

**التقدير الطيفي لايونات  
الخاصين (II) والكادميوم (II) والزنبق (II)  
باستعمال الكاشف  
محمّد عابدين - (المختبرية) - نايترو-  
بنزوئيازوليل ازو-)  
ريزورسينول**

**رسالة تقدم بها  
محمد خيون كطول  
إلى مجلس كلية العلوم - جامعة بابل  
وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير  
في علوم الكيمياء**

**بكالوريوس علوم كيمياء - جامعة بابل  
1994**

## شكر وتقدير

بسم الله الرحمن الرحيم ﴿ وفي أنفسكم أفلا تبصرون ﴾ إن الحياة وما حولها طلسم لولا العلوم التي كشف عنها ووضعت كلاً في موضع مناسب وأشارت إلى موجوداتها فسمتها .

ان من الواجب التقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذين الفاضلين د. قاسم حسن كاظم ود. عباس نور الشريف لما أبدياه من اقتراح ومتابعة خطوات البحث والإشراف عليه .

وأقدم شكري الجزيل إلى رئاسة جامعة بابل وعمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الكيمياء لتعاونهم معي في إكمال دراستي .

وأقدم شكري الجزيل إلى جميع أساتذتي في قسم الكيمياء وزملائي طلبة الدراسات العليا وخاصة ايمن عبد الرسول قسام لمساعدتهم في إنجاز البحث .

وفي الختام أتقدم بالشكر لعائلي الكريمة ولاسيما زوجتي العزيزة لوقوفها معي طوال أيام البحث .

فأسأل الله إن يجزيهم عني خير الجزاء

والله ولي التوفيق

الباحث

## فهرست المحتويات

الرقم	الموضوع	الصفحة
	الخلاصة	ط-ي
-1	الفصل الاول:المقدمة	1
1-1	مقدمة عامة	24-1
2-1	اصباغ الأزو	2
3-1	تأثير المعوضات على الوان وانتقائية اصباغ الازو	4
4-1	مركبات الثيازول ازو	5
5-1	استخدامات مركبات الثيازول ازو	7
6-1	انواع عضيدات الثيازول ازو واستخداماتها في التحليل غير العضوي	7
7-1	العوامل المؤثرة في تناسق كواشف الازو	9
8-1	تحضير الثيازول بطريقة الثايوسيانوجين	10
9-1	كيمياء الخارصين	11
1-9-1	وجوده واستخداماته	11
2-9-1	بعض طرائق تقدير الخارصين	12
10-1	كيمياء الكاديوم	15
1-10-1	وجوده واستخداماته	15
2-10-1	سمية الكاديوم	16
3-10-1	بعض طرائق تقدير الكاديوم	16
11-1	كيمياء الزئبق	19
1-11-1	وجوده واستخداماته	19
2-11-1	سميته	20
3-11-1	بعض طرائق تقدير الزئبق	20
12-1	حساب ثابت استقرارية المعقدات	23
13-1	هدف البحث	24
-2	الفصل الثاني:الجزء العملي	37-25
الرقم	الموضوع	الصفحة
1-2	الاجهزة المستعملة	25
2-2	المواد الكيميائية المستعملة	25
3-2	تحضير المادة الاولية 2-امينو-6-نايترو بنزو ثيازول	27
4-2	تحضير الكاشف 4-(6-نايترو-2-بنزو ثيازوليل ازو) -ريزورسينول	27
5-2	تحضير المحاليل القياسية	28
6-2	دراسات تمهيدية واطياف الامتصاص	29
7-2	دراسة طيفية للكاشف مع ايون الخارصين(II) والكاديوم(II) والزنابق (II)	30
8-2	تحديد الظروف الفضلى	30
1-8-2	حجم الكاشف المضاف	30

30	استقرارية المعقدات المتكونة مع الزمن	2-8-2
31	تأثير درجة الحرارة	3-8-2
31	تأثير الدالة الحامضية	4-8-2
31	بناء منحنيات المعايرة	9-2
31	منحني المعايرة لمعقد الخارصين	1-9-2
32	منحني المعايرة لمعقد الكادميوم	2-9-2
32	منحني المعايرة لمعقد الزئبق	3-9-2
32	دراسة طبيعة المعقدات الذائبة	10-2
32	طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب)	1-10-2
32	طريقة النسب المولية	2-10-2
33	تعيين شحنة المعقد	11-2
33	الدقة	12-2
33	الضبط	13-2
34	الحجب	14-2
34	حجب الايونات التي يمكن ان تتداخل مع ايون الخارصين (II)	1-14-2
35	حجب الايونات التي يمكن ان تتداخل مع ايون الكادميوم (II)	2-14-2
	<b>الموضوع</b>	<b>الرقم</b>
35	حجب الايونات التي يمكن ان تتداخل مع ايون الزئبق (II)	3-14-2
36	ترسيب المعقدات	15-2
36	ترسيب معقد الخارصين	1-15-2
36	ترسيب معقد الكادميوم	2-15-2
36	ترسيب معقد الزئبق	3-15-2
36	دراسة ذوبانية الرواسب	16-2
36	قياس التوصيلية المولارية لرواسب المعقدات	17-2
37	اطياف الـ FT-IR للكاشف المحضر ولرواسب المعقدات	18-2
37	التطبيقات	19-2
37	تقدير ايون الخارصين	1-19-2
37	تقدير ايون الكادميوم	2-19-2
37	تقدير ايون الخارصين والكادميوم بواسطة مطيافية الامتصاص الذري اللهبى	3-19-2
77-38	الفصل الثالث: النتائج والمناقشة	-3
38	تحضير الكاشف 4-(6-نايترو-2-بنزو ثيازوليل ازو) -ريزورسينول	1-3
38	تحضير المركب الاولي 2-امينو-6-نايترو بنزو ثيازول	1-1-3
38	تحضير الكاشف 4-(6-نايترو-2-بنزو ثيازوليل ازو) -ريزورسينول	2-1-3
39	طيف امتصاص الكاشف وتأثير الدالة الحامضية على محاليله	2-3
43	معقد الخارصين	3-3
43	طيف الامتصاص	1-3-3
43	تحديد الظروف الفضلى للمعقد	2-3-3

47	منحني المعايرة	3-3-3
48	طبيعة المعقد	4-3-3
49	حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقد	5-3-3
49	تعيين شحنة المعقد	6-3-3
49	الدقة والضبط	7-3-3
<b>الصفحة</b>	<b>الموضوع</b>	<b>الرقم</b>
51	الحجب	8-3-3
53	معقد الكاديوم	4-3
53	طيف الامتصاص	1-4-3
53	تحديد الظروف الفضلى للمعقد	2-4-3
55	منحني المعايرة	3-4-3
56	طبيعة المعقد	4-4-3
57	حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقد	5-4-3
57	تعيين شحنة المعقد	6-4-3
58	الدقة والضبط	7-4-3
59	الحجب	8-4-3
61	معقد الزئبق	5-3
61	طيف الامتصاص	1-5-3
61	تحديد الظروف الفضلى للمعقد	2-5-3
63	منحني المعايرة	3-5-3
64	طبيعة المعقد	4-5-3
65	حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقد	5-5-3
65	تعيين شحنة المعقد	6-5-3
66	الدقة والضبط	7-5-3
67	الحجب	8-5-3
69	تفسير استقرارية المعقدات المتكونة مع الكاشف (6-NO <sub>2</sub> -BTAR)	6-3
69	الرواسب	7-3
69	اطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات المتكونة	1-7-3
70	ذوبانية رواسب المعقدات	2-7-3
75	التوصيلية المولارية	3-7-3
76	اقترح الصيغ التركيبية للمعقدات المتكونة	8-3

<b>الصفحة</b>	<b>الموضوع</b>	<b>الرقم</b>
76	التطبيقات	9-3
77	الاستنتاجات والافاق المستقبلية	10-3

د

78	المصادر	
A-B	الخلاصة باللغة الانكليزية	

## فهرست الجداول

الرقم	عنوان الجدول	الصفحة
1-1	بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التحليل الطيفي للأيونات الفلزية	2
2-1	بعض الكواشف العضوية التي استعملت في التقدير الطيفي لأيون الخارصين مع بعض المعلمات الطيفية	14
3-1	بعض الكواشف العضوية التي استعملت في التقدير الطيفي لأيون الكاديوم مع بعض المعلمات الطيفية	18
4-1	بعض الكواشف العضوية التي استعملت في التقدير الطيفي لأيون الزئبق مع بعض المعلمات الطيفية	22
1-3	حجم الكاشف الأفضل لاستكمال التفاعل بين الخارصين والكاديوم والزئبق مع الكاشف (6-NO <sub>2</sub> BTAR)	44
2-3	قيم امتصاصية معقد الخارصين قبل وبعد امراره على المبادل الأيوني الموجب والسالب	49
3-3	تأثير عوامل الحجب على معقد الخارصين	51
4-3	تأثير محلول مكونات التعقيد على امتصاصية معقد الخارصين	51
5-3	حجب بعض الأيونات التي تتداخل عند تفاعل أيون الخارصين	52
6-3	قيم امتصاصية معقد الكاديوم قبل وبعد امراره على المبادل الأيوني الموجب والسالب	57
7-3	تأثير عوامل الحجب على معقد الكاديوم	59
8-3	تأثير محلول مكونات التعقيد على امتصاصية معقد الكاديوم	60
9-3	حجب بعض الأيونات التي تتداخل عند تفاعل أيون الكاديوم	60
10-3	قيم امتصاصية معقد الزئبق قبل وبعد امراره على المبادل الأيوني الموجب والسالب	65
11-3	تأثير عوامل الحجب على معقد الزئبق	67
12-3	تأثير محلول مكونات التعقيد على امتصاصية معقد الزئبق	68
13-3	حجب بعض الأيونات التي تتداخل عند تفاعل أيون الزئبق	68
14-3	بعض الصفات الفيزيائية لرواسب المعقدات المتكونة للكاشف	71
15-3	التوصيلية المولارية لرواسب المعقدات في مذيبي الاسيتون والايثانول	75

## فهرست الاشكال

الرقم	عنوان الشكل	الصفحة
1-3	طيف الاشعة تحت الحمراء للكاشف (6-NO <sub>2</sub> BTAR)	41
2-3	طيف امتصاص الكاشف (6-NO <sub>2</sub> BTAR)	42
3-3	طيف امتصاص محلول الكاشف عند مدى pH مختلف وتكون نقطة الازروبيستك	42
4-3	اطياف الامتصاص لكل من معقد الخارصين ومحلولي الكاشف والايون الفلزي	43
5-3	ثبوتية المعقدات المتكونة مع الفترة الزمنية	45
6-3	ثبوتية المعقدات المتكونة مع درجة الحرارة	46
7-3	تأثير الدالة الحامضية على معقد الخارصين	46
8-3	منحني المعايرة للخارصين	47
9-3	طريقة التغيرات المستمرة لمعقد الخارصين عند 6=pH	48
10-3	طريقة النسب المولية لمعقد الخارصين عند 6=pH	48
11-3	اطياف الامتصاص لكل من معقد الكادميوم ومحلولي الكاشف والايون الفلزي	53
12-3	تأثير الدالة الحامضية على امتصاصية معقد الكادميوم	54
13-3	منحني المعايرة للكادميوم	55
14-3	طريقة التغيرات المستمرة لمعقد الكادميوم عند 7=pH	56
15-3	طريقة النسب المولية لمعقد الكادميوم عند 7=pH	56
16-3	اطياف الامتصاص لكل من معقد الزئبق ومحلولي الكاشف والايون الفلزي	61
17-3	تأثير الدالة الحامضية على امتصاصية معقد الزئبق	62
18-3	منحني المعايرة للزئبق	63
19-3	طريقة التغيرات المستمرة لمعقد الزئبق عند 7.5=pH	64

الصفحة	عنوان الشكل	الرقم
64	طريقة النسب المولية لمعقد الزئبق عند $pH=7.5$	20-3
72	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الخارصين	21-3
73	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكاديوم	22-3
74	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الزئبق	23-3

### الخلاصة

تضمن البحث اعادة تحضير الكاشف العضوي 4- (6- نايترو- 2 - بنزو ثيازوليل ازو) - ريزورسينول (6-NO<sub>2</sub> BTAR) وقد دعمت الصيغة الجزيئية للكاشف المحضر باجراء الدراسات الطيفية مثل FT-IR و Uv-vis.

