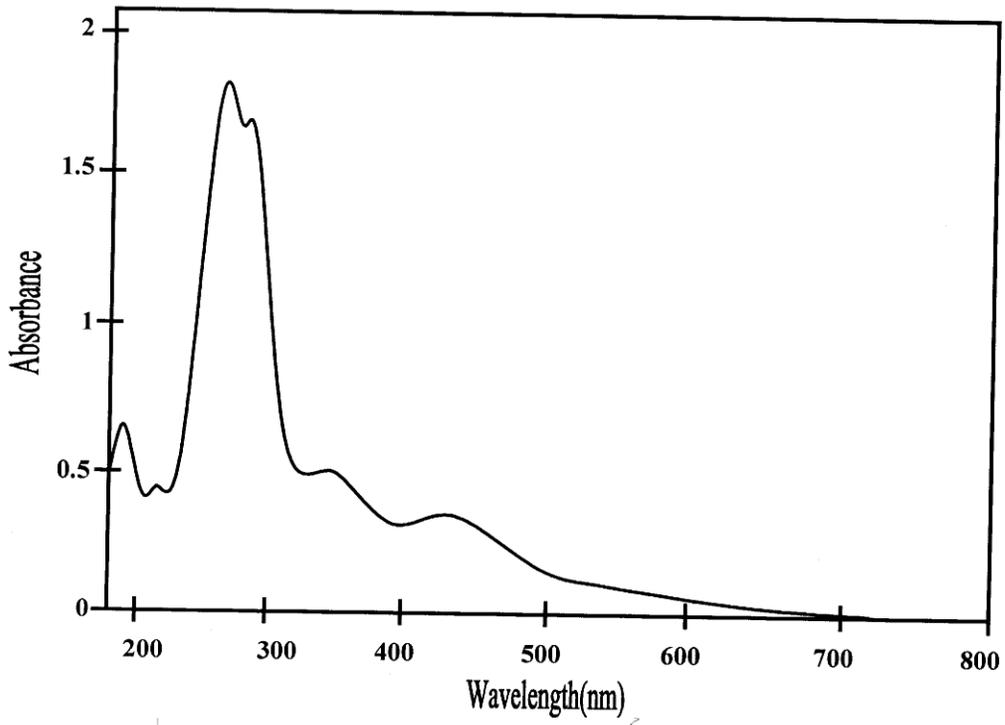
يبين الشكل (٢-٣) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للكاشف (BrBTACI) اذ يتبين منه احتوائه على ثلاث حزم رئيسية الاولى عند (٢٦٦) نانوميتر والثانية عند (٣٣٤) نانوميتر وهذه الحزم تمثل الاثرات الموضعية $\pi \rightarrow \pi^*$ للحلقات الاروماتية اما الحزمة الثالثة فقد ظهرت عند الطول الموجي (٤٢٨) نانوميتر وقد تمثل الانتقالات الالكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ العائدة للحلقة المقترنة من خلال مجموعة الازو الجسرية (-N=N-) الخاصة بانتقال الشحنة Charge transfer والمعروف عن هذه الانتقالات انها تحدث بصورة رئيسية من حلقة البنزين الى الحلقات غير المتجانسة^(١٨٥)، وفي الكاشف قيد البحث فقد تحدث الانتقالات من حلقة البنزين في الباراكيلوروفينول الى حلقة الثيازول عبر مجموعة الازو وكما موضح في ادناه:



كما وقد لوحظ عدم تأثر هذه القمم عند تغيير الدالة الحامضية لمحلول الكاشف من (٧-٢.٢) وان زيادة الدالة الحامضية عن (٧) ادت الى حدوث ازاحة حمراء نحو طول موجي اعلى ويمكن تفسير هذه الحالة في ضوء التوازن الاتي:

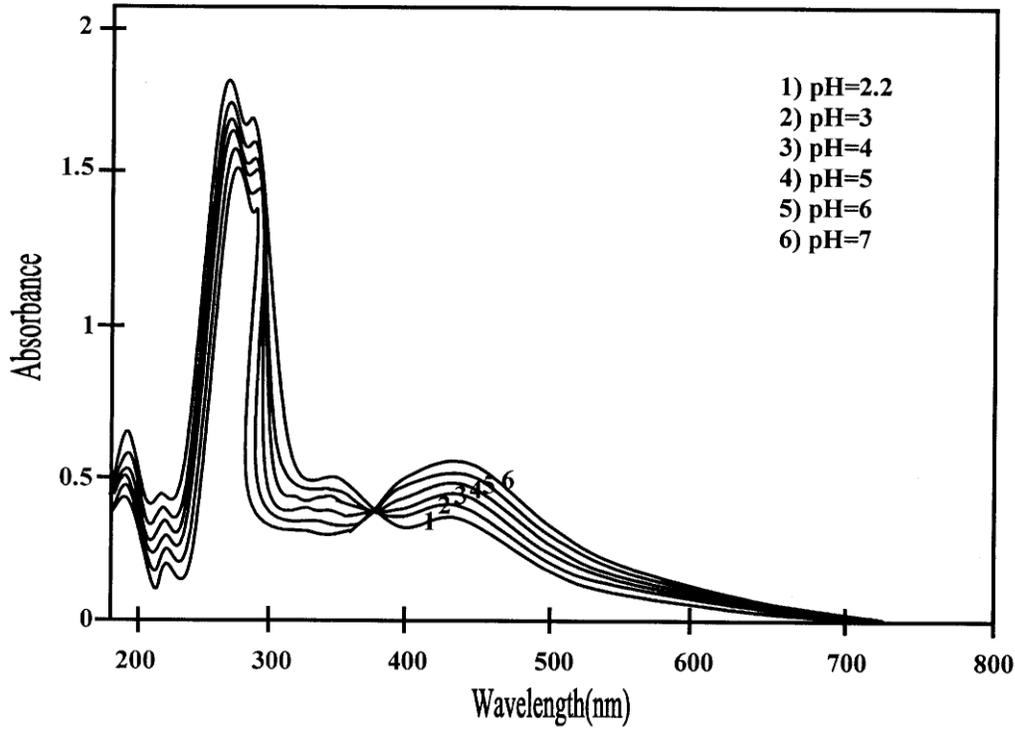


وهذا يتفق مع الدراسات العديدة^(٤٣) والتي اثبتت بان هذا النوع من الكواشف يعاني تغييراً في الطول الموجي للامتصاص الاعظم عند تغيير الدالة الحامضية للمحلول ، كما ويبين الشكل (٣-٣) تكون نقطة الايزوبيستك isobestic point التي تم الحصول عليها من مسح طيف الكاشف عند مدى pH من (٢.٢-٧).



ת
ת
ו

الشكل (٢-٣) طيف امتصاص الكاشف (BrBTACl)
 الشكل (٣-٣) طيف امتصاص محلول الكاشف عند مدى pH مختلف وتكون نقطة الايزوبستك



٣-٣ الاختبارات الاولى لتفاعل (BrBTACl) مع عدد من الايونات الفلزية

يبين الجدول (١-٣) نتائج الدراسة الاولى لتفاعل الكاشف مع (٢٢) ايوناً فلزياً مع تثبيت ظروف التفاعل من تركيز ودرجة حرارة ودالة حامضية ، ومن خلال هذه النتائج تم التعرف على الايونات التي تتفاعل مع الكاشف والتي تعطي محاليل ملونة او رواسب يمكن الافادة منها في التحليل الكمي والنوعي ، اذ تبين من الدراسة ان الايونات التي يمكن ان تعطي كشفاً موجباً مع الكاشف هي :- Ni^{2+} ، Cu^{2+} ، Ba^{2+} ، Bi^{3+} ، CrO_4^{2-} ، Ca^{2+} ، Pb^{2+} ، Ag^+ ، Co^{2+} ، Mg^{2+} ، Hg^{2+} ، Cd^{2+} ، Zn^{2+} ، WO_4^{2-}

اما بقية الايونات المدونة في هذا الجدول فانها لا تعطي كشفاً موجباً ضمن ظروف التجربة المنتخبة.

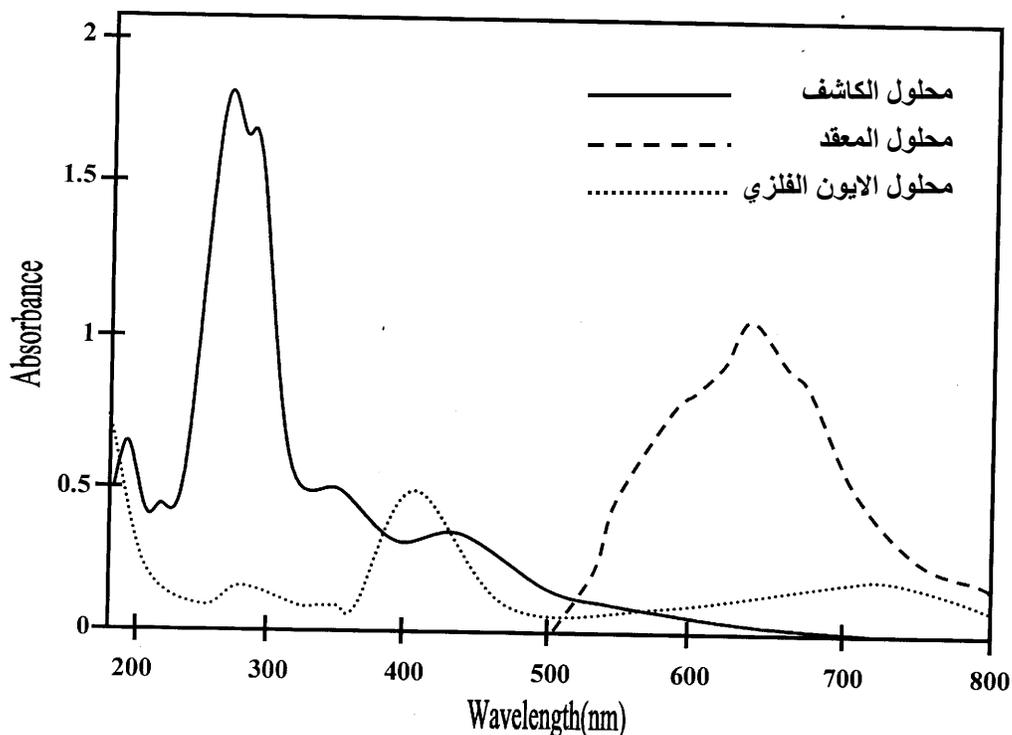
الجدول (٣-١) نتائج الفحوصات الأولية لتفاعل الكاشف (BrBTACl) مع عدد من الأيونات الموجبة

ت	الأيون	لون محلوله	لون المحلول بعد إضافة الكاشف	لون المحلول او الراسب في الوسط الحامضي	لون المحلول او الراسب في الوسط القاعدي	لون المحلول او الراسب بعد التسخين إلى ٦٠ م	الاستنتاج
١	Cu^{2+}	ازرق فاتح	محلول اخضر	محلول اصفر فاتح	محلول اخضر	محلول اخضر	يتفاعل
٢	Ni^{2+}	اخضر فاتح	محلول اخضر غامق	محلول اخضر مصفر	محلول اخضر محمر	محلول اخضر	يتفاعل
٣	Zn^{2+}	عديم اللون	محلول اخضر مصفر	محلول اصفر	محلول اخضر مصفر	تكون راسب بني	يتفاعل
٤	Cd^{2+}	عديم اللون	محلول اخضر مصفر	محلول اصفر فاتح	محلول اخضر بني	محلول اخضر مصفر	يتفاعل
٥	Hg^{2+}	عديم اللون	محلول اخضر	محلول اصفر فاتح	تكون راسب اخضر	محلول اخضر	يتفاعل
٦	K^{+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
٧	Na^{+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
٨	Mg^{2+}	عديم اللون	محلول بني محمر	محلول اصفر	محلول بني محمر	محلول بني محمر	يتفاعل
٩	Co^{2+}	محلول وردي فاتح	محلول اصفر بني	محلول اصفر بني	محلول بني محمر	محلول اصفر بني	يتفاعل
١٠	Sr^{2+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
١١	Mn^{2+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
١٢	Ag^{+}	عديم اللون	تعكر المحلول وتكون راسب	تكون راسب برتقالي	تكون راسب بني مخضر	تكون راسب اسمر اكثر كثافة	يتفاعل
١٣	Pb^{2+}	عديم اللون	محلول اخضر	محلول اصفر فاتح	محلول اخضر	محلول اخضر	يتفاعل
١٤	Ca^{2+}	عديم اللون	تكون راسب بني	راسب بني	راسب بني	راسب بني	يتفاعل
١٥	Fe^{2+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
١٦	CrO_4^{2-}	محلول اصفر براق	محلول بني محمر	محلول اصفر	محلول بني محمر	محلول بني محمر	يتفاعل
١٧	Bi^{3+}	عديم اللون	محلول وراسب ضبابي	محلول وراسب ابيض برتقالي	محلول وراسب ابيض	محلول ضبابي اصفر	يتفاعل
١٨	Ba^{2+}	عديم اللون	تكون راسب برتقالي	تكون راسب برتقالي	تكون راسب برتقالي	تكون راسب برتقالي	يتفاعل
١٩	Al^{3+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
٢٠	As^{3+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
٢١	WO_4^{2-}	عديم اللون	محلول اصفر محمر	محلول اصفر فاتح	محلول احمر فاتح	محلول اصفر محمر	يتفاعل
٢٢	NH_4^{+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل

٤-٣ معقد النيكل

١-٤-٣ طيف الامتصاص

يبين الشكل (٤-٣) اطياف الامتصاص لكل من معقد النيكل ومحلولي الكاشف والايون الفلزي كلاً على انفراد، اذ اظهر محلول المعقد قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (٦٤٢.٨) نانوميتر عند $\text{pH} = ٣.٧$ وهي قمة مغايرة لقمة امتصاص محلولي الكاشف والايون الفلزي مما يدل على تكون المعقد. الشكل (٤-٣) اطياف امتصاص لكل من معقد النيكل ومحلولي الكاشف والايون الفلزي



٢-٤-٣ تحديد الظروف الفضلى للمعقد Optimum Conditions

أ- حجم الكاشف

يبين الجدول (٢-٣) تغير قيم امتصاصية محلول معقد النيكل مع اضافة حجوم مختلفة من الكاشف بتركيز (٠.٠٠١) مولاري ، اذ يتضح من الجدول ان الحجم الافضل هو (٢) مليلتر لاكمال التفاعل لـ (٠.٥) مليلتر من محلول ايون النيكل بتركيز (٣) جزء بالمليون عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (٦٤٢.٨) نانوميتر.

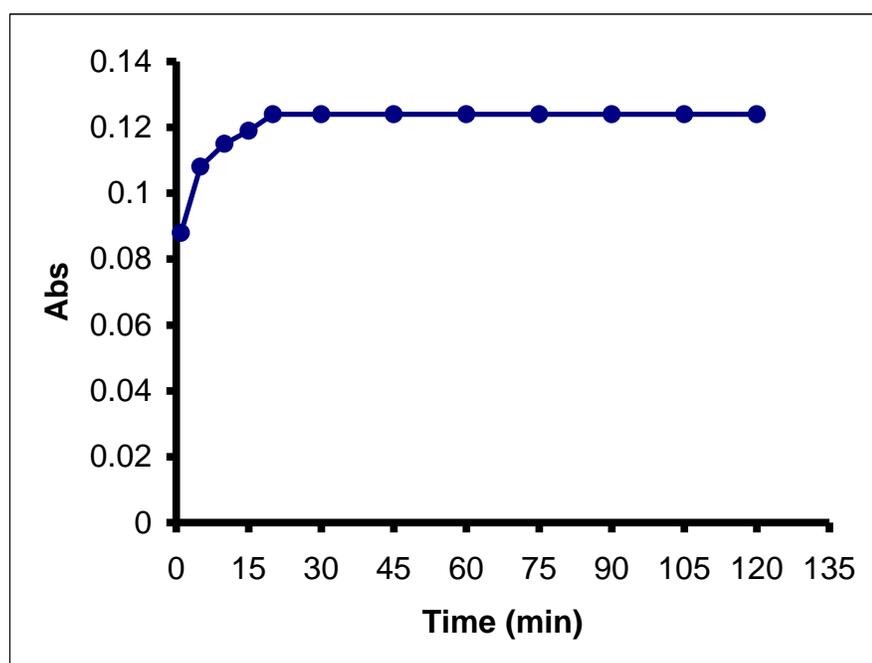
الجدول (٢-٣) حجم الكاشف الافضل لاستكمال التفاعل لمعقد النيكل

حجم الكاشف ٠.٠٠١ مولاري بالمليتر	قيمة الامتصاص الى (٠.٥) مليلتر من (٣) جزء بالمليون Ni^{2+} عند ٦٤٢.٨ nm
٠.٥	٠.٠٢٨
١	٠.٠٤٣
١.٥	٠.٠٩١

٢	٠.١٢٨
٢.٥	٠.١١٩
٣	٠.١١٧
٣.٥	٠.١٠٤
٤	٠.١٠٤

ب- تأثير المدة الزمنية

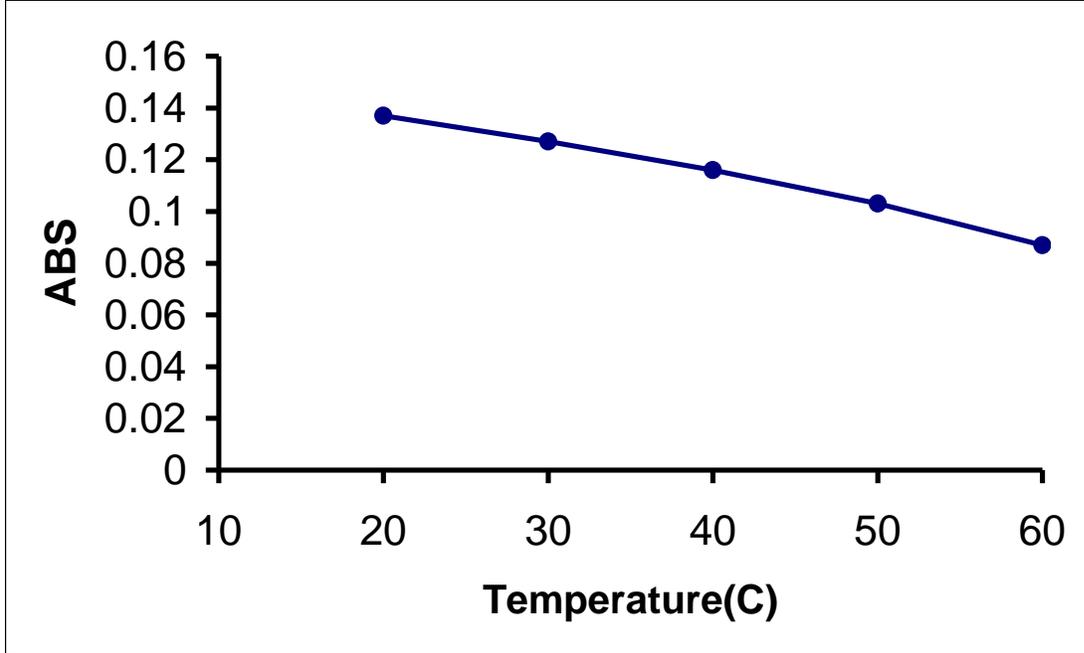
يبين الشكل (٣-٥) تغير امتصاصية محلول معقد النيكل بزيادة المدة الزمنية، اذ يلاحظ من الشكل بقاء قيمة امتصاصية المعقد ثابتة تقريبا الى مدة زمنية تصل الى (٢٤) ساعة مما يدل على ان المعقد ذو ثبوتية عالية، وثبتت مدة خمس عشرة دقيقة بوصفها وقتاً مفضلاً لاكتمال التفاعل.



الشكل (٣-٥) ثبوتية معقد النيكل المتكون مع الزمن

ج - تأثير درجة الحرارة

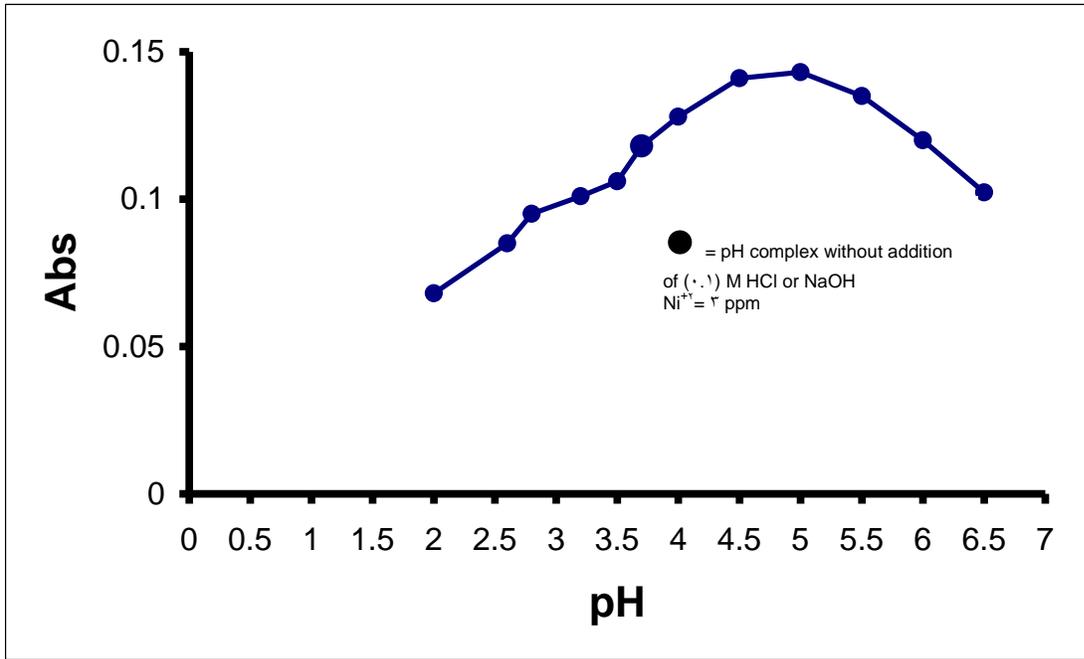
يبين الشكل (٦-٣) تأثير درجة الحرارة على امتصاصية محلول معقد النيكل، اذ يلاحظ من الشكل ان لدرجة الحرارة تأثيراً على ثبوتية المعقد واعتبرت درجة الحرارة ما بين (٢٠-٢٥)°م هي الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على افضل امتصاص بعدها تقل امتصاصية المعقد وهذا يمكن ان يعزى الى تجزء المعقد او تفككه في درجات حرارة اعلى من (٥٠)°م.



الشكل (٦-٣) ثبوتية معقد النيكل مع درجة الحرارة

د- تأثير الدالة الحامضية

يبين الشكل (٧-٣) تغير امتصاصية محلول معقد النيكل بتغير pH المحلول حيث حصل انخفاض في قيمة الامتصاصية لمحلول المعقد عند الاتجاه الى pH حامضية وهذا يمكن ان يعزى الى تكون ايون الازوليوم الموجب والنتاج عن ارتباط بروتون الحامض القوي مع المزدوج الالكتروني غير المتأصر لننروجين حلقة الثيازول مما يؤدي الى تقليل فعالية الكاشف للتفاعل مع ايون النيكل وبالتالي نقصان في تركيز المعقد المتكون ، كما حصل انخفاض في قيمة الامتصاصية بعد (pH = ٥) لحصول منافسة بين الكاشف وايونات الهيدروكسيد والتي تتفاعل مع ايون النيكل لتكوين هيدروكسيد النيكل وبذلك تقل امتصاصية محلول المعقد بسبب نقصان فعالية الكاشف للتفاعل مع ايون النيكل ونقصان تركيز المعقد المتكون ، كما انه لم يتم تجاوز pH اكثر من ٦.٥ لحصول ترسيب للنيلك على هيئة هيدروكسيد ، لذا يتضح انه بالامكان تقدير ايون النيكل بهذا الكاشف في مدى من pH يتراوح بين (٣-٥).



الشكل (٧-٣) تأثير الدالة الحامضية على امتصاصية معقد النيكل

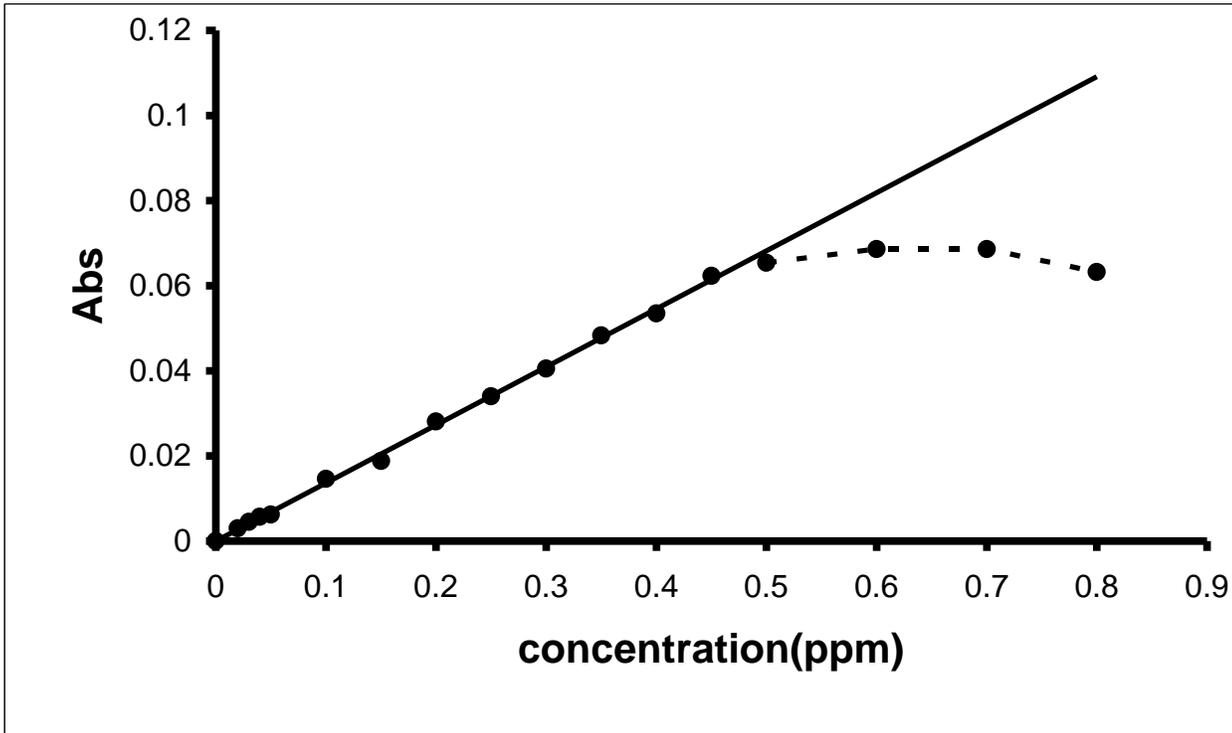
٣-٤-٣ منحنى المعايرة

يبين الشكل (٨-٣) منحنى المعايرة لمعدن النيكل ويظهر انطباقه لقانون بير في مدى (٠.٠٢-٠.٥) جزء بالمليون من محلول ايون النيكل عند الطول الموجي (٦٤٢.٨) نانومتر وبمعامل ارتباط $r = 0.9986$ وبحد كشف (٠.٠١٣) جزء بالمليون ، وكانت قيمة معامل الامتصاص المولاري (E) تساوي ٠.٨ $\times 10^4$ لتر.مول^{-١}.سم^{-١} ، كما تم حساب حساسية ساندل Sandell Sensitivity من خلال حساب معامل الامتصاص النوعي (a) من العلاقة الاتية:

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

$$S = \frac{0.001}{a} \dots\dots\dots(٢-٣)$$

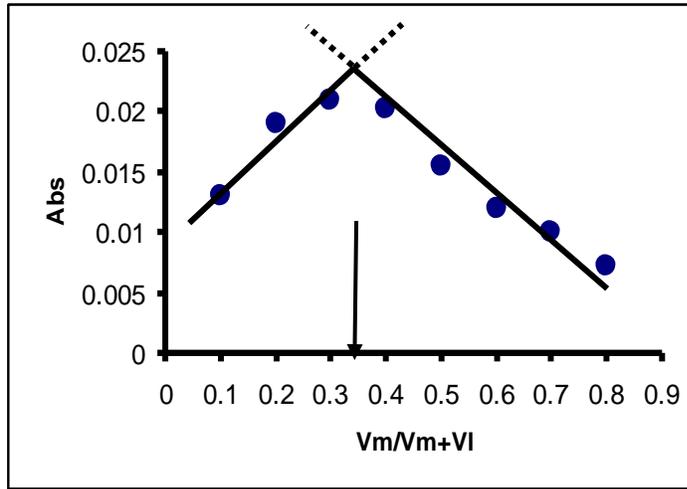
وكانت تساوي (٠.٠٠٧٣) مايكروغرام.سم^{-٢} ، ومن خلال هذه النتائج يتبين ان الطريقة حساسة زيادة على امكانية استعمالها في تعيين التراكيز الواطنة من النيكل.