استحدثت دراسة طيفية لتقدير كل من الخارصين II والكاديوم II والزنابق II اذ كان الطول الموجي للامتصاص الاعظم للكاشف (414) نانوميتر ، اما المعقدات المتكونة فكانت (462.5 ، 448.5 ، 560) نانوميتر لكل من الخارصين II والكاديوم II والزنابق II على التوالي ، فضلاً عن تحديد الظروف الفضلى لتقدير هذه الايونات بهذا الكاشف مثل حجم محلول الكاشف ، المدة الزمنية ، درجة الحرارة ، وتأثير الدالة الحامضية.

## ح

حدد منحني المعايرة لكل من هذه الايونات مع الكاشف فكان بالنسبة للخارصين يقع ضمن المدى (3.0-0.2) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط ( $r=0.9984$ ) وقيمة معامل الامتصاص المولاري  $\epsilon$  تساوي (5846.74) لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup> وحساسية ساندل تساوي 0.0011 مايكروغرام.سم<sup>-2</sup> وبالنسبة للكادميوم يقع ضمن المدى (4.0-0.4) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط ( $r=0.9925$ ) وقيمة معامل الامتصاص المولاري  $\epsilon$  تساوي (4653.36) لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup> وحساسية ساندل تساوي 0.0024 مايكروغرام.سم<sup>-2</sup> وبالنسبة للزئبق يقع ضمن المدى (3.0-0.2) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط ( $r=0.9983$ ) وقيمة معامل الامتصاص المولاري  $\epsilon$  تساوي (8944.5) لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup> وحساسية ساندل تساوي 0.0023 مايكروغرام.سم<sup>-2</sup>.

درست طبيعة المعقدات الذائبة المتكونة من خلال ايجاد نسبة الايون الفلزي الى الكاشف (L:M) باستعمال طريقتي التغيرات المستمرة والنسب المولية فكانت مساوية الى 2:1 لجميع المعقدات الثلاثة الخارصين II والكادميوم II والزرنيق II عند (pH=6,7,7.5) على التوالي.

تم حساب درجة التفكك ( $\alpha$ ) وثابت الاستقرارية ( $K_{sta}$ ) للمعقدات فكانت بالنسبة للخارصين ( $\alpha = 0.132$   $K_{sta} = 1 \times 10^8$  لتر<sup>2</sup>.مول<sup>-2</sup>) وبالنسبة للكادميوم ( $\alpha = 0.26$   $K_{sta} = 1.4 \times 10^7$  لتر<sup>2</sup>.مول<sup>-2</sup>) وبالنسبة للزرنيق ( $\alpha = 0.227$   $K_{sta} = 1.7 \times 10^7$  لتر<sup>2</sup>.مول<sup>-2</sup>) مما يدل على ان هذه المعقدات تمتلك استقرارية عالية.

حدد ضبط الطريقة التحليلية المتبعة ودقتها باستعمال محاليل قياسية من هذه الايونات مع تركيز قياسي للكاشف فكانت بالنسبة الى تركيز (3) جزء بالمليون خارصين (1.6=%R.S.D) و (-)  $E_{rel} = 1.16$  و ( $R_e = 98.84$ ) ولتركيز (10) جزء بالمليون كادميوم (1.23=%R.S.D) و (-)  $E_{rel} = 1.3$  و ( $R_e = 98.7$ ) ولتركيز (2) جزء بالمليون زئبق (3=%R.S.D) و (-)  $E_{rel} = 1$  و ( $R_e = 99$ ) زيادة على حساب حد الكشف لكل ايون.

عينت شحنة المعقدات الذائبة وذلك من خلال امرارها على مبادل ايوني موجب وسالب ووجد ان المعقدات متعادلة في الشحنة.

درست التداخلات المحتملة لايونات  $Ni^{2+}$  ،  $Co^{2+}$  ،  $Ag^+$  ،  $CrO_4^{-2}$  زيادة على الايونات قيد الدراسة التي يمكن ان تتداخل مع بعضها اذ تم حجبهم باستعمال عوامل حجب مناسبة.

واخيراً درست رواسب المعقدات من خلال تحديد بعض الصفات الفيزيائية لها مثل درجة الانصهار وقابلية الذوبان والتوصيلية المولارية فضلا عن قياس اطيف الاشعة تحت الحمراء مع اقتراح الصيغة التركيبية للمعقدات المتكونة مع الكاشف (6-NO<sub>2</sub> BTAR).



# Synthesis and Spectrophotometric study of 4-(6-Nitro-2-benzothiazolylazo) resorcinol as an analytical reagent for the determination of zinc.

Mohammed K. Khlool and Kasim H. Kadhim, and Abbas N. Al-Sharefy  
Dept. of chemistry , college of science , University of Babylon  
Babylon-Iraq

## Abstract :

4-(6-Nitro-2-benzothiazolyl azo) resorcinol (6-Nitro BTAR) has been synthesized , and used as a reagent for the spectrophotometric determination of micrograms of zinc ions. This method sensitive, selective and rapid for reaction between  $Zn^{2+}$  and (6-Nitro BTAR), to form a brown complex having a molar ratio of 1:2 (Zn - 6-Nitro BTAR) at pH 6. The molar absorptivity of the complex is ( $5846.7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) at  $\lambda_{\text{max}}$  462.5 nm .Beer's law is obeyed in the range of  $0.2 - 3 \mu\text{g.ml}^{-1}$  and the stability constant was found to be  $1 \times 10^8 \text{ L}^2.\text{mole}^{-2}$ .

The relative standard deviation, recovery and relative error values of method were found to be R.S.D% = 1.6, Re % = 98.84, and Erel % = -1.16. The most important interference were due to  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Ag^+$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Co^{2+}$  , and suitable masking agents were used. The method was applied successfully for the determination of zinc in clay of shaat Al-Hilla.

## الخلاصة

حضر الكاشف العضوي 4- (6- نايترو - بنزوثيازوليل ازو ) ريزورسينول واستخدم في تقدير كميات مايكرو غرامية من ايون الزنك II بطريقة تحليلية طبقية سهلة وسريعة وحساسة. المعقد المتكون ( البني اللون) من تفاعل الكاشف مع ايون الزنك II عند pH = 6 بنسبة 1:2 من الايون الفلزي الى الكاشف عند الطول الموجي 462.5nm ومعامل الامتصاص المولاري 5846.7 لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> حيث كانت التراكيز التي تطاوع قانون بير مساوية الى (0.2-3) مايكرو غرام زنك II / مليلتر , وبلغت قيمة ثابت الاستقرارية  $1 \times 10^8$  لتر<sup>2</sup> مول<sup>-2</sup> , وحدد دقة وضبط الطريقة التحليلية المتبعة بأستخدام محلول قياسي من ايون الزنك فكانت قيمة R.S.D % , Re % , Erel % هي 1.6 , 98.84 , 1.16 على التوالي. كذلك تم دراسة تأثير ايونات  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Ag^+$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  على التوالي والتي تتداخل عند تفاعل الكاشف BTAR مع ايون الزنك II وتم حجب تأثيرها باستخدام عوامل حجب قياسية , طبقت الطريقة التحليلية لتقدير الزنك في طين شط الحلة.

## Introduction

The determination of trace – or ultra trace amounts of zinc becomes more and more important in different fields such as environmental, biological, and material sciences <sup>(1)</sup>. Zinc are essential elements for animals, and of ten exist in food, drink and grains <sup>(2)</sup>.

Many method used to determination  $Zn^{2+}$  ions, for example separation, preconcentration or by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP–AES)<sup>(3)</sup>. Another example simultaneous determination of Zn in cow liver by differential pulse polarography <sup>(4)</sup> .

Also spectrophotometric determination of zinc by using the reagent 2- (3,5- dibromo -2 – pyridylazo)-5-diethyl amino phenol <sup>(5)</sup> . beer's law was obeyed for up to  $0.36 \mu\text{g.ml}^{-1}$  molar absorptivity 12,000 , the ratio of zinc to reagent was 1:2.

Mohmmod et al<sup>(6)</sup> used 1-(2-benzothiazolylazo)-3-(4-hydroxy dibenzo furan) for determination of zinc at  $\lambda_{\text{max}}$  603 nm , optimum ph (4.8) and molar absorptivity  $10820 \text{ L.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Hnilickova et al<sup>(7)</sup> used thiazolylazo resoreinol for determination of zinc at  $\lambda_{\text{max}}$  510 nm, at optimum pH (4.8) and molar absorptivity 32000 .

In this work , the reagent of (6-Nitro BTAR) which prepared by Azhar <sup>(8)</sup> is reprepared and used for the determination of zinc in aqueous solution and clay of shaat Al-Hilla. This study include found a sensitive and selective reagent for the spectrophotometer determination of  $Zn^{2+}$  at room temperature .

## Experimental Apparatus

Absorption spectra were recorded with Cintra5-GBC scientific Equipment, while absorption measurement were obtained with Pye Unicam Uv. Visible SP8-100 double-beam length spectrophotometer both with matched 1 cm quartz cells. pH of the solution was measured using a Philips PW 9421 PH meter (  $\text{PH} \pm 0.001$  ).

## FTIR spectra

FTIR spectra were recorded with FTIR – 8000 shimadzu, single beam , both laser by KBr disks .

- Atomic absorption spectrophotometer 5000 , Perkin – Elmer , U.S.A

## Reagents

- All chemical were used of analytical – reagent grade unless stated other wise .
- All solution were prepared with de – ionized water .

## Perperation of Reagent <sup>(9)</sup>

Dissolve ( 3.45gm of para nitro aniline and 3.8gm thiocyanate amounium) in 70 ml glical acetic acid , after that add drop by drop from burette (1.2 ml Br<sub>2</sub> + 15 ml glical acetic acid) with keep temp. 10<sup>o</sup> C.

After 15 min add alkaline solution to precipitate the thiazole compound. Take 1.95 gm of thiazole and dissolve in 50 ml glacial acetic acid then add (5ml conc. HCl + 25 water to this solution . After that add drop by drop from burette a solution (0.69 gm NaNO<sub>2</sub> + 5 ml H<sub>2</sub>O)with stirring at 10<sup>o</sup> C to form dizonium salt , then add (1.1 gm resorcinol + 50 ml ethanol) to dizanium salt to form the 4-(6- Nitro-2- benzothiazolylazo) resorcinol (6-Nitro BTAR).

## Standard Zinc Solution

A solution of Zinc<sup>2+</sup> 1000 ppm was prepared by dissolving (0.208)gm of Zncl<sub>2</sub> in 100 ml of distilled water, working solution were prepared freshly by appropriate dilution of the stock solution.

## 6- Nitro BTAR Solution

A solution of  $1 \times 10^{-3}$  M were prepared by dissolve 0.079gm in 250ml ethanol.

## Procedure

Add 3 ml of reagent (BTAR) to 1 ml from solution containing  $\leq 3$  mg. ml<sup>-1</sup> of Zn<sup>2+</sup> in 10 ml calibrated flask and the solution was diluted to the mark with water after adjusted the pH at 7. Measure the absorbance of the resultant solution after 5– 0 min. at  $\lambda_{\text{max}}$  462.5 nm at 25<sup>o</sup> C against blank solution prepared under the same conditions.

## Results and Discussion

### FTIR Spectra of Reagent

The FTIR spectra of reagent fig.(1) appeared absorption band of (1-11) at 3454.3 cm<sup>-1</sup> refer to hydroxy group of resorcinol , absorption band of r ( C- H) at 2947.0 cm<sup>-1</sup> refer to (C-H) of aromatic ring, absorption band of r (C-H) at 1649.0 cm<sup>-1</sup> , absorption band of r( C = C ) thiazol ring at 1494.7 cm<sup>-1</sup>, absorption band of r(N=N) at 1529.4 cm<sup>-1</sup> , and absorption band at 1328.9 cm<sup>-1</sup> refer to ( NO<sub>2</sub>)<sup>(10,11)</sup>.

### FTIR Spectra of complex

The FTIR spectra of complex Fig. (2) appeared absorption band at 3300-2089.8 cm<sup>-1</sup>refer to (OH) found in para position of resorcinol or found H<sub>2</sub>O in the complex.

Absorption band appeared at 1647.1 cm<sup>-1</sup> refer to ( C=N) of thiazole ring different from this band in reagent because it spilted to lower vibrational that mean coordinated with matel from nitrogen thiazol ring.