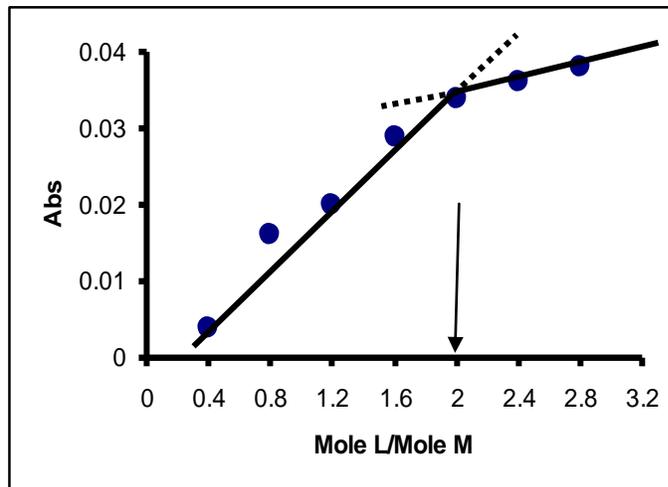
الشكل (٨-٣) منحنى المعايرة للنيكل

٣-٤-٤ طبيعة المعقد

يبين الشكلين (٣-٩) و(٣-١٠) طريقتي التغيرات المستمرة والنسب المولية لمعقد النيكل مع الكاشف ، اذ يستنتج من هذين الشكلين ان نسبة النيكل الى الكاشف هي (١:٢) عند $\text{pH} = ٣.٧$.



الشكل (٣-٩) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد النيكل عند $\text{pH} = ٣.٧$



الشكل (٣-١٠) طريقة النسب المولية لمعقد النيكل عند $\text{pH} = ٣.٧$

٣-٤-٥ حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقد

تم حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقد النيكل بموجب المعادلات (١-١) و (١-٢) و (١-٣) اذ تبين بعد تطبيق هذه المعادلات ان درجة التفكك تساوي (٠.٢٩) وقيمة ثابت الاستقرار تساوي ١٧.٢×١٠^6 لتر^٢مول^{-٢} مما يدل على ان المعقد ذو استقرار عالية ويمكن دراسته بسهولة.

٣-٤-٦ تعيين شحنة المعقد

لتعيين شحنة المعقد المتكون من تفاعل الكاشف (BrBTACI) مع ايون النيكل مُرر محلول المعقد الذائب على المبادل الايوني الموجب مرة وعلى المبادل الايوني السالب مرة اخرى ، اذ يبين الجدول (٣-٣) قيم امتصاصية معقد النيكل قبل وبعد امرارها على المبادل الايوني (الموجب والسالب):

الجدول (٣-٣) قيم امتصاصية معقد النيكل قبل وبعد امراره على المبادل الايوني (الموجب والسالب) (تشير الدفعة (٠) الى امتصاصية المعقد قبل امراره على المبادل الايوني)

الدفعة	امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل الموجب	الدفعة	امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل السالب
٠	٠.٠٨٦	٠	٠.٠٨٦
١	٠.٠٨٠	١	٠.٠٧٩
٢	٠.٠٨٢	٢	٠.٠٨١
٣	٠.٠٨٤	٣	٠.٠٨٢
٤	٠.٠٨٤	٤	٠.٠٨٥

اذ تشير النتائج من الجدول اعلاه الى ان الامتصاصية للمعقد تبقى ثابتة تقريباً بعد امرار محلول المعقد في كلا المبادلين الموجب والسالب اي ان المعقد لا يحتجز وهذه دلالة على ان معقد النيكل مع الكاشف (BrBTACI) متعادل.

٣-٤-٧ الدقة والضبط

تم التعبير عن دقة الطريقة التحليلية من خلال حساب الانحراف القياسي النسبي المئوي (% R.S.D) لتركيز (٠.٣) جزء بالمليون من محلول ايون النيكل كما موضح في ادناه:

مربع الانحراف ($X_i - X$) ^٢	الانحراف عن المعدل ($X_i - X$)	الامتصاص X_i	رقم القراءة
٠.٠	٠.٠	٠.٠٦٨	١
١×١٠^{-٦}	+٠.٠٠١	٠.٠٦٩	٢
٠.٠	٠.٠	٠.٠٦٨	٣
٤×١٠^{-٦}	-٠.٠٠٢	٠.٠٦٦	٤
٠.٠	٠.٠	٠.٠٦٨	٥
١×١٠^{-٦}	+٠.٠٠١	٠.٠٦٩	٦
٠.٠	٠.٠	٠.٠٦٨	٧
$\sum (X_i - X)^2 = ٦ \times ١٠^{-٦}$		$\sum X_i = ٠.٤٧٦$ المعدل ($X = ٠.٠٦٨$)	

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

يتم حساب الانحراف القياسي (S.D) وفق المعادلة التالية:

.....(٣-٣)

$$S.D = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}}$$

وبالتعويض ينتج

$$S.D = \sqrt{\frac{6 \times 10^{-6}}{6}} = 0.001$$

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

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

$$\%R.S.D = \frac{0.001}{0.068} \times 100 = 1.4\%$$

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

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

$$D.L = \frac{0.3 \times 0.001 \times 3}{0.068} = 0.013 \text{ ppm}$$

ولإيجاد ضبط الطريقة التحليلية تم حساب كل من الخطأ النسبي المئوي (%E_{rel}) ونسبة الاستيعادية (%R_e) باستعمال المعادلات (١-٢) و (٢-٢) وتركيز (٠.٣) جزء بالمليون من محلول ايون النيكل.

القيمة الحقيقية = ٠.٣ جزء بالمليون
القيمة التحليلية = ٠.٢٩٤ جزء بالمليون
d = -٠.٠٠٦ جزء بالمليون

$$\%E_{rel} = \frac{d}{\mu} \times 100 = \frac{-0.006}{0.3} \times 100 = -2\%$$

$$\%R_e = 100 - \%E_{rel} = 100 - 2 = 98\%$$

ومن خلال قيم كل من %R.S.D و %E_{rel} و %R_e يمكن الاستدلال على ان الطريقة الطيفية التحليلية المتبعة في تعيين النيكل بهذا الكاشف ذات دقة وضبط جيدين.

٣-٤-٨ الحجب

خلال هذه الدراسة تم استعمال عوامل حجب مختلفة لحجب الايونات Cu^{2+} ، Zn^{2+} ، Cd^{2+} ، Hg^{2+} ، Mg^{2+} ، Co^{2+} ، Ag^+ ، Pb^{2+} ، Ca^{2+} ، CrO_4^{2-} ، Bi^{3+} ، Ba^{2+} ، WO_4^{2-} عند وجودها كلاً على انفراد مع ايون النيكل وبتركيز (٥) جزء بالمليون، علماً ان تركيز ايون النيكل في المحلول هو (١٠) جزء بالمليون، اذ تم في البداية دراسة الايونات المتداخلة ومعرفة مدى تداخلها مع ايون النيكل وكما موضح في الجدول (٣-٤)

الجدول (٣-٤) الايونات التي تتداخل مع ايون النيكل

الايون المتداخل	الصيغة الموجودة فيها	تركيز الايون المتداخل ppm	الخطأ النسبي %
Cu^{2+}	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	٥	+١٥.٥
Zn^{2+}	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	٥	+٥.١
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	٥	+٥.٩
Hg^{2+}	HgCl_2	٥	+٤.٤
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	٥	+٦.٦
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	٥	+٢.٢
Ag^+	AgNO_3	٥	-٧.٤
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	٥	+٢.٩
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	٥	+٨.١
CrO_4^{2-}	K_2CrO_4	٥	+٢.٢
Bi^{3+}	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	٥	+١١.١
Ba^{2+}	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	٥	-١.٤
WO_4^{2-}	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	٥	+١.٤

كما تمت دراسة تأثير عوامل الحجب المختلفة (حيث تم اختيار ٦ عوامل حجب تعمل على حجب معظم الايونات المتداخلة) على امتصاصية معقد النيكل بأخذ (٢) مليلتر من (٠.٠١) مولاري من عوامل الحجب وكما موضح في الجدول (٣-٥)

الجدول (٥-٣) تأثير عوامل الحجب

Masking Agent	Abs
Ascorbic acid (٠.٠١M , pH =٥)	٠.١٢٠
Citric acid (٠.٠١M , pH =٥)	٠.٠٢٤
Tartaric acid (٠.٠١M , pH =٥)	٠.١٢١
Sodium fluoride (٠.٠١M , pH =٥)	٠.١٢٢
٥-Sulpho-salicylic acid (٠.٠١M , pH =٥)	٠.١٢٠
Oxalic acid (٠.٠١M , pH =٥)	٠.٠٧٦

{امتصاصية معقد النيكل بدون أي اضافة (٠.١٢٤)}

اذ تدل النتائج ان كلاً من Citric acid و Oxalic acid تسبب حجب لايون النيكل في حين لا تؤثر بقية عوامل الحجب المختلفة او يكون تأثيرها قليلاً على امتصاصية معقد النيكل لذلك تم تكوين مزيجين ، مزيج رقم (١) يتألف من (٠.٠١) مولاري من Ascorbic acid و Tartaric acid اما المزيج رقم (٢) فيتكون من (٠.٠١) مولاري من Sodium fluoride و ٥-Sulpho-salicylic acid اما قيمة pH فكانت (٥) لكلا المزيجين ، بعد ذلك اجريت دراسة لمعرفة مدى تأثير اختلاف كمية احد المكونات مع بقاء كمية المكون الثاني ثابتة وكما موضح في الجدول (٦-٣):

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

حجم المزيج رقم (١) بالمليتر	حجم المزيج رقم (٢) بالمليتر	Abs
٠.٥	٢	٠.١٢٢
١	٢	٠.١١٧
٢	٢	٠.١١١
١	٠.٥	٠.١٠٩
١	١	٠.١١٢
١	٢	٠.١١٦

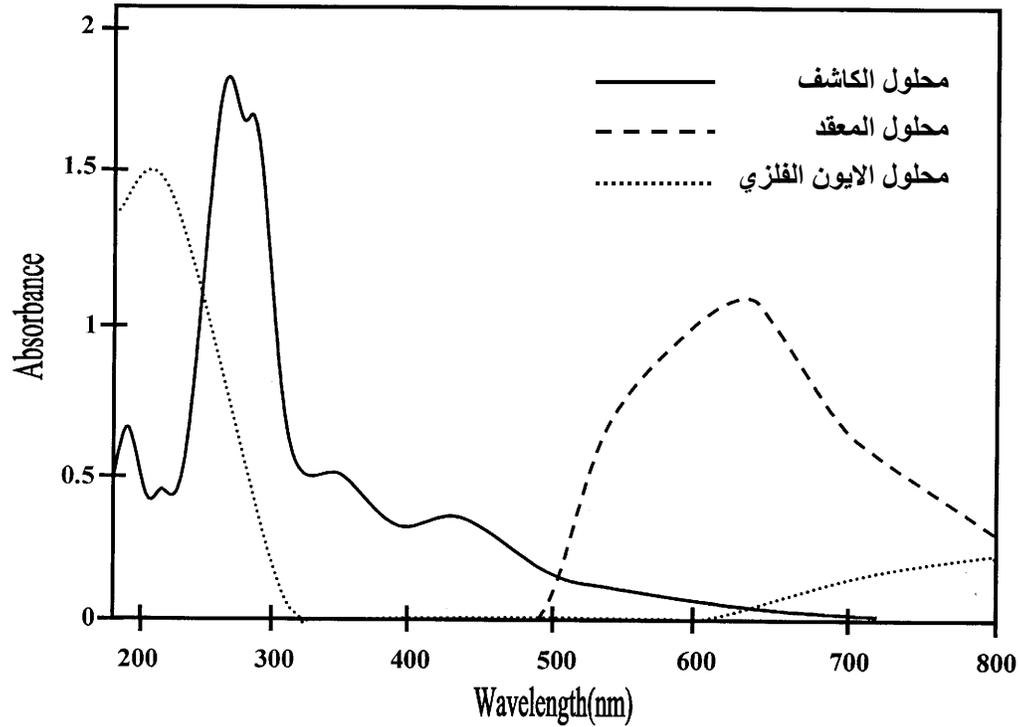
{امتصاصية معقد النيكل بدون أي اضافة (٠.١٢٤)}

اذ يلاحظ من الجدول حصول تغير في قيمة امتصاصية المحلول المعقد من اضافة حجومات مختلفة من مزيجي محلول التعقيد ما عدا الحجم (٠.٥) مليلتر من المزيج رقم (١) والحجم (٢) من المزيج رقم (٢) لذلك تعد هذه الحجومات هي الاكثر ملائمة في الاستعمال لغرض زيادة انتقائية الطريقة.

٥-٣ معقد النحاس

١-٥-٣ طيف الامتصاص Absorbtion Spectrum

يبين الشكل (٣-١١) أطيف الامتصاص لكل من معقد النحاس ومحلولي الكاشف والايون الفلزي ، اذ اظهر محلول المعقد قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (٦٣٦) نانوميتر عند $pH = 3.7$ وهي قمة مغايرة لقمة امتصاص محلولي الكاشف والايون الفلزي مما يدل على تكون المعقد. الشكل (٣-١١) أطيف امتصاص لكل من معقد النحاس ومحلولي الكاشف والايون الفلزي



٣-٥-٢ تحديد الظروف الفضلى للمعقد Optimum Conditions أ- حجم الكاشف

يبين الجدول (٣-٧) تغير قيم امتصاصية محلول معقد النحاس مع اضافة حجوم مختلفة من الكاشف بتركيز (٠.٠٠١) مولاري ، اذ يتضح من الجدول ان الحجم الافضل هو (٢) مليلتر لاكمال التفاعل لـ (٠.٥) مليلتر من محلول ايون النحاس بتركيز (٣) جزء بالمليون عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (٦٣٦) نانوميتر.