In addituin absorption band spilted in 1529.4 cm<sup>-1</sup> refer to (N = N) , and that mean coordinate with matel from nitrogen azo group. In this complex appeared a new band at 553.5 cm<sup>-1</sup> refer to ( M-O ).

## Properties of 6- Nitro BTAR:

6- Nitro BTAR orange color and stable in ethanol , but at pH  $\geq 8.5$  its solution being deep red where this situation may be interpreted as the following equilibrium :

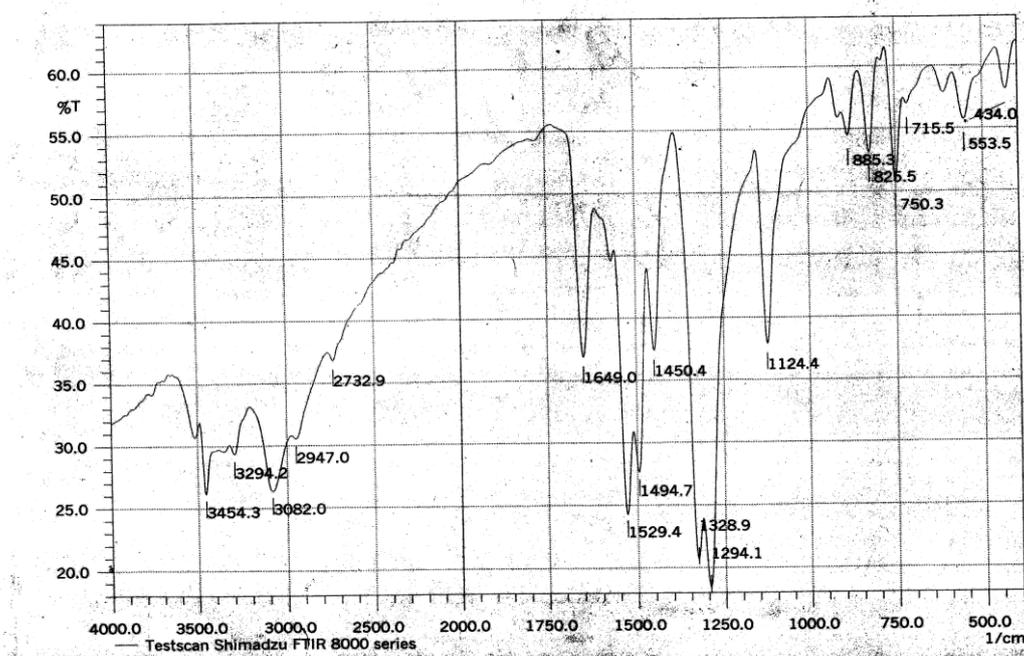
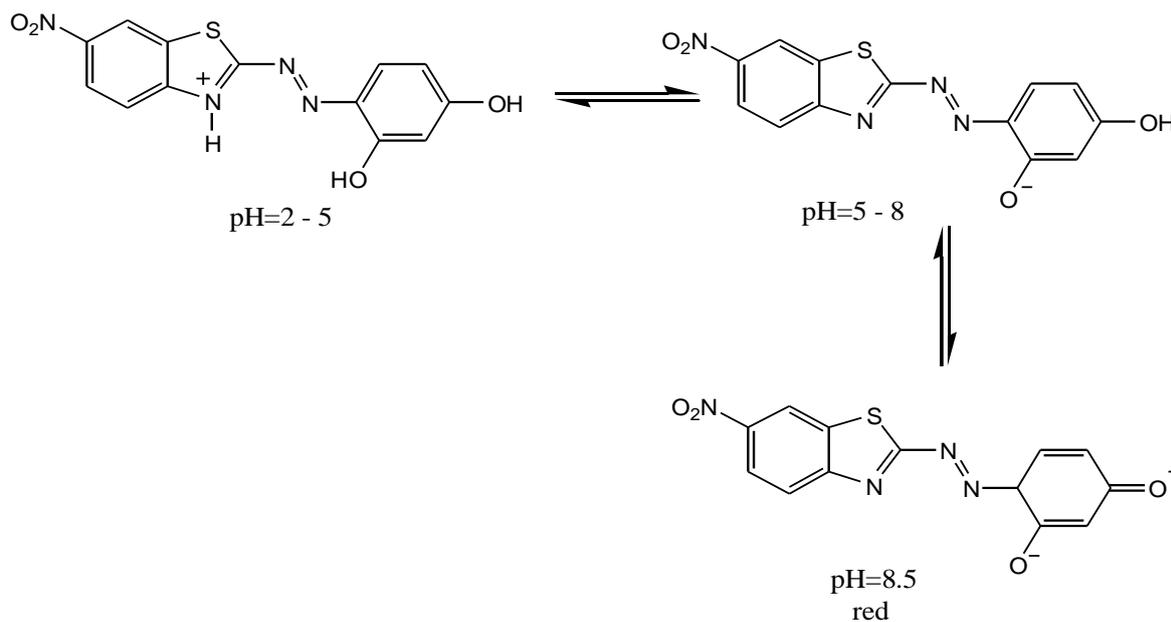


Fig.(1) FTIR spectra of reagent.

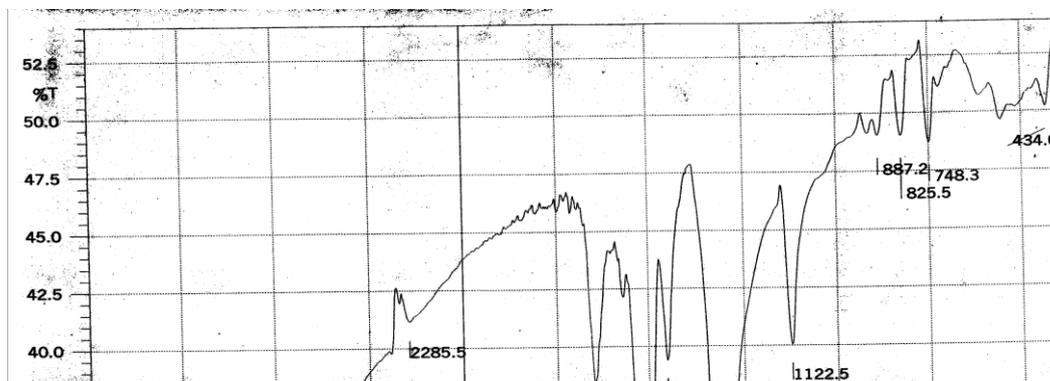


Fig.(2) FTIR spectra of complex.

### Study of the Zinc<sup>2+</sup> – 6 Nitro BTAR complex:

#### Absorption spectra :

UV- visible absorption spectra of solutions containing the reagent and its Zinc complex are shown in Fig.(3). The free Zinc showed an absorption maximum at 231 nm, reagent have 414 nm, and the complex at 462.5 nm.

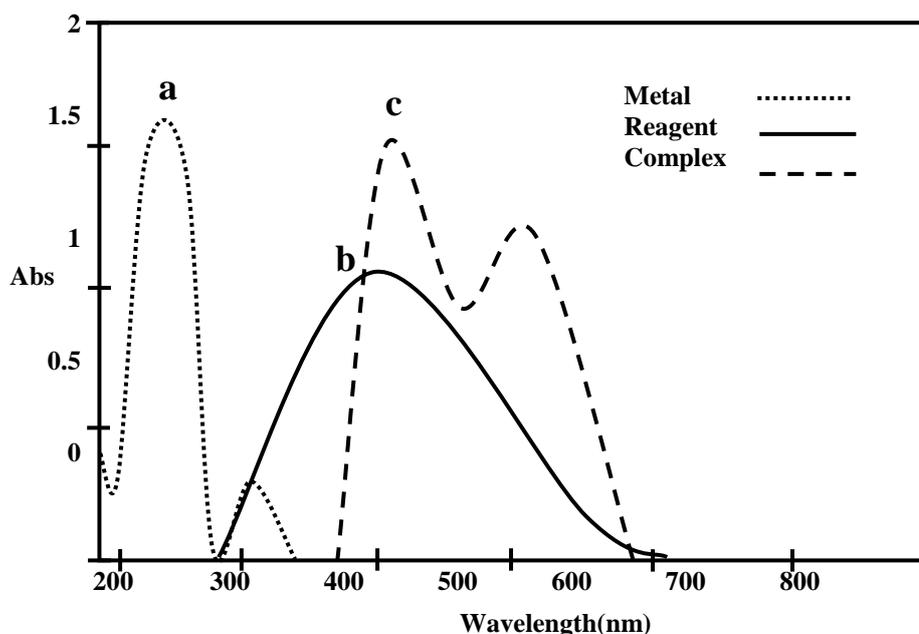


Fig.(3) Absorption spectra of ( a) Zn , (b) 6- Nitro BTAR, (c) Zn- BTAR complex. at pH= 6.

#### Effect of Reagent concentration:

When the amount of reagent added to an aliquot of solution containing 1 mg of Zn<sup>2+</sup> was varied from (0.5-4.0) ml, the maximum absorbance was observed on the addition of 3 ml of BTAR at pH= 6.

#### Effect of pH:

The influence pH was studies over the rang 2-9.5 , adjusted by means of dilute Hcl and NaOH solution , Fig.(4) shows the relation ship between absorbance and pH, where the maximum absorbance obtained in the range of pH ( 5.5- 8) . At pH > 8 a decreases in absorbance because the precipitation of Zinc complex, and also before pH < 5.5 a decrease in absorbance may be due to form a zolium cationresult from the reaction between hydrogen ion and long pair of electron found a nitrogen atom in thiazole ring.

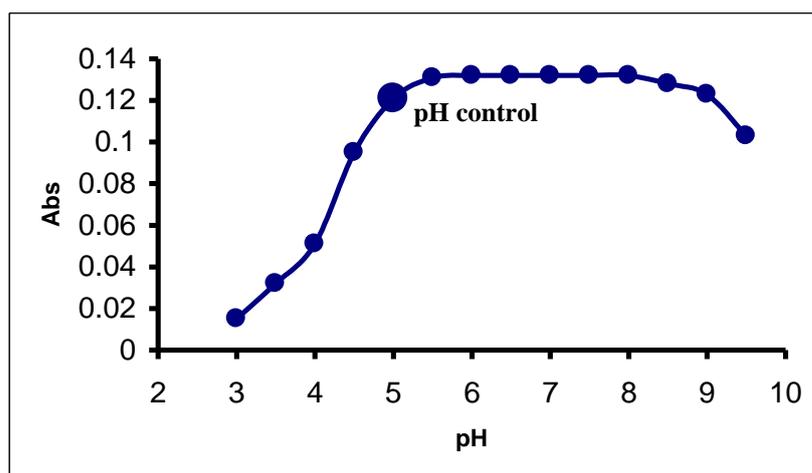


Fig.(4) Effect of pH on the absorbance of Zinc complex,  $Zn^{2+} 1 \mu g.ml^{-1}$ .

**Effect of time and temperature:-**

The stability of the absorbance of the complex was studied from 1 to 10 min ( intervals 1 min) till 24 h. (Fig.5) . The maximum absorbance was reached at the 10 min . The absorbance after this optimal time was, almost stable until 24 hrs.