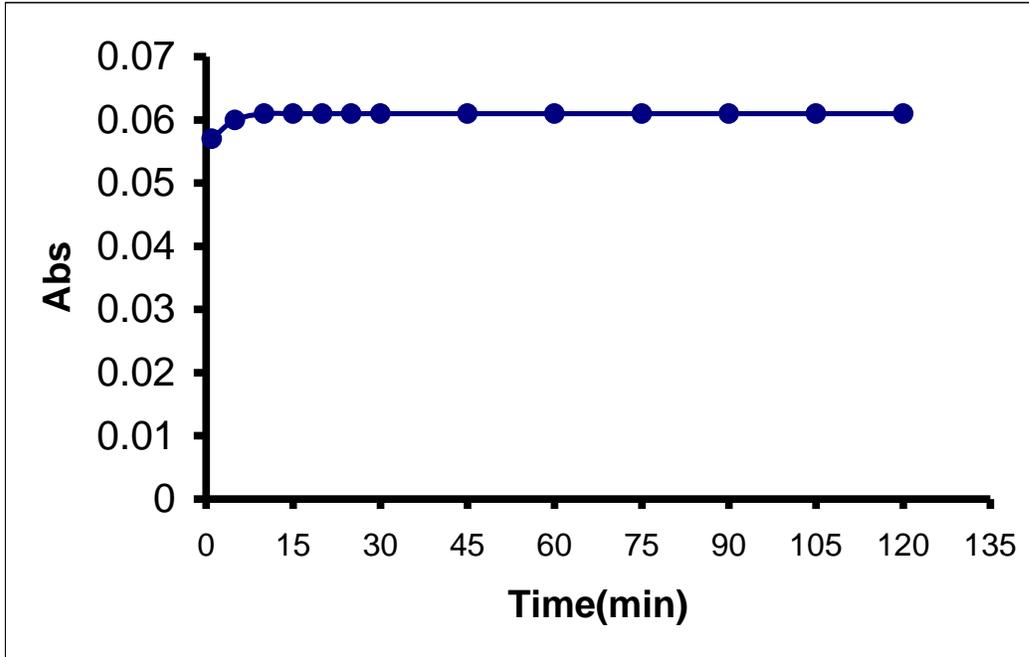
الجدول (٣-٧) حجم الكاشف الافضل لاستكمال التفاعل لمعقد النحاس

حجم الكاشف ٠.٠٠١ مولاري بالمليتر	قيمة الامتصاص الي (٠.٥) مليلتر من (٣) جزء بالمليون Cu^{+2} عند ٦٣٦ nm
٠.٥	٠.٠٢
١	٠.٠٣٢
١.٥	٠.٠٥٢
٢	٠.٠٥٦
٢.٥	٠.٠٤٧

٣	٠.٠٤٨
٣.٥	٠.٠٤٧
٤	٠.٠٤٨

ب- تأثير المدة الزمنية

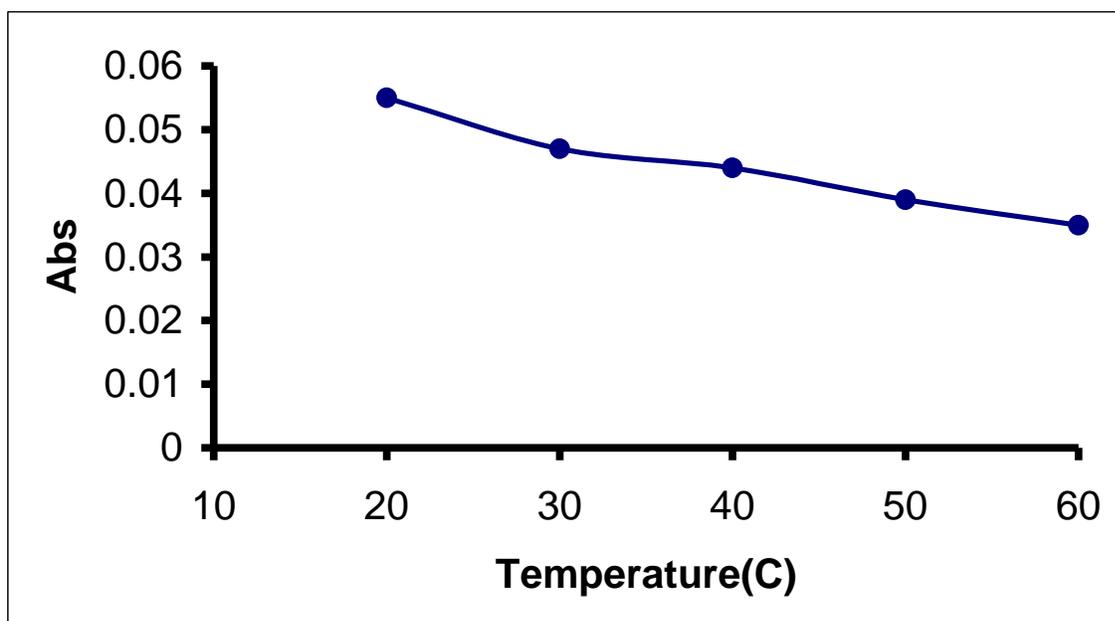
يبين الشكل (١٢-٣) تغير امتصاصية محلول معقد النحاس بزيادة المدة الزمنية ، اذ يلحظ من الشكل بقاء قيمة امتصاصية المعقد ثابتة تقريباً الى مدة زمنية تصل الى (٢٤) ساعة مما يدل على ان المعقد ذو ثبوتية عالية ، وثبتت مدة عشرة دقائق باعتبارها وقتاً مفضلاً لاكتمال التفاعل.



الشكل (١٢-٣) ثبوتية معقد النحاس المتكون مع الزمن

ج - تأثير درجة الحرارة

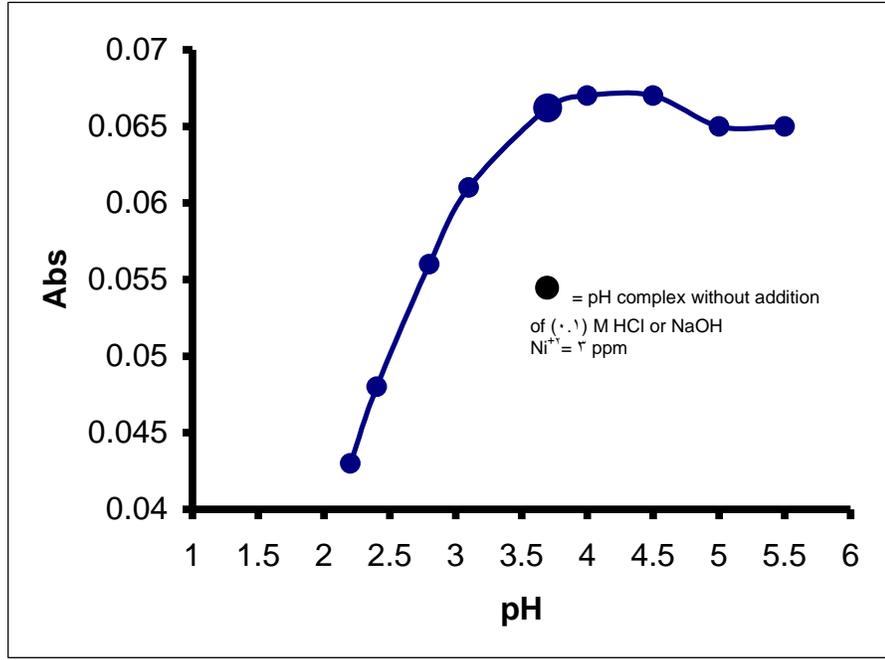
يبين الشكل (١٣-٣) تأثير درجة الحرارة على امتصاصية محلول معقد النحاس، اذ يلاحظ من الشكل ان لدرجة الحرارة تأثيراً على ثبوتية المعقد وعدت درجة الحرارة ما بين (٢٠-٤٠)°م هي الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على افضل امتصاص بعدها تقل امتصاصية المعقد التي يمكن ان تعزى الى تجزء المعقد او تفككه في درجات حرارة اعلى من (٥٠)°م.



الشكل (٣-١٣) ثبوتية معقد النحاس مع درجة الحرارة

د- تأثير الدالة الحامضية

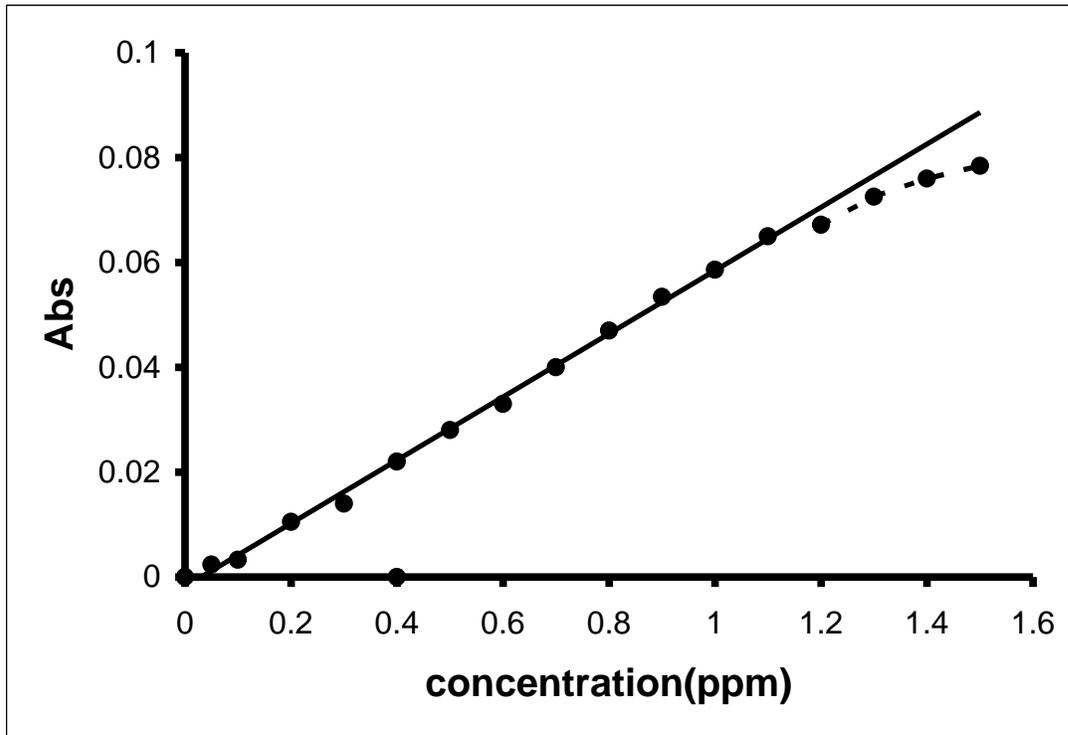
يبين الشكل (٣-١٤) تغير امتصاصية محلول معقد النحاس بتغير pH المحلول، حيث حصل انخفاض في قيمة الامتصاصية لمحلول المعقد عند الاتجاه الى pH حامضية وهذا يمكن ان يعزى الى تكون ايون الازوليوم الموجب والنتاج عن ارتباط بروتون الحامض القوي مع المزدوج الالكتروني غير المتأصر لنتروجين حلقة الثيازول مما يؤدي الى تقليل فعالية الكاشف للتفاعل مع ايون النحاس بالتالي نقصان في تركيز المعقد المتكون، كما حصل انخفاض في قيمة الامتصاصية بعد (pH = ٤.٥) لحصول منافسة بين الكاشف وايونات الهيدروكسيد والتي تتفاعل مع ايون النحاس لتكوين هيدروكسيد النحاس وبذلك تقل امتصاصية محلول المعقد بسبب نقصان فعالية الكاشف للتفاعل مع ايون النحاس ونقصان تركيز المعقد المتكون، كما انه لم يتم تجاوز pH اكثر من ٥ لحصول ترسيب للنحاس على هيئة هيدروكسيد، لذا يتضح انه بالامكان تقدير ايون النحاس بهذا الكاشف في مدى من pH يتراوح بين (٤.٥-٣.٥).



الشكل (٣-١٤) تأثير الدالة الحامضية على امتصاصية معقد النحاس

٣-٥-٣ منحنى المعايرة

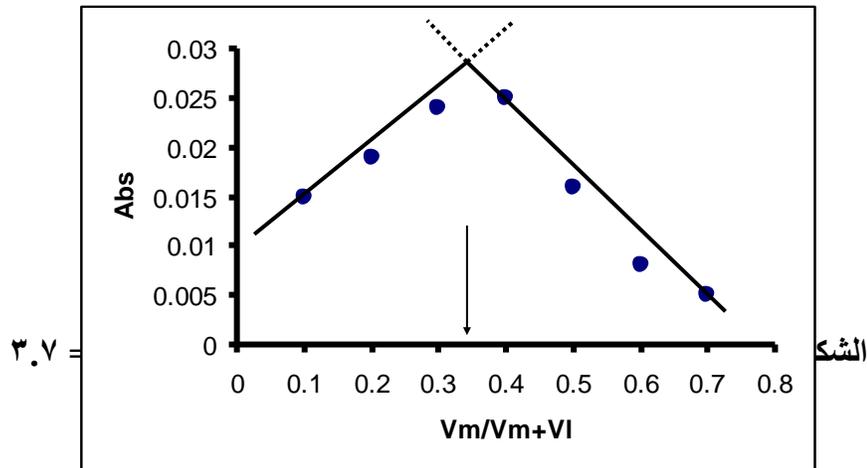
يبين الشكل (٣-١٥) منحنى المعايرة لمعقد النحاس ويظهر انطباقه لقانون بير في مدى (٠.٠٥ - ١.٢) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس عند الطول الموجي (٦٣٦) نانومتر وبمعامل ارتباط $r = 0.9976$ وبتد كشف (٠.٠٢٨) جزء بالمليون ، وكانت قيمة معامل الامتصاص المولاري (E) تساوي 0.38×10^4 لتر.مول^{-١}.سم^{-١} وبلغت حساسية ساندل Sandell Sensitivity (٠.٠١٦٦) مايكروغرام.سم^{-٢} ، ومن خلال هذه النتائج يتبين ان الطريقة حساسة زيادة على امكانية استعمالها في تعيين التراكيز الواطنة من النحاس.