The effect of temp. on the absorbance of the Zn-6- Nitro BTAR complex was studied. The study was performed at temp. between 10°C and 60°C ( Fig. 6)

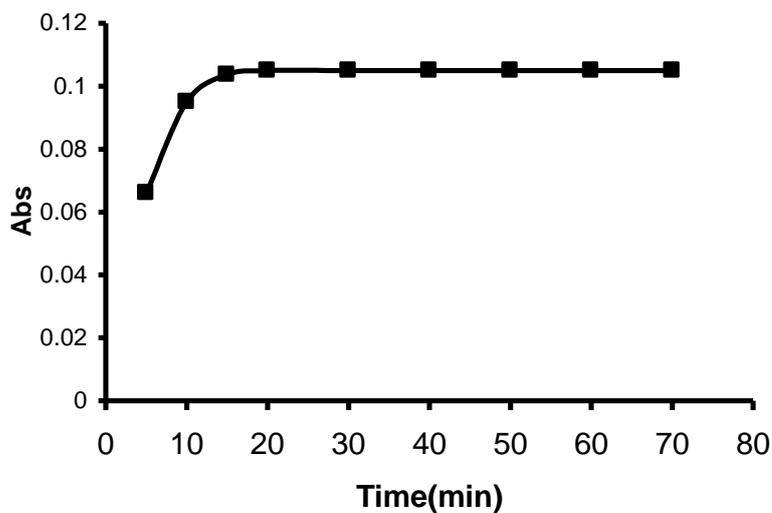
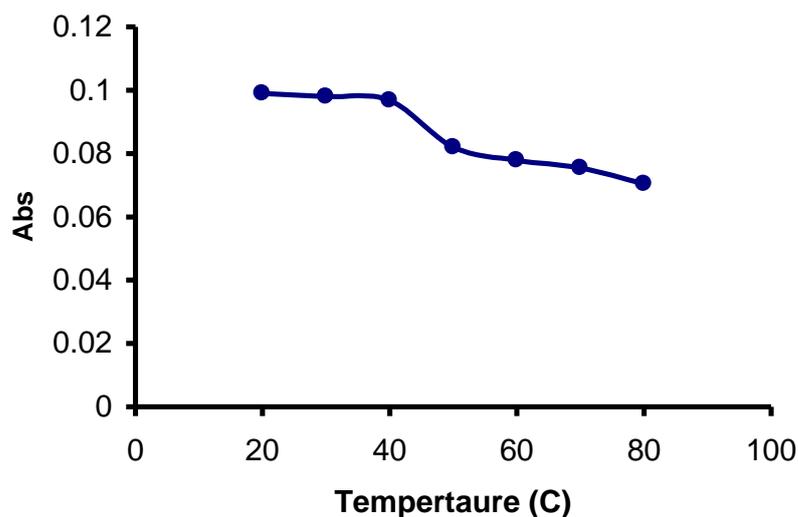


Fig.(5): Effect of time on the absorbance of Zinc complex  $Zn^{2+} 1 \mu g.ml^{-1}$ .

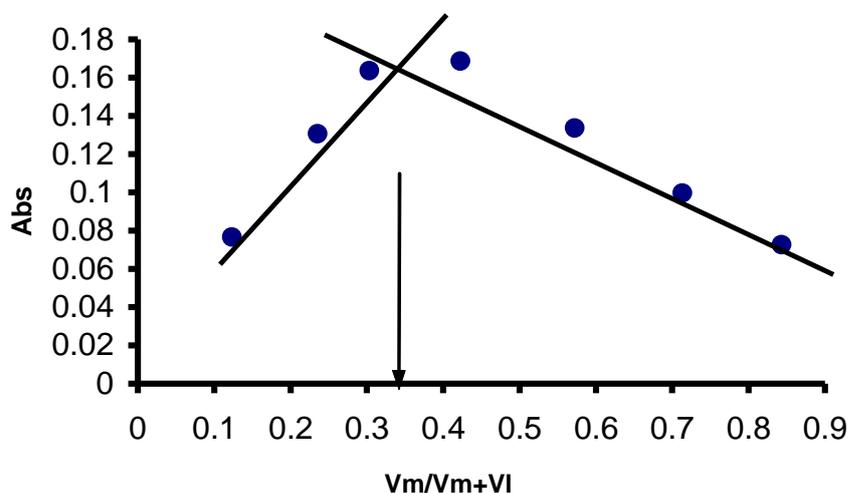


**Fig.(6)Effect of temp on the absorbance of Zinc complex  $Zn^{2+} 1 \mu g.ml^{-1}$ .**

The maximum absorption was obtained when the temp. was varied between  $20C^{\circ}$  and  $40C^{\circ}$ , at temp. higher than  $40 C^{\circ}$  the absorbance gradually decreased with increasing temp. until it reaches  $60c^{\circ}$ , which may be due to dissociation of the complex.

### **Determination of Stiocheiomtry constant <sup>(12)</sup>**

The composition of the complex was studied by Job's method (Fig.6,7). Both methods indicated that the ratio of metal ion to ligand molecules was 1:2 at pH 5.5-8. The formation constant, calculated by applied procedure, was found to be  $1 \times 10^8 L^2. mole^{-2}$ .



**Fig.(6): Job plots (BTAR) =  $[Zn^{+2}] = 1 \times 10^{-3}$ , pH=5.5-8.**

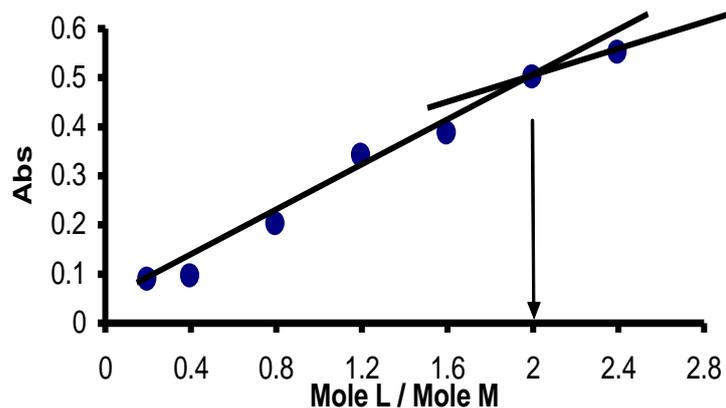


Fig.(7): Mole- ratio plots (BTAR)= [ Zn<sup>2+</sup>]=1x10<sup>-3</sup>, pH=5.5-8.

### Analytical characteristics:

#### Linearity range:-

Linear calibration graph through the origin was obtained and showed that the complex obeys Beer's law over the range (0.2-3) µg/ml of Zn<sup>2+</sup>. The average molar absorptivity was found to be 5846.7 L<sup>2</sup>.mole<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> and the Sandell's sensitivity was 0.0011 µg.cm<sup>-2</sup> and the correlation coefficient (r) was 0.9984. The high value of ( r ) indicate the good linearity and correspondence to Beer's law.

#### Precision and accuracy

The relative standard deviation, evaluated for seven independent of 3 µg/ml of Zn<sup>2+</sup> was 1.6%, and the recovery and relative error for the complex solution containing (1.5) ppm of Zinc are 98.84, - 1.16% respectively. This result show that this method is highly precise.

#### Interferences:

The effect of the ions (Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>,CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,Ni<sup>2+</sup>,Co<sup>2+</sup>) which form complex with the reagent 6- nitro BTAR during its reaction with Zn<sup>2+</sup>were studied. On the other hand, suitable masking agents were examined for eliminating the effect of the interfering six ions as shown in table (1).

Table 1: Effect of Masking reagents on the absorbance of Zinc complex

Zn <sup>2+</sup> / ppm	Masking agent (2) ml,[0.01]M	Abs
3	-	0.234
3	Citric acid	0.242
3	Tartaric acid	0.235
3	Ascorbic acid	0.361
3	Oxalic acid	0.276
3	5-sulphosalicylic acid	0.082
3	1,10 phenoanthroline	0.143
3	NaF	0.197

For this table allowed the citric acid, tartaric acid, and oxalic acid not effect on the absorbance, therefore making a mixture of this reagent and calculate the absorbance of the zinc.

## Analytical Application:

Seeking for applicability of the method proposed by this work the method is used to determine zinc in a clay sample taken from Shett Al-Hilla which is previously determined by Al- Tace<sup>(13)</sup>. A sample of clay was dried in a porcelain crucible at 105 C° for 48 hours then cooled, and 1gm of this dried sample was taken 20 ml of conc. Nitric acid is add to it with stirring then 30 ml of deionized water was add after that the mixture is filtrated using Whatman filter paper, the filtrate is subdivided into two parts, the first is analyzed using flame atomic absorption (standard addition method) and the zinc concentration is found to be 132  $\mu\text{g}\cdot\text{gm}^{-1}$  . The second part is analyzed using the method of this research after using the optimized conditions for analysis and it is found to be 124  $\mu\text{g}\cdot\text{gm}^{-1}$ .

The two method shows no great difference between them and it is concluded that the proposed method of this research can be used for the determination of zinc in different matrices.

## References

1. K.Lee, M.Oshima and S.Motomizo , *Anal. Sci.*, (2004),**20**, 1432.
2. H.W. Goo, Y.Chang,H. and Q. Song Ye,*J. Korean chem. Soc.*, (2001),**22**,6.
- 3.S.L.C. Ferreira and H.C. Dossantos, *J. Braz.Chem. Soc.*, (1998),**9**, 525.
- 4- G. Somer, G.Guliyera, and O.Sendil, *Can.J. Chem.*, (2003), **81**,931.
- 5- Z.Y. Wang, *Anal. Abs.*, (1989),**51**,5.
- 6-A.A. Mohammad, A.A. Al- Kadhumi and N.A.Fakhri, *J. of college of Educ.*, (1990), **2**,2.
- 7- H.R. Hovind, Review *Analyst*,(1975),**100**,1196.
- 8- A.A. Qhali, **M.Sc.Thesis** , Uneversity of Babylon ,(2003).
- 9- R.Q. Brewster and F.B.Dains, *J.Ger. Chem. Soc.*, (1936),**58**, 1364.
- 10- L. Hejazi, et al.,*Talanta*,(2004),**62**,185.
- 11-T.Nakai,I.Fuoiwara, and S. Tagashira, *Anal. Sci.*,(2004), **20**,235.
- 12- W.C. Vosburgh and G.R. Cooper, *J.Am. Chem. Soc.*, (1941),**63**,347.
- 13- M.M.S. Al- Tace, **Ph.D.thesis** , Babylon University,(1999).

## الفصل الاول

### 1- المقدمة Introduction

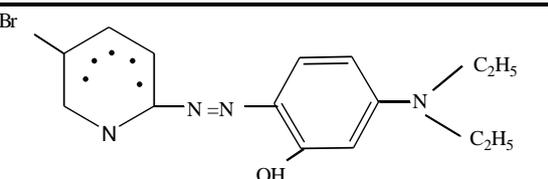
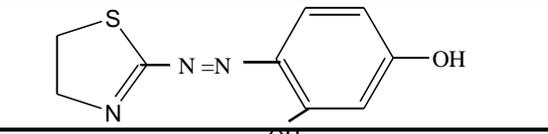
#### 1-1 مقدمة عامة:

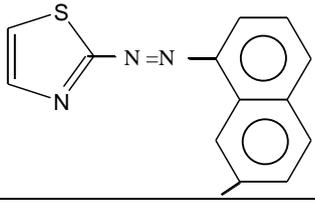
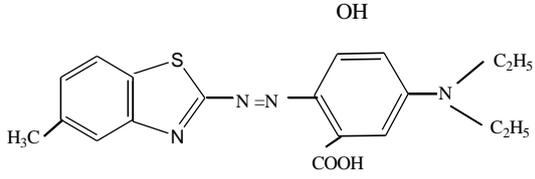
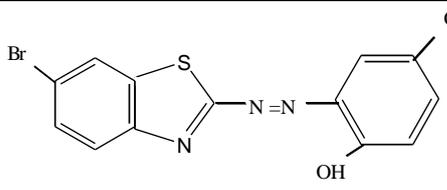
للكواشف العضوية مميزات متعددة, ومن اهمها هي امتلاكها لمجاميع فعالة وتكون ذات انتقائية عالية و لها القابلية على التفاعل مع العديد من عناصر الجدول الدوري، واستخدمت هذه الخاصية في الكثير من مجالات الكيمياء وخاصة التحليلية في مجال التقدير الكمي والنوعي للتراكيز الضئيلة لكثير من الايونات الفلزية في نماذج مختلفة مثل السبائك والزجاج والمياه والتربة وغيرها وباستخدام تقنيات مختلفة (1). كذلك يمكن الاستفادة من هذه الخاصية للحصول على معقدات كلابية Chelating Complex ذات استخدامات واسعة النطاق في الحقول الصناعية والبيولوجية كما للكواشف العضوية اوزان جزيئية عالية لذلك استخدمت بشكل واسع في التقدير الطيفي واللوني للكثير من الايونات الفلزية وتفضيلها على الكواشف اللاعضوية.

كما استخدمت هذه الكواشفي التحليل الكمي الوزني للعديد من الايونات نظراً للاستقلالية عن الترسيب المصاحب، وانتقائيتها العالية لبعض الايونات الفلزية، وتكوينها رواسب ملونة عند تفاعلها مع الايونات الفلزية اضافة الى ذوبانها في المذيبات العضوية لما تمتلكه من طبيعة تساهمية (2).

اكتشف اول نوع من الكواشف العضوية عام 1856 عندما استطاع العالم Perkin من تحضير اول صبغة تعرف بالموفين Mauvine (3) عندما كان يحاول تحضير الكيونين quinine من اكسدة الانلين، حيث لاحظ تكون راسب اسود ومنه فصل مركب بنفسي اللون استعمله في صبغ الاقمشة الصوفية. حيث تعد الاصباغ من اهم الانواع المستخدمة ككواشف عضوية في التقدير الطيفي للايونات (4)، وخاصة تلك الاصباغ المحتوية على مجموعة الازو، ويبين الجدول(1-1) انواع مختلفة من اهم الكواشف العضوية مع صيغها الكيماوية والايونات المقدره بوساطتها.

الجدول(1-1) بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التحليل الطيفي للايونات الفلزية

الصيغة التركيبية للكاشف	الاسم	الايونات المقدره بالكاشف
	2-(5-bromo-2-pyridyl)azo)-5-(diethyl amino)-phenol	(Ni) <sup>(5)</sup>
	4-(2-Thiazolyl azo)-resorcinol	(Zn <sup>II</sup> , Mn <sup>II</sup> ) <sup>(6)</sup> (Co <sup>II</sup> , Ce <sup>4+</sup> ) <sup>(7)</sup> (Cd <sup>2+</sup> ) <sup>(8)</sup>

	1-(2-Thiazolyl azo)-resorcinol	(Sc) <sup>(9)</sup>
	2-(2-methyl benzo thiazolyl azo)-5- dimethyl amino benzoic acid	(Pd <sup>II</sup> , Fe <sup>II</sup> , Co <sup>II</sup> ) <sup>(10)</sup>
	2-(6-bromo-2- benzo thiazolyl azo)-4- chloro-phenol	(Cu <sup>II</sup> , Ni <sup>II</sup> ) <sup>(11)</sup>

## 1-2 اصباغ الازو

وتعتبر اكثر انواع الاصباغ - تمتاز اصباغ الازو بأحتوائها على المجموعة الكروموفوري المستعملة انتشارا في الوقت الحاضر<sup>(3)</sup>، وتختلف في درجة تعقيدها بحسب عدد مجاميع الازو وطبيعة<sup>(12)</sup> - والتي تدعى بالمجاميع -OH، -SH، -Cl، -NH<sub>3</sub> مثل (Auxochromic) المجاميع الاوكسوكرومية المطورة للون. حيث تعتبر المجاميع الكروموفورية هي مجاميع ناقلة للشحنة لذلك تعطي حزم تعتمد على الاتحاد بين المجاميع الواهبة (Uv.-vis) امتصاص في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية والساحبة للالكترونات<sup>(13)</sup> الموجودة في الصبغة

تعد اصباغ الازو من اهم اصناف الاصباغ وذلك لسهولة تحضيرها واستعمالاتها المتعددة والوانها المميزة مما يجعلها مفيدة في التقديرات الطيفية واللونية للعديد من الايونات الفلزية<sup>(14)</sup>.

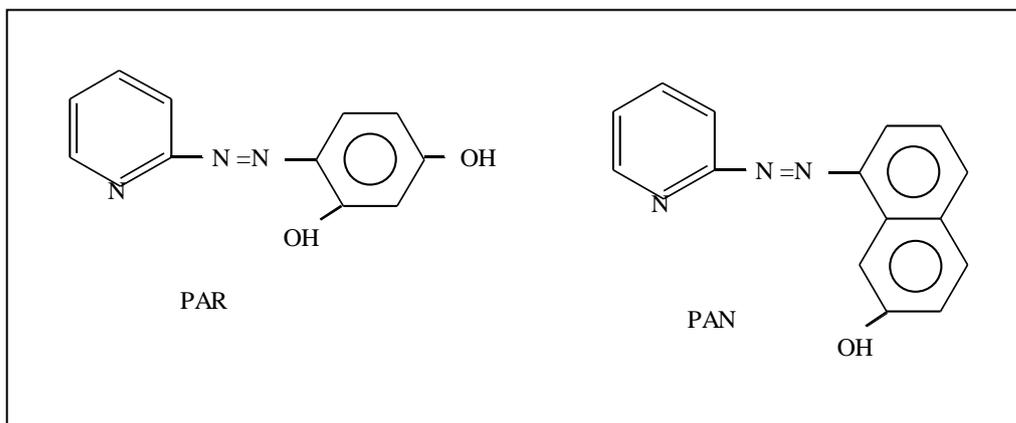
تحضر اصباغ الازو من تفاعل الامينات الاروماتية الاولية مع حامض النتروز بوجود حامض معدني وبدرجة الصفر المئوي لتتكون املاح الدايزونيوم (حيث تعد املاح الدايزونيوم لمركبات النايروزانلين اكثر استقراراً من غيرها بسبب نشر الشحنة من قبل مجموعة النايروزو (الساحبة) ومجموعة الامينو (الرافعة)<sup>(15)</sup>)، ثم يعقبه تفاعل ازدواج (Coupling) مع فينول او امين اروماتي والذي يعتمد على التفاعل. فاذا كان الفينول احادي الهيدروكسيل يكون الوسط متعادل او حامضي ضعيف، اما اذا كان ثنائي الهيدروكسيل فيكون الوسط حامضي ضعيف لتجنب تكون مركب ثنائي الازو<sup>(16)</sup>.

تعد اصباغ الازو من اهم الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي للعديد من الايونات وذلك لحساسيتها وانتقائيتها العالية<sup>(17)</sup>، ولعل من اهمها هي تلك الاصباغ الغير متجانسة والتي تحتوي على ذرة هجينة داخل الحلقة الاروماتية (hetero cyclic azo dyes)<sup>(16)</sup> مثل: bithiazoles, thiazoles, thiophenes, Imidones, pyridones ويعود السبب في اهميتها واستقراريتها العالية الى امتلاكها لذرة غنية بالكترون مثل النتروجين والكبريت.

اما اصباغ pyridones, thiophenes من المركبات المهمة والاساسية في تقدير العناصر بالطرق الطيفية والكرومغرافيا<sup>(18)</sup> وذلك لكونها تكون مركبات كلابية chelates ذو حساسية عالية حيث

يصل معامل الامتصاص المولاري الى  $10^4 - 10^5$  لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup>، في اغلب الطرائق الطيفية التي تستخدم فيها اصباغ الازو كما وانها تتفاعل مع الايونات الفلزية عند حالات اكسدة مختلفة وعند مدى واسع من الدالة الحامضية(19)-.

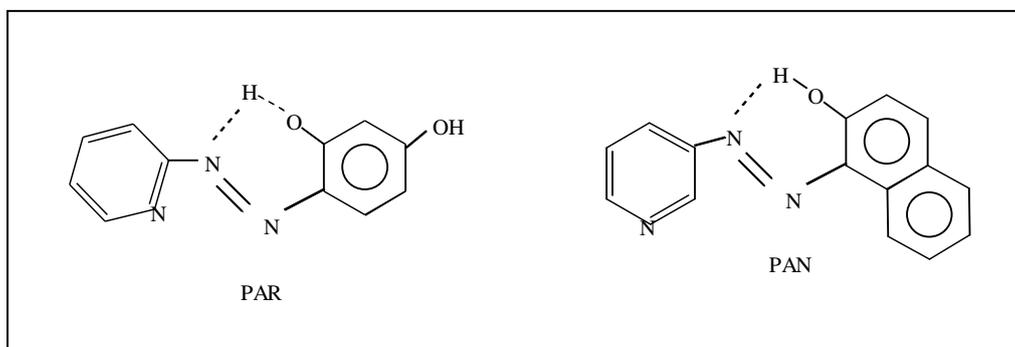
ان من اهم هذه الكواشف (2- Pyridyl azo) resorcinol المعروف PAR ،  
1-(2- Pyridyl azo)-2-naphthol المعروف PAN (20) اللذان يعتبران من اشهر اصناف pyriden azo والمبينة في ادناه



وقد طور هذين الصنفين من قبل الباحثين Nakagawa, Guser, Talipor. واستخدام Wada (22) في تقدير النيكل طيفياً باستخدام الكاشف  
1-(2- Pyridyl -azo) –2-Naphthol-6- sulfouin acid عند الطول الموجي 570 نم وحد كشف بحدود (1-10) جزء بالمليون ومعامل امتصاص مولاري 5600 لتر. مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup>، اما PAR فقد استخدم في تقدير الفناديوم الرباعي والخماسي والتكافئ (23) والنيبيديوم والتاليوم (24).

لقد تم اثبات ان معقدات PAR, PAN المحتويان على مجموعة هيدروكسيد في الموقع اورنو بالنسبة الى مجموعة الازو يكون اكثر استقراراً من تلك المحتوية على مجموعة هيدروكسيد في الموقع بارا وعُزِي سبب هذا الى نوعية التآصر مع الايون الفلزي (25، 26).

كما ان تأثير التآصر الهيدروجيني الضمني Intra Molecular hydrogen Bonding يزيد من استقرارية كل من الكاشف الـ PAR, PAN بينما وجود مجموعة الهيدروكسيد في الموقع اورنو بالنسبة الى مجموعة الازو هو الذي يمنح هذا التآصر (27) كما مبين في ادناه:



حيث تعطي هذه الاشكال اكثر صلادة للمركب (28)

### 1-3 تأثير المجاميع المعوضة على اصباغ الازو

تتأثر اصباغ الازو بعدد ونوعية المجاميع المعوضة على الحلقات المتصلة بمجموعة الازو، فمثلاً يعد ايسر اصباغ الازو ذو اللون الاصفر وبزيادة عدد المجاميع الكروموفورية او زيادة الوزن الجزيئي تتحول الى الاحمر فالبنفسجي ثم الاخضر، اما اذا احتوت على حلقات نفثالين فقط يكون لونها بنفسجي، اما اذا احتوت على مجاميع نايترو يكون لونها اخضر<sup>(3)</sup>، اما دخول مجموعة السلفونيك لا يؤثر على طبيعة لونها بل يؤثر على اذبتها في الماء ويجعلها احياناً حامضية<sup>(22)</sup>، كما ان تغير المجاميع المعوضة على الكاشف يؤثر على انتقائية الكاشف العضوي وتفاعلاته مع الايونات الفلزية المختلفة<sup>(29)</sup>.

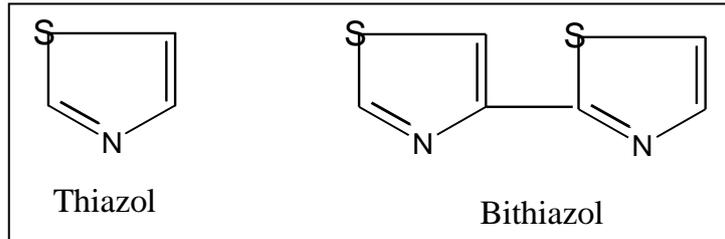
### 1-4 مركبات الثيازول ازو

الثيازول عبارة حلقة خماسية تحتوي على ذرة كبريت وذرة نايتروجين ذو الصيغة الكيميائية (C- $H_3NS$ ) لذلك يعتبر من صنف المركبات العضوية ذات الحلقات غير المتجانسة ان اول من حضر مركبات الثيازوليل الكيميائي الالماني (A.Hantzseh)<sup>(30)</sup> في عام 1888 وفي عام 1926 ثم اكتشاف فيتامين B<sub>1</sub> والذي اثبت من قبل Williamss عام 1936 وجود حلقة الثيازوليل في تركيبه والذي يعتبر اول مادة طبيعية تحتوي حلقة الثيازوليل.