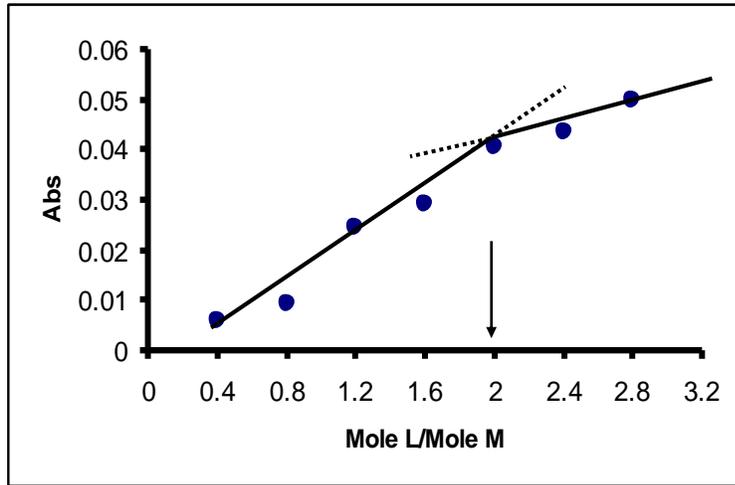
الشكل (٣-١٥) منحنى المعايرة للنحاس

٣-٥-٤ طبيعة المعقد

يبين الشكلين (٣-١٦) و(٣-١٧) طريقتي التغيرات المستمرة والنسب المولية لمعقد النحاس مع الكاشف ، اذ يستنتج من هذين الشكلين ان نسبة النحاس الى الكاشف هي (٢:١) عند $\text{pH} = 3.7$.



الشكل



الشكل (١٧-٣) طريقة النسب المولية لمعقد النحاس عند $\text{pH} = 3.7$

٥-٥-٣ حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقد

تم حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار لمعقد النحاس بموجب المعادلات (١-٢) و (١-٣) و (١-٣) إذ تبين بعد تطبيق هذه المعادلات ان درجة التفكك تساوي (٠.٣٥) وقيمة ثابت الاستقرار تساوي $10^6 \times 3.8$ لتر^٢ مول^{-٢} مما يدل على ان المعقد ذو استقرار عالية ويمكن دراسته بسهولة.

٦-٥-٣ تعيين شحنة المعقد

لتعيين شحنة المعقد المتكون من تفاعل الكاشف (BrBTACl) مع ايون النحاس يمرر محلول المعقد الذائب على المبادل الايوني الموجب مرة والمبادل الايوني السالب مرة اخرى اذ يبين الجدول (٣-٣) قيم امتصاصية معقد النحاس قبل وبعد امرارها على المبادل الايوني (الموجب والسالب):

الجدول (٣-٨) قيم امتصاصية معقد النحاس قبل وبعد امراره على المبادل الايوني (الموجب والسالب) (تشير الدفعة (٠) الى امتصاصية المعقد قبل امراره على المبادل الايوني)

الدفعة	امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل الموجب	الدفعة	امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل السالب
٠	٠.١٠٣	٠	٠.١٠٢
١	٠.٠٩٠	١	٠.٠٩٤
٢	٠.٠٩٦	٢	٠.٠٩٨
٣	٠.٠٩٧	٣	٠.٠٩٩
٤	٠.١٠١	٤	٠.١٠٠

اذ تشير النتائج من الجدول اعلاه الى ان الامتصاصية للمعقد تبقى ثابتة بعد امرار محلول المعقد في كلا المبادلين الموجب والسالب اي ان المعقد لا يحتجز وهذه دلالة على ان معقد النحاس مع الكاشف (BrBTACl) متعادل.

٧-٥-٣ الدقة والضبط

تم التعبير عن دقة الطريقة التحليلية من خلال حساب الانحراف القياسي النسبي المئوي (% R.S.D) لتركيز (٠.٤) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس كما موضح في ادناه:

رقم القراءة	الامتصاص X_i	الانحراف عن المعدل $(X_i - X)$	مربع الانحراف $(X_i - X)^2$
١	٠.٠٢٤	٠.٠	٠.٠
٢	٠.٠٢٤	٠.٠	٠.٠
٣	٠.٠٢٥	+٠.٠٠١	1×10^{-6}
٤	٠.٠٢٤	٠.٠	٠.٠
٥	٠.٠٢٤	٠.٠	٠.٠
٦	٠.٠٢٣	-٠.٠٠١	1×10^{-6}
٧	٠.٠٢٤	٠.٠	٠.٠
	$\sum X_i = 0.168$ المعدل ($X = 0.024$)		$\sum (X_i - X)^2 = 2 \times 10^{-6}$

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

وبالتعويض بالمعادلة (٣-٣) ينتج

$$S.D = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-6}}{6}} = 0.00057735$$

ثم حسبت قيمة الانحراف القياسي النسبي المئوي (%R.S.D) من العلاقة (٤-٣):

$$\% R.S.D = \frac{0.00057735}{0.024} \times 100 = 2.4\%$$

كما حسبت قيمة حد الكشف (D.L) من العلاقة (٥-٣):

$$D.L = \frac{0.4 \times 0.00057735 \times 3}{0.024} = 0.028 \text{ ppm}$$

ولايجاد ضبط الطريقة التحليلية تم حساب كل من الخطأ النسبي المئوي ($\%E_{rel}$) ونسبة الاستيعادية ($\%R_e$) باستعمال المعادلات (١-٢) و (٢-٢) وتركيز (٠.٤) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس

القيمة الحقيقية = ٠.٤ جزء بالمليون
 القيمة التحليلية = ٠.٣٨٦ جزء بالمليون
 $d = ٠.٠١٤$ - جزء بالمليون

$$\%E_{rel} = \frac{d}{\mu} \times 100 = \frac{-0.014}{0.4} \times 100 = -3.5\%$$

$$\%R_e = 100 - \%E_{rel} = 100 - 3.5 = 96.5\%$$

ومن خلال قيم كل من %R.S.D و %E_{rel} و %R_e يمكن الاستدلال على ان الطريقة الطيفية التحليلية المتبعة في تعيين النحاس بهذا الكاشف ذات دقة وضبط جيدين.

٨-٥-٣ الحجب

خلال هذه الدراسة تم استعمال عوامل حجب مختلفة لحجب الايونات Cd^{2+} ، Zn^{2+} ، Ni^{2+} ، WO_4^{2-} ، Ba^{2+} ، Bi^{3+} ، CrO_4^{2-} ، Ca^{2+} ، Pb^{2+} ، Ag^+ ، Co^{2+} ، Mg^{2+} ، Hg^{2+} على انفراد مع ايون النحاس في محاليل تحتوي على تركيز (٥) جزء بالمليون من هذه الايونات وبتركيز (١٠) جزء بالمليون من ايون النحاس اذ تم في البداية دراسة الايونات المتداخلة ومعرفة مدى تداخلها مع ايون النحاس وكما موضح في الجدول (٩-٣)

الجدول (٩-٣) الايونات التي تتداخل مع ايون النحاس

الايون المتداخل	الصيغة الموجود فيها	تركيز الايون المتداخل ppm	الخطأ النسبي %
Ni^{2+}	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	٥	-١١.٣

Zn ²⁺	ZnSO ₄ ·٧H ₂ O	٥	+٨.٤
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ ·٤H ₂ O	٥	+٥.٦
Hg ²⁺	HgCl ₂	٥	+١.٤
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ ·٦H ₂ O	٥	-٥.٩
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ ·٦H ₂ O	٥	+٤.٧
Ag ⁺	AgNO ₃	٥	+٥.٩
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	٥	-٦.٦
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ ·٤H ₂ O	٥	+١.٨
CrO ₄ ²⁻	K ₂ CrO ₄	٥	+٥.٩
Bi ³⁺	Bi(NO ₃) ₃ ·٥H ₂ O	٥	+٥.٩
Ba ²⁺	Ba(NO ₃) ₂	٥	-٢.٨
WO ₄ ²⁻	Na ₂ WO ₄ ·٢H ₂ O	٥	-١١.٣

كما تم دراسة تأثير عوامل الحجب المختلفة (حيث تم اختيار ٦ عوامل حجب تعمل على حجب معظم الايونات المتداخلة) على امتصاصية معقد النحاس بأخذ (٢) مليلتر من (٠.٠١) مولاري من عوامل الحجب وكما موضح في الجدول (١٠-٣)

الجدول (١٠-٣) تأثير عوامل الحجب

Masking Agent	Abs
Ascorbic acid (٠.٠١ M , pH = ٤)	٥.١٢٦
Citric acid (٠.٠١ M , pH = ٤)	٥.٥٣٨
Tartaric acid (٠.٠١ M , pH = ٤)	٥.٥٧٨
Sodium fluoride (٠.٠١ M , pH = ٤)	٥.١٢٢
o-Sulpho-salicylic acid (٠.٠١ M , pH = ٤)	٥.١١٨
Oxalic acid (٠.٠١ M , pH = ٤)	٥.٥٢٧

{امتصاصية معقد النحاس بدون أي اضافة (٥.١٢٨)}

اذ تدل النتائج ان كلاً من Citric acid و Oxalic acid و Tartaric acid تسبب حجب لايون النحاس في حين لاتؤثر بقية عوامل الحجب المختلفة او يكون تأثيرها قليلاً على امتصاصية معقد النحاس لذلك تم تكوين مزيجين، مزيج رقم (١) يتألف من (٠.٠١) مولاري من Ascorbic acid فقط اما المزيج رقم (٢) فيتكون من (٠.٠١) مولاري من Sodium fluoride و (٥) Sulpho-salicylic acid اما قيمة pH فكانت (٤) لكلا المزيجين ، بعد ذلك اجريت دراسة لمعرفة مدى تأثير اختلاف كمية احد المكونات مع بقاء كمية المكون الثاني ثابتة وكما موضح في الجدول (٣-١١):

الجدول (٣-١١) تأثير محلول مكونات التعقيد على امتصاصية معقد النحاس

Abs	حجم المزيج رقم (٢) بالمليتر	حجم المزيج رقم (١) بالمليتر
٠.١١٥	٢	٠.٥
٠.١٢٣	٢	١
٠.١١٩	٢	٢
٠.١٠٦	٠.٥	١
٠.١١٢	١	١
٠.١٠٥	٢	١

{امتصاصية معقد النحاس بدون أي اضافة (٠.١٢٨)}

اذ يلاحظ من الجدول حصول تغير في قيمة امتصاصية المحلول المعقد من اضافة حجوم مختلفة من مزيجي محلول التعقيد ما عدا الحجم (١) مليلتر من المزيج رقم (٢) والحجم (١) من المزيج رقم (٢) لذلك تعد هذه الحجوم هي الاكثر ملائمة في الاستعمال لغرض زيادة انتقائية الطريقة.

٦-٣ الرواسب

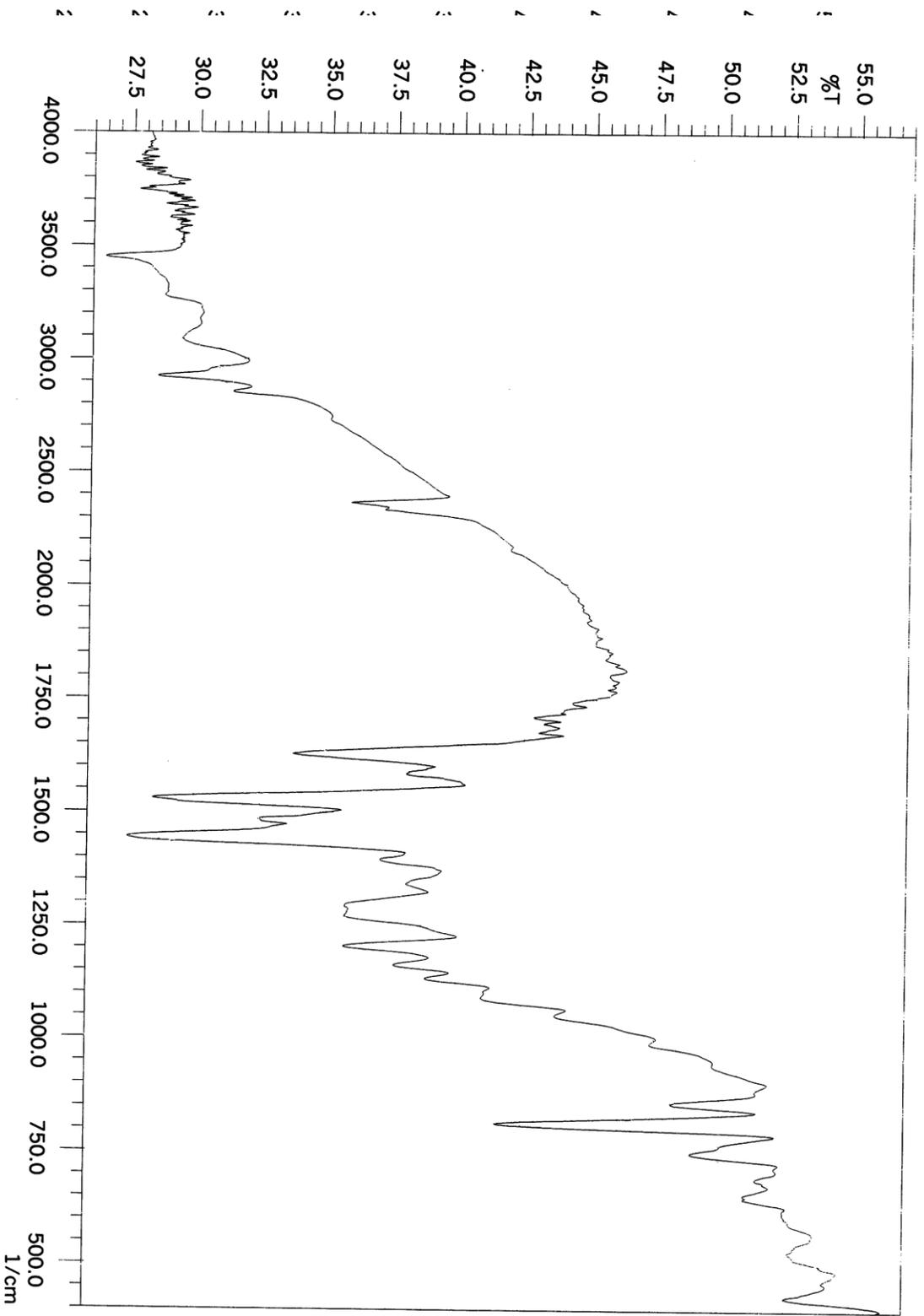
٦-٣-١ اطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدين المتكونين

يبين الشكلين (٣-١٨) و (٣-١٩) اطياف الاشعة تحت الحمراء لكل من معقد النيكل ومعقد النحاس على التوالي، فقد اظهر هذان المعقدان اطيافاً تتشابه فيما بينها ولكنها تختلف عن طيف الكاشف الحر بحسب الشكل (٣-١) حيث يعود سبب ذلك التشابه الى وجود نفس التأثيرات على اهتزازات الكاشف، فمثلاً بقاء الحزمة ضمن المدى (٣٤٠٠-٣٥٧٠) سم^{-١} في اطياف المعقدين والتغير في شدتهما واتساعهما قد يعود الى وجود جزيئات ماء في تركيب المعقد ومن المعروف ان جزيئات الماء تمتص في منطقة الترددات (٣٢٠٠-٣٥٥٠) سم^{-١} (١٨٦)، كما يلاحظ في اطياف المعقدين تغير شكل وشدة حزمة امتصاصات المط للاصرة (C=N) لحلقة الثيازول المقترنة اذ عانت الحزمة القوية الواقعة عند التردد (١٦٢٧) سم^{-١} من انفصاماً الى حزمتين في معقد النحاس ونقصان في الشدة في معقد النيكل اما الحزمة الكثيفة المتوسطة الشدة الواقعة عند (١٧٠٥) سم^{-١} فقد عانت من نقصان في شدتها ويعود سبب التغيرات الحاصلة الى ارتباط الايون الفلزي مع نتروجين حلقة الثيازول.

كما يلاحظ في اطياف المعقدين حصول تغير طفيف جداً في الشدة والموقع على التذبذب الاهتزازي للاصرة (C-S) الواقعة عند التردد (١٢٧٤) سم^{-١} في طيف الكاشف الحر على عكس ما حدث مع اهتزازات الاصرة (C=N) من تغيرات واضحة وهذا يعد تأكيداً على عدم اقحام ذرة الكبريت في عملية التناسق مع الايونات الفلزية لتكوين الحلقات الكلابية.

كذلك عانت حزمة الامتصاص الواقعة عند التردد (١٥٢٩) سم^{-١} والعائدة الى مجموعة الازو (N=N) من تغيرات في الشدة وموقع الامتصاص في اطياف المعقدين، ففي معقد النيكل عانت هذه الحزمة من نقصان في الشدة مع ازاحة تقدر بـ (١٠) سم^{-١} اضافة الى انقسام الحزمة اما في معقد النحاس فقد عانت هذه الحزمة من نقصان في الشدة فلقد اثبت من خلال دراسات طيفية عديدة (١٨٧-١٨٩) ان التغيرات التي تعانيتها هذه الحزمة في الموقع والشدة والشكل يعود سببها الى التناسق مع الايونات الفلزية والذي يتم من خلال المزدوج الالكتروني الحر لاحدى ذرتي نتروجين هذه المجموعة وقد اكدت نتائج دراسات الاشعة السينية^(٥٦) ان الذرة التي تشترك في عملية التناسق هي الذرة البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة.

اما بالنسبة لحزم امتصاص الاصرة (M-O) فانها تقع ضمن المنطقة المحصورة بين (٤٠٠-٥٠٠) سم^{-١} (١٩٠) و اشارت دراسة اخرى^(١٩١) الى صعوبة تمييز هذه الحزم لظهورها بشدة ضعيفة او تدخلها مع حزم الامتصاص القوية العائدة الى تشويهاات (C-H) للحلقة المتجانسة في جزيئة الكاشف.



الشكل (١٩-٣) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدن النحاس النيكل
 (الشكل ١٨-٣) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدن النحاس النيكل

٣-٦-٢ ذوبانية راسبي المعقدين^(١٩٢)

يبين الجدول (٣-١٢) بعض الصفات الفيزيائية للكاشف (BrBTACI) ولراسبي المعقدين المتكونين، مثل اللون، الطبيعة، درجة انصهارها، مع قابلية ذوبانها في بعض المذيبات. اذ امتاز هذان المعقدان بلونيهما الغامقين وقابلية ذوبانهما في المذيبات العضوية غير القطبية وقليلة القطبية كما انها شحيحة الذوبان في الماء، ان ذوبانية راسبي المعقدين في تلك المذيبات يتوافق وتصنيف Dack للمذيبات بالاعتماد على تركيب المذيب وقيمة العامل الكهروستاتيكي Electostatic Factor (EF) الذي يعرف بانه حاصل ضرب ثابت العزل الكهربائي (ϵ) Dielectric Constant (μ) بعزم ثنائي القطب (Dipoler Moment) أي ان ($\mu \times \epsilon = EF$) اذ قسم Dack المذيبات الى اربعة اقسام باعتماد قيم EF وهي:

الصنف I: المذيبات الهيدروكاربونية Hydrocarbon Solvents ، اذ تكون قيمة ($EF=٠-٢$).
 الصنف II: مذيبات الواهب الالكتروني Electron-doner Solvents، اذ تكون قيمة ($EF=٢-٢٠$).
 الصنف III: المذيبات الهيدروكسيلية Hydroxylic Solvents ، اذ تكون قيمة ($EF=١٥-٥٠$).
 الصنف IV: مذيبات غير بروتونية ثنائية القطب Dipolar aprotic Solvents، اذ تكون قيمة ($EF \geq ٥٠$).

اذ اكد Dack ان هناك تأثيرات خاصة للمذيب مع جزيئات المذاب تعمل على تقليل تأثير ثابت العزل في الاذابة (أي انه لا يكون لثابت العزل وكما هو متعارف عليه دور رئيسي في عملية الاذابة) بوصفها احدى الصفات الهامة للمذيب.

الجدول (٣-١٢) بعض الصفات الفيزيائية لراسبي المعقدين المتكونين والكاشف

قابلية الذوبان											درجة الانصهار (م) [°]	الطبيعة	اللون	المركب
اسيتوفينون	دايوكسان	DMF	اسيتون	هبتان	ايثر	بنزين	CCI ₄	كلوروفورم	ايتانول	ماء مقطر				
يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	قليل الذوبان	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	لا يذوب	١٨١-١٨٣	بلوري	بني محمّر	الليكاند
يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	لا يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	لا يذوب	>٣٣٠	بلوري	اخضر بني	معقد النكل
يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	لا يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	لا يذوب	>٣٣٠	بلوري	اخضر بني	معقد النحاس

٣-٦-٣ التوصيلية المولارية

قيست التوصيلية المولارية للمعقدات عند تركيز (٠.٠٠١) مولاري وعند درجة حرارة (٢٥)°م باستعمال مذيبي الاسيتون والايثانول وكما مبين في الجدول (٣-١٣)

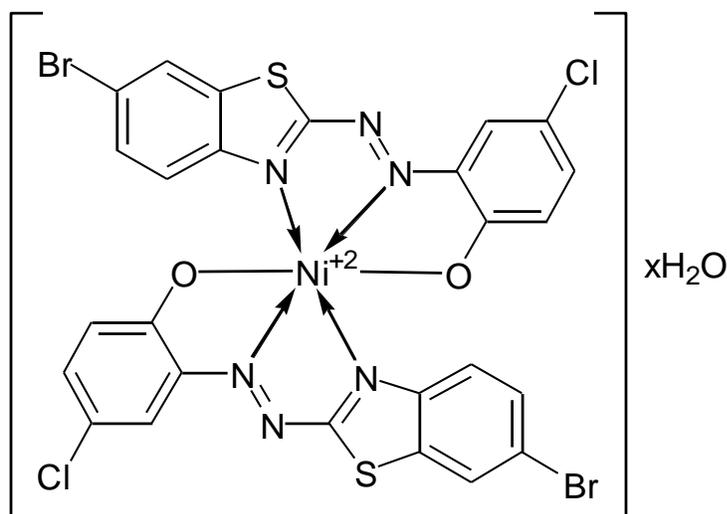
الجدول (٣-١٣) التوصيلية المولارية لراسبي المعقدين في مذيبي الاسيتون والايثانول

التوصيلية المولارية (سم ^٢ . اوم ^{-١} . مول ^{-١}) باستعمال		المركب
الايثانول	الاسيتون	
٧٧	١٨٢	معقدالنيكل
٨٣	١٧٩	معقد النحاس

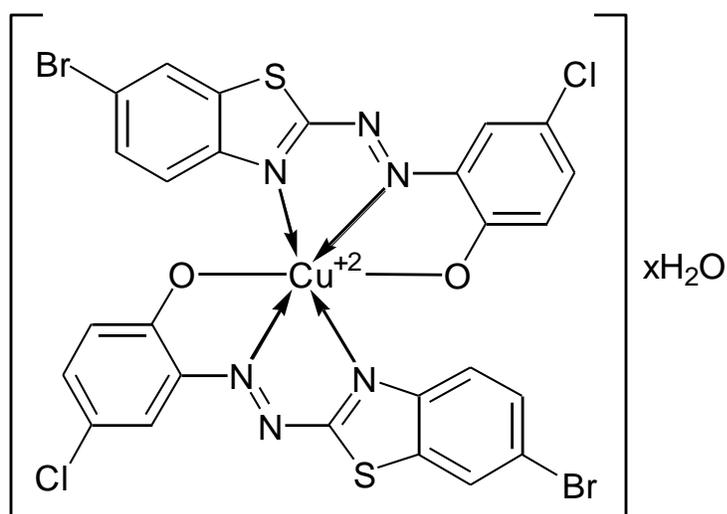
لقد اعطت نتائج التوصيلية المولارية في الجدول اعلاه دعماً لنتائج تكافؤية المعقدات (نسبة الايون الفلزي الى الكاشف) اذ ان القيم المستحصلة في مذيبي الاسيتون والايثانول تتوافق وما ورد في الادبيات^(١٩٣) حيث ان قيمة التوصيلية المولارية لكلا المعقدين تقع ضمن قيمة (٢:١) وهذا ما يتفق مع النتائج السابقة المستحصلة في تعيين نسبة الفلز الى الكاشف بطريقتي التغيرات المستمرة والنسب المولية.

٧-٣ اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المتكونة

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها وهي نسبة الفلز الى الكاشف والتوصيلية المولارية واطياف الاشعة تحت الحمراء وشحنة المعقدات الناتجة وباعتماد خصائص مركبات الثيازول ازو يمكن اقتراح الصيغ التركيبية الاتية للمعقدين المتكونين:



الصيغة التركيبية المقترحة لمعدن النيكل (II)



الصيغة التركيبية المقترحة لمعدن النحاس (II)

٨-٣ التطبيقات

تم تقدير ايون النحاس الثنائي في عينة من مصل الدم باستعمال طريقة الامتصاص الذري اللهبى ووجد ان تركيز النحاس في العينة يساوي (١) جزء بالمليون وهو يتوافق مع ما هو موجود في الادبيات^(١٩٤).

تم كذلك تقدير ايون النحاس في العينة نفسها باستخدام الطريقة قيد البحث مع الكاشف (BrBTACl) وقد وجد ان تركيز النحاس يساوي (٠.٩) جزء بالمليون وهذه القيمة مقارنة الى النتيجة المستحصلة بطريقة الامتصاص الذري اللهبى ، وعند مقارنة هذه الطريقة التحليلية مع عدد من الطرق الطيفية (الجدول (٢-١)) نجد أن هذه الطريقة ذات حساسية جيدة وهذا يدل على امكانية استخدام هذه الطريقة في تقدير النحاس في عينات ذات مناشيء مختلفة.

٩-٣ الاستنتاجات والتوصيات

من خلال النتائج المستحصلة من البحث تبين ان بالامكان استخدام الكاشف (BrBTACl) طيفياً في تقدير كميات مايكروغرامية لمجموعة من الايونات الفلزية، اذ انه يَكون معها معقدات (على شكل محاليل ملونة) وهذه المعقدات لها قمم امتصاص عظمى يمكن من خلالها تقدير هذه الايونات كمياً للتراكيز التي تقع ضمن منحنى المعايرة لكل ايون.

اذ تم تقدير ايون النيكل الثنائي بهذا الكاشف بمدى يتراوح بين (٠.٠٢-٠.٥) جزء بالمليون والنحاس الثنائي بمدى يتراوح بين (٠.٠٥-١.٢) جزء بالمليون، وتم كذلك تعيين الظروف الفضلى لتقدير كل ايون مثل حجم محلول الكاشف، الدالة الحامضية، الفترة الزمنية ودرجة الحرارة اضافة الى تعيين نسبة الفلز الى الكاشف لكل معقد.

ومن خلال حساب قيم معامل الامتصاص المولاري والانحراف القياسي النسبي المئوي والضبط فضلاً عن قيمة ثابت الاستقرار للمعقدات يمكن ان نستنتج بان هذه الطريقة التحليلية سهلة وحساسة وسريعة وذات دقة وضبط جيدين، فضلاً عن كونها لا تتطلب أي تعقيدات او تحضيرات مسبقة مثل الفصل والتبادل الايوني،... الخ.

ويؤمل مستقبلاً دراسة تأثير المذيب على حساسية الطريقة فضلاً عن تحضير مشتقات للكاشف نفسه موضوع البحث ودراسة مدى تأثير هذه المعوضات على حساسية الطريقة، كما ويؤمل امكانية استخدام هذه الطريقة التحليلية في مجالات تطبيقية اخرى كتقدير واستخلاص العناصر التي يتفاعل معها الكاشف في عينات مثل الفولاذ والتربة والصخور والمياه الصناعية والطبيعية فضلاً عن تحليل السبائك المختلفة التي تحتوي على عناصر تتفاعل مع هذا الكاشف.