ان لمشتقات الثيازول أهمية بايولوجية<sup>(31)</sup> حيث اثبتت البحوث على وجود حلقاته الثيازوليدين (thiazolidine ring) في تركيب البنسلين<sup>(32)</sup>. وقد استخدمت في الالوان الاخيرة بشكل واسع ككواشف عضوية في كثير من المجالات التحليلية وخاصة في الطرق الطيفية<sup>(38-40)</sup> وكذلك لها تطبيقات في المجالات الطبية<sup>(31-42)</sup>. تقسم مركبات الثيازول الى صنفين رئيسيين:

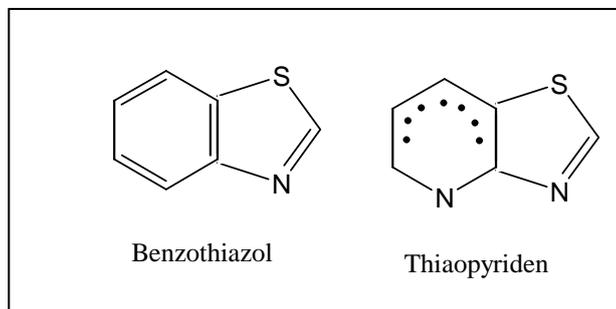
### 1. مركبات الثيازول البسيطة Simple thiazoles

وهي عبارة عن مركبات تحتوي على حلقة ثيازول منفردة او على حلقتين مرتبطتين مع بعضهما Bithiazol<sup>(43)</sup> كما في الصيغة التركيبية الاتية



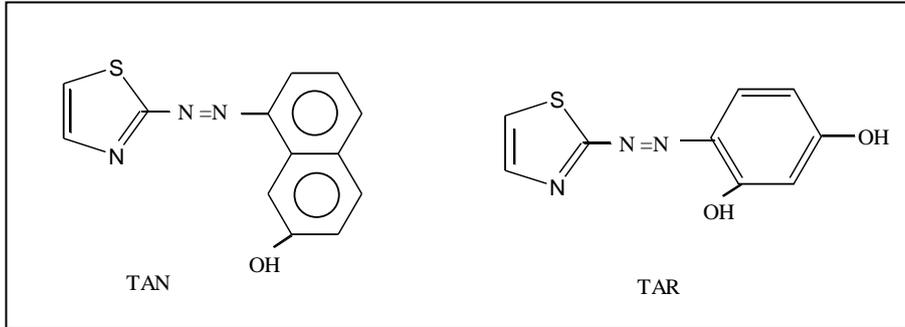
### 2. مركبات الثيازول الملتحمة

عبارة عن مركبات تحتوي على حلقة ثيازول ملتحمة مع حلقة بنزين كما هو الحال مع Benthiazol<sup>(44)</sup> او مع حلقة غير متجانسة مثل البيردين كما هو الحال مع thiazol Pyriden



ولعل من المركبات التي تعد الاساس في مشتقات الثيازول هي 4-(2-Thiazol azo)resorcinol المعروف TAR والمركب 1-(2-Thiazol azo)-2-naphthol المعروف TAN والمبينة صيغهما التركيبية الاتية

لقد استخدم في تقدير العناصر طيفياً (45-47) فمثلاً تم استخدامه في تقدير ايني الكاليوم والاندنيوم



(48) عند الطول الموجي 500، 530 نم على التوالي وكان معامل الامتصاص المولاري  $10^4 \times 3.31$  ،  $10^4 \times 3.07$  لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> على التوالي كما تم استخدامه في تقدير ايون الزنك (49) وبمدى تركيزي يطاوع لقانون بير من (0.15-5) جزء بالمليون. كما تم استخدامه في تقدير ايون الرصاص الثنائي (50) في المياه العادمة عند الطول الموجي 565 نم وبمعامل امتصاص مولاري  $10^4 \times 1.62$  لتر. مول<sup>-1</sup> سم<sup>-1</sup> وبمدى تركيزي (0.1-8.0) جزء بالمليون.

اما TAN فقد استخدم في تقدير عنصر النحاس والكوبلت (51،52). كذلك تم استخدامه في تقدير عنصر السكندنيوم في النماذج البايولوجية عن طريق المشتقة الثانية للطريقة الطيفية (Second Derivative Spectro photometric) (53) كما تم استخدام مطيافية الطور الصلب (Solid Phase Spectrophotometric) لتقدير الكوبلت (54)، كما استطاع (Ramaicr, bambang) (55) بتقدير الزئبق الثنائي بهذا الكاشف فكان مدى المطاوعة لقانون بير بحدود (0.015-1) جزء بالمليون. كما تم تقدير الذهب (56) بعد استخلاصه بوساطة TAR عند الطول الموجي 520 نم ومعامل الامتصاص المولاري  $10^4 \times 1.47$  لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> وبمدى تركيزي (0.09-10.8) جزء بالمليون.

## 5-1 استخدامات مركبات الثيازوليل ازو

هناك العديد من المجالات التي استخدمت فيها مركبات الثيازول في تقدير العناصر الانتقالية والغير انتقالية في النماذج البيئية (57) والبايولوجية والصيدلانية (58) اضافة الى استخداماتها الطيفية الواسعة (59-62).

فقد استخدم كل من (Hashem, bakr) الكاشف (BTAS) 4-(2-benzothi-azo)Salicylic acid عند الطول الموجي 525 نم ومعامل الامتصاص المولاري  $10^4 \times 208$  لتر. مول<sup>-1</sup> سم<sup>-1</sup> وبمدى تركيزي (2.1-8.4) جزء بالمليون. كما قام (Hitoshi, chikao) (64) بتقدير الفناديوم الخماسي باستخدام الكاشف (TAM) 5-(2-thiazolyl azo) 2-dimethyl amino phenol عند الطول الموجي 605 نم وبمدى تركيزي (18-2) جزء بالمليون ومعامل امتصاص مولاري  $10^4 \times 4.1$  لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> عند دالة حامضية pH = 4.1-4.6 .

استعمل (zezhor, chao) (65) الكاشف (2-(6-bromo-2-benzothiazol azo) diethyl amino phenol) في تقدير الكميات الضئيلة للزركونيوم في سبيكة الالمنيوم عند الطول الموجي 530 نم وبمعامل امتصاص مولاري  $10^5 \times 4.4$  لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> وبمدى تركيزي (0.25-1.5) جزء بالمليون. وفي دراسة حديثة استطاع Aymen (66) بتقدير عنصري النيكل والنحاس باستعمال الكاشف

636 و 642.8 عند الطول الموجي 2-(6- bromo-2-benzothiazolyl azo)-4-chloro phenol  
 نم وكان معامل الامتصاص المولاري يساوي  $10^4 \times 0.38$  و  $10^4 \times 0.8$  لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> وبمدى  
 تركيزي (0.05-1.1) و (0.02-0.4) جزء بالمليون لكلا المعقدين على التوالي.

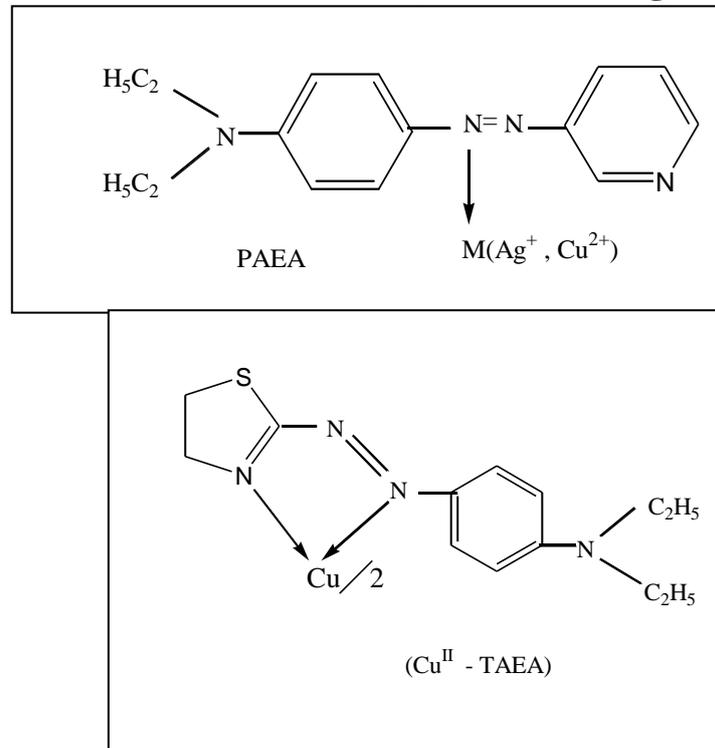
## 6-1 أنواع عضيدات الثيازول ازو واستخداماتها في التحليل غير العضوي (67)

هنالك ثلاثة انواع من العضيدات هي :

### 1-عضيدات احادية السن (unidentate ligand)

في هذا النوع يرتبط الايون الفلزي مع الكاشف عن طريق ذرة نايتروجين مجموعة الازو فقط  
 أي من خلال موقع واحد، كما هو الحال في 4-(4-pyridyl azo) –diethyl aniline (PAEA)  
 والمبينة صيغته في ادناه مع الايون الفلزي:

### 2-عضيدات ثنائية السن (Bi dentate ligand)

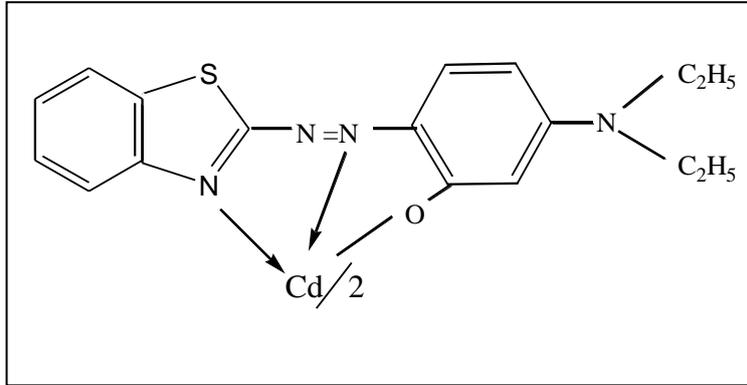


في هذا النوع يرتبط الايون الفلزي مع الكاشف عن طريق ذرة النتروجين للحلقة غير المتجانسة وذرة  
 نتروجين مجموعة الازو البعيدة عن الحلقة لكي لا تحدث اعاقه فراغية وبذلك تتكون حلقة مخرابية  
 (chletal ring) خماسية ذات استقرارية اعلى من النوع الاول كما هو الحال مع الكاشف (TAEA)  
 4-(2-thiazolyl azo) N,N diethyl aniline.

### 3-عضيدات ثلاثية السن (Tri dentate ligand)

في هذا النوع يرتبط الايون الفلزي مع الكاشف عن طريق ثلاث مواقع الاول ذرة نتروجين مجموعة  
 الازو البعيدة عن حلقة الثيازول والثاني ذرة نتروجين مجموعة الثيازول اما الثالث فهو  
 اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل في الموقع اورثو من جهة مجموعة الازو بعد ازالة بروتونها او  
 نايتروجين مجموعة الامين في نفس الموقع، وبذلك تتكون حلقتين خماسيتين او حلقة خماسية وحلقة

سداسية وبهذه الحالة يكون المعقد المتكون ذو استقرار عالية مقارنة مع نظيراتها في النوع الاول والثاني كما في الكادميوم الثنائي مع الكاشف 2-(2-benzothiazolyl azo)-5-dimethyl amino phenol (BTADAP)



يتضح مما تقدم انه كلما ازداد عدد التناسق بين الايون الفلزي والكاشف نتيجة تكوين حلقة كلابية زادت استقراريته نتيجة لهذا التخلب للكاشف حول الايون الفلزي نتيجة تأثير ما يسمى، وبما ان عضيدات الثيازول تحتوي على اكثر من موقع للتناسق مع الايون الفلزي لذلك استخدم العديد من الباحثين هذا النوع من العضيدات ككواشف عضوية، ومن الجدير بالذكر ان ذرة الكبريت في حلقة الثيازول لا تشترك بالتناسق بسبب امتلاكها للشحنة الجزئية الموجبة (68).

## 7-1 العوامل المؤثرة في تناسق كواشف الازو

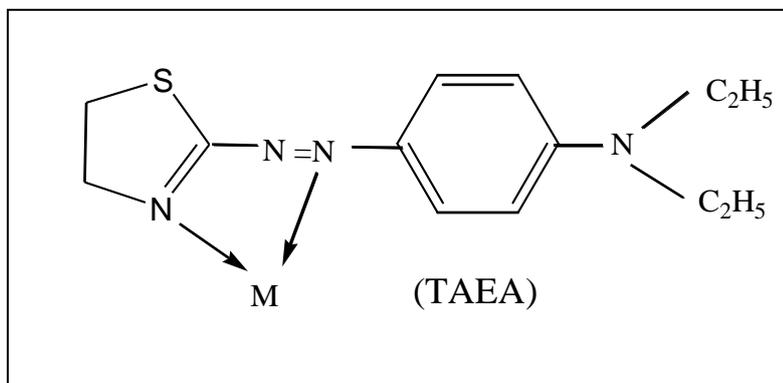
ان المعقد المتكون بين الايون الفلزي والكاشف العضوي يخضع الى عدة عوامل تحدد ثباتيته او استقراره فمنها ما يتعلق بالايون الفلزي مثل شحنته ونصف قطره، والكهروسالبية وطاقة التأين، حيث ان زيادة الشحنة ونقصان في نصف القطر يزيد من الاستقرار حيث يكون عامل الدمج النسبة بين (الشحنة / نصف القطر) كبير وبالتالي يكون الايون الفلزي مع العضيدة معقد ذو

استقرارية عالية (69).