المصادر

١. Z. Holzbecher, L. Divis, M. Kral, L. Sucha, and F. Vlacil translated by S. Kotrly, **Handbook of Organic Reagents in Inorganic Analysis**, ١st Edition, Ellis Horwood Limited, England, p.٢٤-٢٥(١٩٧٦).
٢. H. F. Walton, **Principles and Methods of Chemical Analysis**, ٢nd Edition, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., p.٨٩-٩١(١٩٦٤).
٣. ب. بافلوف وأ. تيرينتييف، **الكيمياء العضوية** دار مير للطباعة والنشر ، موسكو، ص٥٨٥ (١٩٧١).
٤. راي ك. بروستر ، **الكيمياء العضوية** ، الجزء الثاني ، ترجمة منير جندي وجماعته ، دار نهضة مصر للطباعة والنشر ، القاهرة، ١٠٨٦(١٩٦٧).
٥. C. R. Noller, **Chemistry of organic compounds**, ٢nd Edition, W.B. Saunders Company.London,p.٦٧٧(١٩٥٧).
٦. Z. Marcozenko **Spectrophotometric Determination of Elements**, John Wiley and Sonc, Inc., New York, (١٩٧٨).
٧. A.Lyca, D.Lustinic, J.Holecek, M.Nadvornic, and M.Holcapek, **Dyes Pigm**, ٥٠, ٢٠٣(٢٠٠١).
٨. W. H. Ojala, E. A. Sudbeck, L. K. Lu, T. I. Richardson R. E. Lovrien, and W. B. Gleuson, **J. Am. Chem. Soc.** , ١١٨, ٢١٣١(١٩٩٦).
٩. N. Kuramoto, **Dyes Pigm**, ٢١, ١٥٩(١٩٩٣).
١٠. A. Arcoria, M. R. D. Giorgi, F. Fatuzzo, and M. L. Longo, **Dyes Pigm**, ٢١, ٦٧(١٩٩٣).
١١. Q. Peng, M. Li, K. Gao, and L. Cheng, **Dyes Pigm**, ١٨, ٢٧١(١٩٩٢).
١٢. E. Barni, P. Savarino, R. Carpignano, and R. Larovere, **Dyes Pigm**, ٦, ٨٣(١٩٨٥).
١٣. J. J. Kim *et al.* **J. Chem. Soc., Perkin Trans.**, ٢, ٣٧٩(٢٠٠١).
١٤. G. G. Mohamed, **Spectroc. Acta pt A-Molec. Biomolec. Spectr.**, ٥٧, ٤١١(٢٠٠١).
١٥. N. Birbicer, M. Kurtoglu, and S. Serin, **Synth. React. Inorganic Met. Org. Chem.**, ٢٩, ١٣٥٣(١٩٩٩).
١٦. A. H. Amrallah, N. A. Abdalla, and E. Y. El-Haty, **Mon. Chem.**, ١٢٨, ١٠٧٣(١٩٩٧).

୧୭. M. D. Gracas, *et al*, *J. Braz. Chem. Soc.*, ୧୦, ୧୬(୧୯୯୧).
୧୮. S. P. Liu, and Q. Liu, *Anal. Sci.*, ୧୪, ୨୩୧(୨୦୦୧).
୧୯. V. A. Lemos, M. D. L. Guradia, and S. L. C. Ferreira, *Talanta*, ୫୮, ୧୪୦(୨୦୦୨).
୨୦. A. A. Huseyinli, F. Koseoglu, and U. D. Vysal, *Anal. Sci.*, ୧୪, ୧୧୩(୨୦୦୧).
୨୧. R. Saran, N. K. Baishya, *Indian J. Chem. Sect A-Inorg. Bio-Inorg. Phys. Theor. Anal. Chem.*, ୧୦, ୧୩୩(୨୦୦୧).
୨୨. S. Zareba, and K. Szarwilo, *Chem. Anal.*, ୧୫, ୧୧୧(୨୦୦୦).
୨୩. W. G. Hanna, *Talanta*, ୫୦, ୮୦୧(୧୯୯୯).
୨୪. W. J. Gearg, and F. Bottomleg, *Talanta*, ୧୪, ୦୩୪(୧୯୬୪).
୨୫. M. Kurahash, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, ୧୪, ୨୦୧୦(୧୯୪୧).
୨୬. Shibata, H. A. Flaschka, and A. J. Barnard, **Chelates in analytical chemistry**, Vol. ୧ Dekker, New York, (୧୯୪୨).
୨୭. R. Karler, and W. Patty, *Arch J. Pharm. Ther*, ୧୪୩, ୨୪୦(୧୯୬୮).
୨୮. R. B. Orelup, *Gur. Offen.* (୧୯୪୧).
୨୯. S. Oszwaldowski, and M. Jarosz, *Chem. Anal.(Warsaw)*, ୧୨, ୪୧୦(୧୯୯୪).
୩୦. K. L. Cheng, and R. H. Bray, *Analyst, Chem.*, ୨୪, ୪୮୨(୧୯୦୦.)
୩୧. H. Eskandari, and A. G. Saghseloo, *Anal. Sci.*, ୧୯, ୧୦୧୩(୨୦୦୩).
୩୨. R. G. Anderson, and G. Nickless, *Analyst*, ୯୩, ୧୩(୧୯୬୮).
୩୩. S. J. Tsai, and S. J. Hsu, *Analyst*, ୧୧୯, ୧୦୩(୧୯୯୧).
୩୪. S. J. Tsai, and Y. Lee, *Analyst*, ୧୧୬, ୬୧୦(୧୯୯୧).
୩୫. A. Ohash, and H. Watarai, *Anal. Sci.*, ୧୪, ୧୩୩(୨୦୦୧).
୩୬. N. Uehara, K. Fukuda, and Y. Shijo, *Anal. Sci.*, ୧୪, ୩୧୩(୧୯୯୮).
୩୭. S. Oszwaldowski, R. Lipka, T. Majewski, and M. Jarosz, *Analyst*, ୧୨୩, ୧୦୨୧(୧୯୯୮).
୩୮. R. G. Anderson, and G. Nickless, *Analyst*, ୯୨, ୨୦୪(୧୯୬୪).
୩୯. S. Shibata, M. Furukawa, and K. Toel, *Anal. Chim. Acta.*, ୬୬, ୩୧୪(୧୯୬୩).
୧୦. See Ref. ୨୧ p. ୪୧୬.
୧୧. E. Ohyoshi, *Polyhedron*, ୫, ୧୧୬୦(୧୯୮୬).

٤٢. R.W. Stanley, and G. E. Cheneg, *Talanta*, ١٣, ١٦١٩ (١٩٦٦).
٤٣. H. R. Havoin, *Analyst*, ١٠٠, ٧٦٩ (١٩٧٥).
٤٤. A. M. Jafer, **Coordination Chemistry**, University of Baghdad, p. ١٩٧ (١٩٨٥).
٤٥. M. N. Al-Zkoom, **The Chemistry of Transition Elements**, University of Basrah, p. ٢٨٦ (١٩٨٦).
٤٦. M. L. Hnilickova, and L. Sommer, *Talanta*, ١٦, ٦٨١ (١٩٦٩).
٤٧. R. G. Anderson, and G. Nickless, *Talanta*, ١٤, ١٢٢١ (١٩٦٧).
٤٨. G. W. Latimer, *Talanta*, ١٥, ١ (١٩٦٨).
٤٩. M. S. Masoud, G. B. Mohamed, Y. H. Abdel-Razek, A. E. Ali, and F. N. Khairy, *J. Korean Chem. Soc.*, ٤٦, ٩٩ (٢٠٠٢).
٥٠. T. Ishizuki, H. Wada, and G. Nakagawa, *Anal. Chim. Acta.*, ٢١٢, ٢٥٣ (١٩٨٨).
٥١. C. Ma, and C. Wu, *Lihua Jianyan, Huaxue Fence*, ٢٤, ٣١١ (١٩٨٨), *Anal. Abst.*, ٥١, (٥), (١٩٨٩).
٥٢. B. Kuswandi, and R. Narayanaswamy, *J. Environ. Monit.*, ١, ١٠٩ (١٩٩٩).
٥٣. A. Bhalotra, and B. K. Puri, *Mikrochim. Acta*, ١٣٤, ١٣٩ (٢٠٠٠).
٥٤. S. L. C. Ferreira, and C. F. D. Brito, *Anal. Sci.*, ١٥, ١٨٩ (١٩٩٩).
٥٥. K. H. Kadhim, **M.Sc. Thesis**, University of Baghdad (١٩٩٢).
٥٦. L. Mangsup, S. Siripaisarnpipat, and N. Chaichit, *Anal. Sci.*, ١٩, ١٣٤٥ (٢٠٠٣).
٥٧. See Ref. ٢٩ p. ٧٤٦.
٥٨. X. Fan, G. Zhang, and C. Zhu, *Analyst*, ١٢٣, ١٠٩ (١٩٩٨).
٥٩. J. V. Raymond, and J. Metzger, *Bull. Soc. Chem. France*, ١٧٨٤ (١٩٦٣).
٦٠. M. Hnilickova, *et al*, *Talanta*, ١٣, ٦٦٧ (١٩٦٦).
٦١. L. Sommer, and V. M. Ivanov, *Talanta*, ١٤, ١٧١ (١٩٦٧).
٦٢. G. Nickless, F. H. Pollard, and T. J. Samuelson, *Anal. Chem. Acta.*, ٣٩, ٣٧ (١٩٦٧).
٦٣. O. Navratil, L. Bendova, and V. Svoboda, *Collection*, ٣١, ٣٩٧٢ (١٩٦٦).
٦٤. U. G. Gaokar, and M. C. Eshwar, *Analyst*, ١١١, ١٣٩٣ (١٩٨٦).

70. W. H. Evans, and G. S. Sayers, *Analyst*, **97**, 403 (1972).
71. B. Subrahmanyam, and M. C. Eshwar, *Anal. Chem. Acta.*, **82**, 430 (1976).
72. L. S. D. Carvalho, A. C. S. Costa, S. L. C. Ferreira, and L. S. G. Teixeira, *J. Braz. Chem. Soc.*, **10**, 103 (2004).
73. V. Svoboda, *Talanta*, **4**, 201 (1960).
74. J. Havir, and J. Vrestal, *Chem. Listy*, **60**, 64 (1966).
75. H. Kawase, *Talanta*, **12**, 190 (1965).
76. L. S. G. Teixeira, A. C. S. Costa, and J. C. R. Assis, *Mikrochim. Acta*, **137**, 29 (2001).
77. A. Bhalotra, and B. K. Puri, *Anal. Sci.*, **16**, 007 (2000).
78. L. S. G. Teixeira, A. C. S. Costa, A. S. Queiroz, A. M. M. Amo, N. Bomfim, and S. L. C. Ferreira, *Mikrochim. Acta.*, **129**, 103 (1998).
79. L. S. G. Teixeira, A. C. S. Costa, S. L. C. Ferreira, M. De, L. Freitas, and M. S. D. Carvalho, *J. Braz. Chem. Soc.*, **10**, 019 (1999).
80. Z. Yurui, J. Wanquan, J. Gu, and L. We, *Indian J. Chem.*, **30A**, 1009 (1996).
81. C. Tsurumi, K. Furuya, and H. Kamada, *Analyst*, **106**, 944 (1981).
82. C. P. Zhang, D. Y. Qi, and T. Z. Zhou, *Talanta*, **29**, 1119 (1982).
83. H. W. Gao, Y. C. Li, and Q. S. Ye, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**, 060 (2001).
84. M. K. Beklemishev, T. A. Stoyan, and F. Dolmanova, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **367**, 17 (2000).
85. Y. Sumi, M. T. Itoh, M. Yoshida, and Y. Akama, *Histochem Cell Biol*, **112**, 179 (1999).
86. L. Wuping, and L. Qiping, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **300**, 671 (1994).
87. V. A. Lemos, M. D. L. Guardia, and S. L. C. Ferreira, *Talanta*, **08**, 470 (2002).
88. W. Lee, S. E. Lee, M. K. Kim, C. H. Lee, and Y.S. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **23**, 1067 (2002).

٨٤. A. A. Ghali, **M. Sc. Thesis**, University of Babylon (٢٠٠٣).
٨٥. A. G. Kuhait, **M. Sc. Thesis**, University of Baghdad (١٩٨٤).
٨٦. R. Q. Brewster, and F. B. Dains, *J. Am. Chem. Soc.*, ٥٨, ١٣٦٤ (١٩٣٦).
٨٧. M. Matsui *et al*, *Dyes Pigm*, ٣٨, ٥٧ (١٩٩٨).
٨٨. موري وداوسن، الكيمياء اللاعضوية المقارنة والتركيبية ترجمة/مهدي ناجي الزكوم ، مطبعة جامعة البصرة ، ص٣٩٤-٣٩٥ (١٩٨٢).
٨٩. Cotton, and Wilkinsen, **Advanced Inorganic Chemistry**, ٤th Edition, John Wiley and Sons, p.٧٨٤ (١٩٨٠).
٩٠. ن. سيفريوكوف، ب.كوزمين ، ي. تشيليشيف ، **الميتالورجيا العامة** ، دار مير للطباعة والنشر ، موسكو ، ص ٢٥٨ (١٩٧١).
٩١. هلموت ستايف ، **الكيمياء الصناعية الاسس التكنولوجية** ، ترجمة محمد اسماعيل عبد اللطيف ، دار الاهرام - دار النشر الشعبية للتأليف في لايسبرغ ، ص١٤٥ (١٩٦٩) .
٩٢. سعد عبد محمد ، **الكيمياء الحيوية للعناصر النادرة** ، ص٨٥ ، مديرية دار الكتب للطباعة والنشر ، جامعة الموصل .
٩٣. T. Ponnuswamy, and O.Chyan, *Anal. Sci.*, ١٨, ٤٤٩, (٢٠٠٢).
٩٤. M. H. Mashhadizaden, and A. Momeni, *Talanta*, ٥٩, ٤٧ (٢٠٠٣).
٩٥. V. K. Gupta, R. Prasad, and A. Kumar, *Sensors*, ٢, ٣٨٤ (٢٠٠٢).
٩٦. E. N. Iliadou *et al*, *Analyst*, ١٢٢, ٥٩٧ (١٩٩٧).
٩٧. N. I. Yongnian, *Talanta*, ٤٧, ١٣٧ (١٩٩٨).
٩٨. S. Sanllornte, M. C. Qrtiz, and M. J. Arcos, *Analyst*, ١٢٣, ٥١٣ (١٩٩٨).
٩٩. J. Dolezal, and L. Sommer, *Celln. Czech. Chem. Commun.*, ٥٩, ٢٢٠٩ (١٩٩٤).
١٠٠. M. A. Taher, and M. Shamsi, *Anal. Sci.*, ١٩, ٤٠٥ (٢٠٠٣).
١٠١. H. Wang, Y. X. Miao, W. Mou, H. Zhang, and J. K. Cheng, *Mikrochim Acta.*, ١١٧, ٦٥ (١٩٩٤).
١٠٢. Q. Liu, J. Liu, Y. Tong, and J. Cheng, *Anal. Chim. Acta.*, ٢٦٩, ٢٢٣ (١٩٩٢).
١٠٣. H. Wada, and G. Nakagawa, *Analyst Lett.*, ١٦, ٦٧٨ (١٩٦٨).
١٠٤. L. Nejazi, D. E. Mohammadi, Y. Yamini, and R. G. Brereton, *Talanta*, ٦٢, ١٨٥ (٢٠٠٤).

۱۰۵. T. Minami, K. Atsumi, and J. Ueda, *Anal. Sci.*, ۱۹, ۳۱۳ (۲۰۰۳).
۱۰۶. P. H. Lin, K. S. K. Danadurai, and S. D. Huang, *J. Anal. At. Spectrom.*, ۱۶, ۴۰۹ (۲۰۰۱).
۱۰۷. Y. L. Huang, Y. F. Tsai, and T. H. Lin, *Anal. Sci.*, ۱۵, ۷۹ (۱۹۹۹).
۱۰۸. A. M. Ghe, M. T. Lippolis, and L. Pastorelli, *Talanta*, ۳۲, ۹۴۹ (۱۹۸۵).
۱۰۹. S. Tautkus, *Chem. Anal. (Warsaw)*, ۴۹, ۲۷۱ (۲۰۰۴).
۱۱۰. S. Vicenta, N. Maniasso, Z. F. Queiroz, and E. A. G. Zagatto, *Talanta*, ۵۷, ۴۷۵ (۲۰۰۲).
۱۱۱. N. Yunes, S. Moyano, S. Cerutti, J. A. Gasques, and L. D. Martinez, *Talanta*, ۵۹, ۹۴۳ (۲۰۰۳).
۱۱۲. P. Wang, S. J. Shi, and D. Zhou, *Microchem. J.*, ۵۲, ۱۴۶ (۱۹۹۵).
۱۱۳. W. F. Sheng, Q. P. Hua, S. N. Kui, and Y. Fang, *Talanta*, ۳۸, ۱۸۹ (۱۹۸۱).
۱۱۴. S. K. Kumar, P. S. Rao, L. Krishnaiah, B. Jayaraj, and P. Chiranjeevi, *Anal. Sci.*, ۲۰, ۹۵۱ (۲۰۰۴).
۱۱۵. Q. F. Hu, G. Yong, Z. Huang, and J. Y. Yin *Anal. Sci.*, ۱۹, ۱۴۴۹ (۲۰۰۳).
۱۱۶. R. S. Lokhande, A. B. Chaudhary, and S. Nirupa, *Asian. Chem.*, ۱۴, ۱۵۳ (۲۰۰۲).
۱۱۷. Q. Ma, H. Ma, M. Su, Z. Wang, L. Nie, and S. Liang, *Anal. Chim. Acta*, ۴۳۹, ۷۳ (۲۰۰۱).
۱۱۸. H. S. Lucia, T. M. C. Avila, and A. I. Cunha, *Spectrosc. Lett.*, ۳۲, ۲۵۷ (۱۹۹۹).
۱۱۹. X. Z. Fan, and C. H. Zhu, *Microchem. J.*, ۵۹, ۲۸۴ (۱۹۹۸).
۱۲۰. Q. F. Hu, G. Y. Yong, D. Y. Tong, and J. Y. Yin, *Fenxi, Huaxue*, ۳۰, ۶۹۹ (۲۰۰۰).
۱۲۱. S. L. Zho, X. Q. Zia, H. R. Ma, and H. J. Xi, *Talanta*, ۴۱, ۱۳۵۳ (۱۹۹۴).
۱۲۲. K. Ohshita, H. Wada, and G. Nakagawa, *Anal. Chim. Acta.*, ۱۴۰, ۲۹۱ (۱۹۸۲).

۱۲۳. A. Safavi, and H. Abdollah, *Anal. Lett.*, ۳۴, ۲۸۱۷(۲۰۰۱).
۱۲۴. X. Z. Fan, and C. H. Zhu, *Mikrochim. Acta*, ۱۲۶, ۵۹(۱۹۹۷).
۱۲۵. S. Luis, and C. Ferreira, *Talanta*, ۳۵, ۴۸۵(۱۹۸۸).
۱۲۶. M. Farukawa, and S. Shibata, *Anal. Chim. Acta.*, ۱۴۰, ۳۰۱(۱۹۸۲).
۱۲۷. J. Fung, Y. Peng, B. Zhang, and S. Tong, *Fenxi, Huaxue*, ۲۰, ۱۱۸۸(۱۹۹۲).
۱۲۸. E. Y. Hashem, M. S. Abu-Bakr, and S. M. Hussain, *Spectrochim. Acta, Part A*, ۵۹, ۷۶۱(۲۰۰۳).
۱۲۹. S. L. Zhao, X. Q. Xia, H. R. Ma, and H. J. Xi, *Talanta*, ۴۱, ۱۳۵۳(۱۹۹۴).
۱۳۰. See Ref. ۸۸ p.۳۹۶.
۱۳۱. N. L. Glinka, **General Chemistry**, ۳rd Edition, Mir Publishers, Vol.۲, p.۲۴۲(۱۹۸۱).
۱۳۲. See Ref. ۹۰ p.۱۷۷.
۱۳۳. B. Purachat et al, *Anal. Sci.*, ۱۷, ۴۴۳(۲۰۰۱).
۱۳۴. See Ref. ۹۱ p.۱۵۱.
۱۳۵. J. Wei, N. Teshima, S. Ohna, and T. Sakai, *Anal. Sci.*, ۱۹, ۷۳۱(۲۰۰۳).
۱۳۶. Wallach, J., **Interpretation of Diagnostic Test**, ۷th Edition, Lippincott Williams and Wilkins.
۱۳۷. See Ref. ۹۲ p.۱۲۹.
۱۳۸. M. Gardner, and E. V. Veen, *Anal. Chim. Acta.*, ۵۰۱, ۱۱۳(۲۰۰۴).
۱۳۹. A. Abbaspour, and S. M. M. Moosavi, *Talanta*, ۵۶, ۹۱(۲۰۰۲).
۱۴۰. M. Shamsipur, A. Avanes, M. Javanbakht, M. R. Ganjali, and H. Sharghi, *Anal. Sci.*, ۱۸, ۸۷۵(۲۰۰۲).
۱۴۱. M. R. Ganjali, et al, *Anal. Sci.*, ۱۹, ۲۲۳(۲۰۰۳).
۱۴۲. S. J. Park, et al, *Talanta*, ۵۵, ۲۹۷(۲۰۰۱).
۱۴۳. A. A. Ensafi, S. Abbasi, H. R. Mansour, and I. M. Baltork, *Anal. Sci.*, ۱۷, ۶۰۹(۲۰۰۱).
۱۴۴. E. Shams ,A. Babaei, M. Soltaninezhad, *Anal. Chim. Acta.*, ۵۰۱, ۱۱۹(۲۰۰۴).

145. N. B. Li, H. Q. Luo, and G. N. Chen, *Anal. Sci.*, 20, 820(2004).
146. C. I. Park, H. S. Kim, and K. W. Cha, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 20, 302(1999).
147. P. Conde, F. A. Lopez, and J. A. Cancio, *An. Quim., Ser. B.*, 14(3), 330(1988), *Anal. Abst.*, 01,(0), (1989).
148. Y. Zhao, and C. Fu, *Analyst*, 116, 721(1991).
149. S. B. Sonawale, Y. V. Ghalsasi, and A. P. Argeker, *Anal. Sci.*, 17, 280(2001).
150. C. Lu, J. M. Lin, C. W. Huie, and M. Yamada, *Anal. Sci.*, 19, 507(2003).
151. S. L. C. Ferreira, et al, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9, 020(1998).
152. F. C. Camargo, E. A. G. Zagatto, and C. C. Oliveira, *Anal. Sci.*, 14, 060(1998).
153. T. Kawashima, H. Itabashi, N. Teshima, M. Kurihara, and S. Nakano, *Anal. Sci.*, 15, 830(1999).
154. S. Ohno, M. Tanaka, N. Teshima, and T. Sakai, *Anal. Sci.*, 20, 171(2004).
155. M. J. Ahemed, I. Jahan, and S. Banoo, *Anal. Sci.*, 18, 800(2002).
156. B. K. Reddy, J. R. Kumar, K. J. Reddy, L. S. Sarma, and A. V. Reddy, *Anal. Sci.*, 19, 423(2003).
157. M. Thakur, and M. K. Deb, *Talanta*, 49, 061(1999).
158. H. M. Ma, Y. X. Huang, and S. C. Liang, *Anal. Chim Acta.*, 334, 213(1996).
159. V. A. Jadhav, and M. Vandre, *J. Indian Chem. Soc.*, 69, 791(1992).
160. N. S. Reddy, and D. V. Reddy, *Microchem. J.*, 31, 318(1980).
161. F. Cui, D. Xia, and Y. Wang, *Anal. Lett.*, 35, 413(2002).
162. V. A. Jadhav, and M. V. Kulkarni, *J. Indian Chem. Soc.*, 69, 287(1992).
163. O. Dalman, M. Tufekci, S. Nohut, S. Guner, and S. Karabocek, *J. Pharmaceutical Biomedical Analysis*, 27, 183(2002).

١٦٤. Y. Zhu, J. Liu, P. Liu, and X. Zhou, *Mikrochim. Acta*, ١١٢, ١٢٧(١٩٩٣).
١٦٥. R. S. Lokhande, S. V. Poman, and H. R. Kapadi, *Asian J. Chem.*, ١٣, ١٢٢٢(٢٠٠١).
١٦٦. K. Ohshita, H. Wada, and G. Nakagawa, *Anal. Chim. Acta.*, ١٧٦, ٤١١(١٩٨٥).
١٦٧. R. Salim, A. H. Laila, and A. Qamhich, *Spectrosc. Lett.*, ٢١, ٥٤١(١٩٨٨).
١٦٨. J. M. Desai, and K. K. Desai, *Asian J. Chem.*, ١١, ١٣١٣(١٩٩٩).
١٦٩. A. L. Patel, and I. J. Patel, *J. Inst. Chem. (Indian)*, ٧٢, ٨(٢٠٠٠).
١٧٠. W. C. Vosburgh, and G. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, ٦٣, ٤٣٧(١٩٤١).
١٧١. R. Q. Brewster, and F. B. Dains, *J. Am. Chem. Soc.*, ٥٨, ١٣٦٤(١٩٣٦).
١٧٢. A. A. Huseyinli, F. Koseoglu, and U. D. Uysal, *Anal. Sci.*, ١٧, ٧٩٣(٢٠٠١).
١٧٣. I. Vogel Arthur, **Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis**, ٦٦١(١٩٥٣).
١٧٤. A. E. Harvey, and D. L. Manning, *J. Am. Chem. Soc.*, ٧٢, ٤٤٨٨(١٩٥٠).
١٧٥. Y. O. Mussa, **M.Sc. Thesis**, University of Babylon (٢٠٠٠).
١٧٦. H. Shuker, **M.Sc. Thesis**, Mosul University (١٩٩٢).
١٧٧. W. Abd Al-Azezz, **Ph.D. Thesis**, Mosul University (١٩٩٠).
١٧٨. A. G. Catchpole, W. B. Foster, and R. S. Holden, *Spectro. Chimica Acta*, ١٨, ١٣٥٣(١٩٦٢).
١٧٩. Robert M. Silverstein, Clayton G. Bassler, and Terence C. Morrill, **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, ٣rd Edition, John Wiley and Sons, p.٨٩(١٩٧٤).
١٨٠. S. I. Gusev, M. V. Zhvakina, and I. A. Kozhevnikov, *Zh. Analit. Khim.*, ٢٦, ٨٥٩(١٩٧١).

۱۸۱. N. B. Colthup, L. H. Daly , and S. E. Wiberley, **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, ۲nd Edition, Academic Press, Inc.(۱۹۷۵).
۱۸۲. H. R. Maradiya, and V. S. Patel, *J. Braz. Chem. Soc.*, ۱۲, ۷۱۰(۲۰۰۱).
۱۸۳. M. S. Masoud, G. B. Mohamed, Y. H. Abdel-Razek, A. E. Ali, and F. N. Khairy, *J. Korean Chem. Soc.*, ۴۶, ۹۹(۲۰۰۲).
۱۸۴. P. Crews, J. Rodriguez, and Jaspars, **Organic Structure Analysis**, Oxford University Press, New York, p.۳۳۲(۱۹۹۸).
۱۸۵. M. R. Mohamoud, A. M. Hammon, and S. A. Ibrahim, *Z. Phys. Chem.*, ۲۶۵, ۲۰۳(۱۹۸۴).
۱۸۶. H. Bervera, J. Sola, and J. M. Vinas, *Transt. Met. Chem.*, ۱۰, ۲۳۳(۱۹۸۵).
۱۸۷. K. Luttkke, and W. Zeit, *Electrochem*, ۶۴, ۶۵۰(۱۹۶۰).
۱۸۸. M.W. Bes, S. F. Kettle, and D. B. Powell, *Spectrochem. Acta*, ۳۰A, ۱۳۹(۱۹۷۴).
۱۸۹. S.K.Jain, and B. S. Gary, *Transt. Met. Chem.*, ۱۱, ۸۹(۱۹۸۶).
۱۹۰. B. Singh, R. N. Sing, and R. C. Aggarwal, *Polyhydrone*, ۴, ۴۰۱(۱۹۸۵).
۱۹۱. D. Bettridge, and P. John, *Analyst*, ۹۸, ۳۷۷(۱۹۷۳).
۱۹۲. M. R. Dack, Solutions and Solubilities, part II, Vol III (Techniques of Chemistry), Wiley Interscience, pp.۹۸-۱۰۰(۱۹۷۶).
۱۹۳. W. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, ۷, ۸۱(۱۹۷۱).
۱۹۴. A. H. H. Altaee, **M.Sc. Thesis**, University of Babylon(۲۰۰۳).