اما التي تخص الكاشف العضوي فهي الشحنة، الحجم، قاعدة الكاشف (حيث ان زيادة القاعدية تعني زيادة الكروموفورية وظهور مواقع للارتباط مع الايون الفلزي) (70)، عدد المواقع الواهبة للإلكترون مثل الناتروجين والاكسجين وخاصة عندما تكون ذرة النتروجين في الحلقة غير المتجانسة غير مبرتنة Deprotonated حيث ان زيادة مثل هذه المواقع يعني زيادة الحلقات المخليبية (الخماسية والسداسية) حول الايون الفلزي وبالتالي زيادة استقراريته (71-74) ومن الامثلة على تكون الحلقات الخماسية هي في استخدام الكاشف (TAEA) (67) 4-(2-Thiazol azo di ethy)0 aniline والمبينة صيغته ادناه

مع النحاس والنيكل

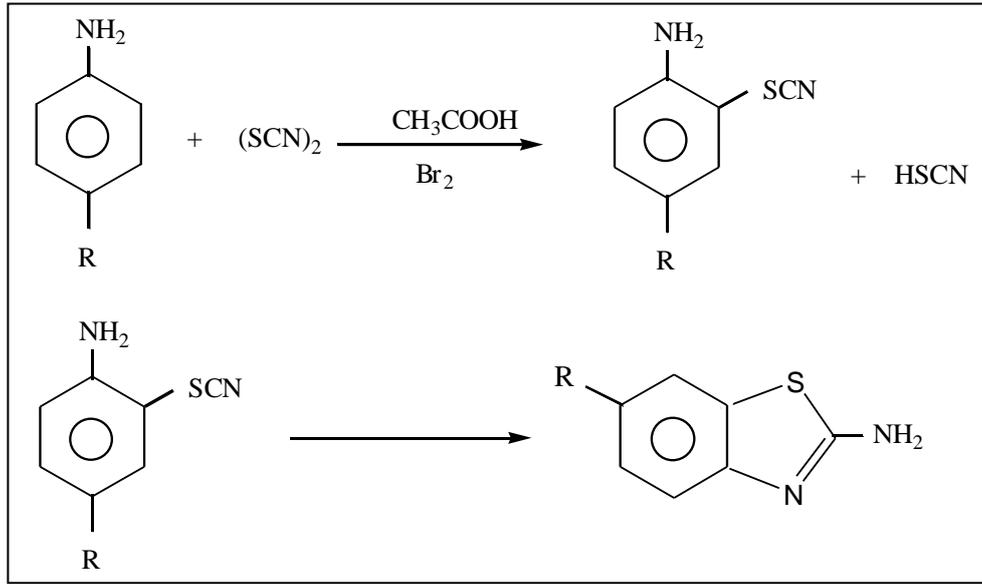
اما المركبات التي تكون السداسية فهي قليلة جداً الا انها اكثر استقرارية من الخماسية (75) اذ تمتاز بها



الكواشف الحاوية على مجموعة في الموقع اورثو بالنسبة الى الفينول (69).

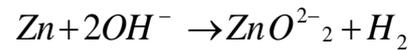
### 8-1 تحضير الثيازول بطريقة الثايوسيانوجين

توجد العديد من الطرق لتحضير الثايوسيانوجين مثل طريقة هويكوشوف وطريقة جاكوبسن (30) اما طريقة الثايوسيانوجين (76) Thiocyanogen Synthysis والتي من خلالها يتم الحصول على مشتقات 2-امينو بنزو ثيازول المعوض في موقع (6) حيث تتضمن هذه الطريقة ادخال مجموعة الثايوسينات SCN في الموقع اورثو في الامينات الاروماتية المعوضة في موقع بارا في وسط حامضي باستعمال سائل البروم المذاب في الحامض وبدرجة حرارة 10 م° او درجة حرارة اقل من 35 ويتفاعل ثانوي بين مجموعة الامينو ومجموعة الثايوسينات يتم الغلق الحلقي وتكوين مشتق الثيازول المقابل.



### 1-9 1-9 كيمياء الخارصين (78)

الخارصين عنصر ابيض لامع، الا انه يفقد لمعانه بعد فترة وجيزة بسبب الظروف الجوية، وهو من العناصر القليلة الانتشار في الطبيعة الا انه معروف منذ قديم الزمان لسهولة الحصول عليه من خاماته. يذوب الخارصين في القواعد القوية وذلك بسبب قابليته على تكوين Zinc ion والتي تكتب بهيئة ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup> كما في التفاعل



يتفاعل الخارصين عند تسخينه مع الهواء ليعطي اوكسيده، كما يتفاعل مع الهالوجينات وبعض اللافلزات مثل P, Se, S الخ. يوجد الخارصين بحالة التأكسد Zn<sup>2+</sup> I الا انه غير مستقر وتعرف هذه الايونات في المنصهرات او الحالة الصلبة ولهذا فان اضافة عنصر الخارصين الى منصهر كلوريد الخارصين Zn Cl<sub>2</sub> يعطي محلول اصفر اللون وعند التبريد يكون مادة زجاجية صفراء اللون تحتوي على الايون Zn<sup>2+</sup>، اما حالة التأكسد ZnO II فتكون بحرق العنصر في الهواء او بواسطة التهشم

الحراري Pyrolysis لكاربوناتها او نتراتها، واوكسيد الخارصين ابيض في المادة لكنه يصفر عند التسخين.

## 1-9-1 وجوده واستخداماته (79)

يوجد الخارصين في القشرة الارضية بحدود  $10^{-6}$  جزء بالمليون، ومن اهم خاماته السفاليريت  $Sphalerite (ZnFe)_5$  والذي يوجد في الغالب مع الغالينا  $galena (pbS)$  ، يكون الخارصين عدداً من السبائك مثل البراص brass وهي سبيكة مصنوعة من النحاس والخرصين ذات اهمية تكنولوجية.

يترسب هيدروكسيد الخارصين من محلول املاحه باضافة القاعدة، يذوب  $Zn(OH)_2$  بسهولة في مزيد من القواعد القلوية ليعطي zincate ion ويمكن بلورة مركبات zincate الصلبة مثل  $Na_2(Zn(OH)_4)$  في محاليلها المركزة، كما يذوب هيدروكسيد الخارصين في مزيد من الامونيا المركزة ليكون معقدات امونية مثل  $[Zn(NH_3)_4]$  .

يحصل على كبريتات الخارصين بالتفاعل المباشر او بترسيبها بواسطة  $H_2 S$  في المحاليل المائية التي تكون قاعدية او متعادلة. اما بالنسبة الى الهاليدات فمثلاً فلوريد الخارصين  $ZnF_2$  تكون اواصر ايونية بدرجة رئيسية وهي مادة صلبة ذات درجات انصهار عالية بينها بقية انواع الهاليدات تكون اواصرها تساهمية.

معقدات الخارصين ذات اهمية بايولوجية كبيرة كما تستعمل مركباته مثل كاربونات الخارصين  $ZnCO_3$  واوكسيد الخارصين  $ZnO$  كدهون طبية اذ يعمل الخارصين على تعجيل التأم الجروح .

## 1-9-2 بعض طرائق تقدير الخارصين

### 1- الطرق الكهربائية Electric Methods

قدر Shams وجماعته (80) الخارصين والنحاس والرصاص بواسطة فولتا متري الانتزاع الامتزازي حيث يتم امتزاز العناصر وتكوين معقدات مع 2,3,4,5,7-(Morin) pentahydroxy Flavone وتختزل على قطب الزئبق المتقاطر حيث كان حد الكشف بالنسبة الى الخارصين (0.006) جزء بالمليون وبمعدل زمني 60 ثانية.

كما قام Somer وجماعته (81) من تقدير الخارصين بواسطة البولورغرافيا التجزيئية النبضية فكان حد الكشف  $(1.16 \pm 0.12)$  ملغرام / غرام بعد ان هضم وزن معين من كبد الغار عنددالة حامضية  $pH = 4$ .

تمكن (Hassan, Habib) (82) من تقدير الخارصين والعديد من العناصر بواسطة الاقطاب مختارة الايونات Ion Selective Electric حيث استخدم قطب النحاس - الفضة من تقدير الخارصين بالتسحيح المباشر مع صوديوم اثيل ثنائي ثايو كاربومين عند دالة حامضية  $pH = 4-6$  حيث بلغت قيمة الانحراف القياسي النسبي 0.3% ونسبته الاستيعادية 99.6%.

## 2-مطيافية الانبعاث الذري ببلازما الحث المقترن

### Indentivity Coupled Plasma- Atomic Emission Spectra Scoply (ICP-AES)

تمكن Keven وجماعته (83) من تقدير الخارصين الموجود مع النحاس في النموذج وذلك بعد فصله عن النحاس باضافة الكاشف 1-(2-thiazoly1 azo)-2-naphthol وتكوين معقد ملون ومن

ثم تقديره بهذه التقنية عند طول موجي 656 nm وفي دالة حامضية  $\text{Ph} = 8-6$  حيث بلغت قيمته الميل تساوي (2075) لتر. ملغرام<sup>-1</sup> ومعامل الارتباط  $r = 0.9994$ .

قام (Sergio) وجماعته<sup>(84)</sup> بتقدير الخارصين باستعمال هذه الطريقة حيث تم تركيزه وفصله بواسطة (TAN) 1-(2-thiazolyl azo)-2-naphthol وتحويله الى معقد ممرص على مبادل (Amblite) XAD -2 وبمدى تركيزي  $(2.5 * 10^4 - 0.25)$  جزء بالمليون عند دالة حامضية  $\text{pH} = 8.3-5.07$ . كما قام Lee وجماعته<sup>(85)</sup> باستخدام طريقة بلازما الحث المقترن مع مطيافة الكتلة (ICP-MS) بتقدير العناصر الثقيلة والقلوية الترابية، فقد تم تحويل ايون الخارصين الى الحالة الصلبة ومن ثم تفكيكه حرارياً بواسطة الموجات المايكرويفية وهضم النموذج المحمض ووظغته ثم يدخل في جهاز (ICP-MS) حيث بلغت نتيجة التحليل  $19.4 \pm 0.3$  مايكروغرام . غرام<sup>-1</sup>.

## 2- طريقة الامتصاص الذري Atomic Absorption Method

استطاع (Malinina, Toropora) من تقدير الخارصين والنحاس في سبيكة حديد-بورون بواسطة الامتصاص الذري اللهبى وقد قورنت النتائج مع طريقة البولورغرافيا حيث تبين ان الطريقة سريعة وحد كشف اقل من الطريقة المقارن معها بلغ (0.013) جزء بالمليون ونسبة استيعادية 93%. وكما تمكن (Kulichenko, Dvoshehuk)<sup>(87)</sup> من تقدير الخارصين في المياه الطبيعية بطريقة الامتصاص الذري اللهبى بعد اعادة تركيزه واستخلاصه من الاطوار اللايونية بمدى تركيزي (0.1-0.03) جزء بالمليون وكان مقدار الانحراف القياسي النسبي 1.7% .

كما قدر Borfuh وجماعته<sup>(88)</sup> الخارصين والزرنيخ في نماذج مختلفة من الاعشاب بواسطة الامتصاص الذري الكهرو حراري بحد كشف بلغ 0.0065 جزء بالمليون.

## 4- طرق الكروماتوغرافيا والاستخلاص Chromatographic and Extraetion Method

قام (Tagashira, Nakal) بفصل واستخلاص معقد الخارصين من مجموعة من الايونات ( $\text{Ag}^{1+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) وذلك بعد تكوين معقد اميني في وسط امونياكي بعد اضافة Sodium dodecyl Sulfat (SDS) حيث يكون المعقد المستخلص على شكل  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{DS})_2$  بنسبة 1:2:1 .

كما استطاع (Qinfen)<sup>(90)</sup> بتقدير الخارصين والحديد والكوبلت في ماء الشرب بواسطة استخلاص الطور الصلب في كروماتوغرافيا السائل ذات الطور العكوس reverse phase liquid chromatography مع الكاشف 2(2-quinolingl azo)-5-diethyl amino phenol عند  $\text{pH} = 4.0$  و بحد كشف مساوي الى (0.0015) جزء بالمليون وعند نسبة الاشارة الى الضجيج مساوية الى  $\text{S/N} = 3$ .

كما درس (Stary, Ruzicka)<sup>(91)</sup> استخلاص الخارصين بواسطة الدانيازون  $\text{Zn}(\text{HDZ})_2$  عند الطول الموجي 538 nm ومعامل الامتصاص المولاري  $10^4 \times 9.26$  لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> وعند  $\text{pH} = 5.5-4.0$  ونسبة 1:2 كاشف الى الخارصين.

## 5- الطريقة الطيفية Spectrophotometric Method

تعتمد هذه الطريقة على العلاقة البسيطة بين امتصاص الشعاع عند طول موجي معين وتركيز المكونات الذائبة في المحلول، ولأجل تقدير هذه المكونات فانها تحول في الغالب الى معقدات ذائبة باستخدام كواشف

عضوية ومن خصائص هذه الطريقة والتي جعلتها مفضلة هي تنوع استخداماتها (Versatility) وحساسيتها (Sensitivity) ودقتها الناتجة من الانتقائية العالية للمادة المراد تحليلها عند أطوال موجية معينة وكذلك ملائمة وسهولة تطبيقها<sup>(92)</sup>. إذ تم تقدير كميات مايكروغرافية من ايون الخارصين في المياه الملونة من قبل (Sayers, Evans)<sup>(93)</sup> من خلال تكوين معقد مع الكاشف 4-(2-Thiazolyl azo)-resorcinol عند الطول الموجي (530) نم عند  $\text{PH} = 7.5$  ونسبة الفلز الى الكاشف هي 2:1 وبمدى تركيزي (10-1000) جزء بالمليون، كما قام GaO وجماعته<sup>(94)</sup> بتقدير الخارصين والحديد II بواسطة 1(6-Bromo-2-Benzothiazol azo)-2-naphthol يتكون معقدات ملونة عنددالة حامضية  $\text{pH} = 8.5$  وطول موجي 580 نم وبعد كشف وصل الى 0.1 جزء بالمليون اما الانحراف القياسي فكان 1.1% ونسبته الاستيعادية 109%. كما استطاع Narinder وجماعته<sup>(95)</sup> من تقدير الخارصين بواسطة 2-(5-Acetyl Pyridinium chloride)-5-diethyl amino phenol بوجود Bromo-2-Pyridyl azo وجود Acetyl Pyridinium chloride عند طول موجي 554 نم ونسبة الفلز الى الكاشف هي 2:1 وبمدى تركيزي (0.02-0.66) جزء بالمليون ومعامل الامتصاص المولاري  $10^5 \times 1.19$  لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup>.

كما استخدم الكاشف 7-(4-Nitrozo phenyl azo)-8-hydroxy quinoline-5-sulfonic acid من قبل (Costa, Teixeira)<sup>(96)</sup> بتقدير الخارصين عند الطول الموجي 520 نم وبمدى تركيزي (0.05-1.0) جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري  $10^4 \times 3.75$  لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup>. ويبين الجدول (2-1) اهم الكواشف العضوية المستخدمة لتقدير الخارصين.

الجدول (2-1) بعض الكواشف العضوية التي استعملت في التقدير الطيفي لايون الخارصين مع بعض المعلومات التحليلية.

التسلسل	الكاشف العضوي المستخدم	الطول الموجي $\lambda_{\text{max}}$ نانومتر	مدى التقدير جزء بالمليون	معامل الامتصاص المولاري لتر. مول <sup>-1</sup> . سم <sup>-1</sup>	Reference
1.	2-(1,5dibromo-2-pyridylazo)-5-(diethyl aminophenol)	574	0.36	120.000	97
2.	4-(5-Sulpho-2-Thiazol azo) resorcinol	505	0.5-0.08	24.000	98
3.	4-(2-Thiazolyl azo)-resorcinol	510	0.14-0.11	33600	98
4.	1-(2- Benzo thiazolyl azo) 3-(4-hydroxy Di benzo Furan)	603	-	$1.82 \times 10^3$	99
5.	2-(2- Benzo thiazolyl azo)-4-methoxy phenol	610	1.5-0.1	38800	100

6	$\alpha$ -1-(2 <sup>-</sup> - Benzo thiazolyl azo) 2-naphthol.	621	2.0-0.05	70000	101
---	--	-----	----------	-------	-----

## 1-10-1 كيمياء الكاديوم (102)

تم اكتشاف الكاديوم عام 1817 من قبل العالم Strohmeyer وسماه بهذا الاسم من الكلمة اليونانية cadmia وتعني مادة بيضاء لماعة ومنذ البداية برزت بعض الخصائص العامة التي يتميز بها هذا العنصر مما دفع الكثيرين الى التركيز على دراسة زاجراء الابحاث الضرورية للتمحض في تأثيراته وسلوكه البايولوجي وقد تم ادراك اهميته البايولوجية مؤخراً لذلك فقد تم اعتباره من العناصر الاساسية .

ان هذا العنصر يختلف عن الخارصين والزنابق في تكوينه او اصر قوية مع الكربون وهو قابل للذوبان في المذيبات العضوية واللاعضوية، كما وله الفة شديدة لمجاميع الثايول. وحديثاً وجد ان الكاديوم عنصر اساسي في نمو اللبائن. كما انه يحفز على نمو نوع من الفطريات Aspergillus وغيره من الاشنيات.

### 1-10-1 وجوده واستخداماته (78-79)

يوجد الكاديوم في الهواء والغذاء والماء والتربة، كما تعد خاماته ضئيلة جداً الا ان التشابه بينه وبين الخارصين جعل الحصول عليها بالازاحة اللاشكلية Isomorphous replacement من جميع خامات الخارصين تقريباً.

يحصل على اوكسيده عند تسخينه مع الهواء ليكون cd O ذو لون اصفر مخضر يتحول الى البني ثم الاسود اعتماداً على مدى تعرضه للحرارة، يترسب هيدروكسيده باضافة القاعدة الى محلول املاحه ليكون  $cd(OH)_2$  ولا يذوب في القواعد بينما يذوب في الامونيا المركزة ليكون معقدات امونية  $[cd(NH_3)_4]^{2+}$  كما يتفاعل مع الهاليدات فيكون هاليدات الكاديوم الا ان صفاته مختلفة، فلوريد الكاديوم قليل الذوبان في الماء الحار ويتخذ التركيب (فلوريت Flourite) اما بقية الهاليدات فتكون اكثر قابلية للذوبان في الماء والكحولات والكيوتونات والمذيبات المماثلة ايضاً. تحتوي المحاليل المائية لهاليدات الكاديوم على جميع الفصائل  $cd^{2+}$ ,  $cd x^+$ ,  $cd x_2$ ,  $cd x_3^-$  حيث (x) تمثل ايون الهالوجين (I, Br, Cl) في حالة اتران مع بعضها . ان معدل ما يتم امتصاصه من الكاديوم يومياً بالنسبة لشخص الاعتيادي في الظروف الاعتيادية هو تقريباً 20 مايكروغرام اذا يتم طرح ما يقرب 4 % عن طريق الادرار أي حوالي 20 % من الكاديوم الممتص ويحتجز الجسم حوالي 0.9-1.8 %، اما الباقي فيتم طرحه عن طريق الابراز.

### 1-10-2 سمية الكاديوم (103)

للكاديوم عدة تاثيرات مسمة للكائنات الحية، ففي بعض الحالات يرابط الفلز مع مجموعة الفوسفات او القاعدة النتروجينية في الحامض النووي DNA وعند ترابطه مع المجموعة الفوسفاتية فأن الفلز يميل لتثبيت (Double helix) ويمنع عملية التكاثر والاستنساخ، ولكن عند تابطه مع قاعدة النيوكلوتيد في الحامض النووي DNA يحدث العكس، اما في حالة ارتباط الفلز مع المجاميع الفوسفاتية في الحامض النووي RNA يحدث ازالة البلمرة De polymerization من خلال انتشار الاصرة الفوسفاتية الثنائية الاستر Phospho di ester وهذا التفاعل متخصص.

### 1-10-3 طرائق تقدير الكاديوم

## 1. طريقة الامتصاص الذري

تمكن Ju chang وجماعته<sup>(104)</sup> بتقدير الكاديوم في مياه البحار بطريقة الامتصاص الذري الكهروحراري بعد ان تم اعادة تركيزه باستخدام مبادل ايوني موجب فكان حد الكشف  $10^4 \times 1.2$  جزء بالمليون وقيمة الانحراف لقياسي النسبي 2.9%. كما استطاع (Majidi, holcomels)<sup>(105)</sup> بتقدير الكاديوم في الاعضاء الحية البايولوجية بواسطة طريقة الامتصاص الذري الكهروحراري حيث تم اعادة تركيز الكاديوم من محلوله المائي عند  $\text{pH} = 7.8$  فكان حد الكشف 0.0026 جزء بالمليون كما تم استعمال مطيافية الامتصاص الذري اللهب من قبل Borfuh وجماعته<sup>(106)</sup> في تقدير الكاديوم بحد كشف بلغ 0.03 جزء بالمليون.

وفي دراسة قام بها Wanda<sup>(107)</sup> في تقدير الكاديوم باستعمال الطريق اللهب والكهروحراري في مطيافية الامتصاص الذري ففي الطريق اللهب تم استخدام لهب air-acetylene بعد تحميص النموذج وقياسه عند الطول الموجي 228.8 nm، اما في الطريق الكهروحراري الذي تضمن حقن النموذج المحمض في الفرن على شكل رذاذ وقياسه عند الطول الموجي 228.8 nm فكان حد الكشف في الطريق اللهب 0.042 جزء بالمليون وفي الطريق الكهروحراري 0.023 جزء بالمليون.

## 2. الطرق الكهربائية.

قام Ilidou وجماعته<sup>(108)</sup> في تقدير  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{CO}^{\text{II}}$ ,  $\text{cd}^{\text{II}}$  في المياه الطبيعية بواسطة طريقة فولتامترية الامد صاصي باستعمال الكاشف 1-phenyl propane-1-pentyl Sulfonyl hydrozone-2-oxime حيث اعطت الطريقة فعلاً للحزم من 120-220 ملي فولت وبمدى تركيزي للكاديوم (0.06-1.2) جزء بالمليون وقيمة الانحراف القياسي النسبي 2.5-5.2%.

كما تم استخدام قطب الزئبق المتقاطر (DME) بتقدير الكاديوم بطريقة البولوغرافي النبضي التفاضلي من قبل Rodrigo وجماعته<sup>(109)</sup> وبمدى تركيزي (0.112-1.12) جزء بالمليون وقيمة الانحراف القياسي النسبي 1.58%. كما قدر Yongnian<sup>(110)</sup> من تقدير الكاديوم بواسطة نسبة البولوغرافي للمشتقة الاولى، اذ اعتمدت هذه الطريقة على حل العناصر بواسطة هذه المشتقة دون الحاجة الى اعادة تركيز او فصل بالاعتماد على (zero-crossing potential) حيث بلغ المدى التركيزي (0.001-0.01) جزء بالمليون ومعامل الانحراف القياسي النسبي 0.92% وبزمن (4) دقائق.

## 3. مطيافية الانبعاث الذري ببلازما الحث المقترن (ICP-MS)

قام Hyung lee وجماعته<sup>(85)</sup> بتقدير عنصر الكاديوم بهذه الطريقة مع مطيافية الكتلة بعد ان تم اعادة تركيزه في الطور الصلب مع راتنج مخلبي يحتوي على فلاتر لمبادل افيوني بعدها فكك حرارياً بواسطة الموجات المايكروافية ثم يهضم بواسطة حامض بعدها يدخل في جهاز (ICP-MS) فكان حد الكشف مساوياً الى  $0.001 \pm 0.024$  جزء بالمليون.

استطاع (Chang, J. ang)<sup>(111)</sup> بتقدير الكاديوم والرصاص الثاني في النماذج البايولوجية بواسطة هذه لطريقة بتخفيف وتبخير النظير كهروحرارياً حيث كان المدى التركيزي لهذه الطريقة (0.03-2.5) جزء بالمليون. تم تقدير الكاديوم<sup>(112)</sup> في مياه الامطار بمدى تركيزي (0.01-2.0) جزء بالمليون وقيمة الانحراف القياسي النسبي 1.4%.

#### 4. طرق الكروماتوغرافيا والاستخلاص (ICP- MS)

استخدم Takayuki وجماعته<sup>(89)</sup> من تقدير الكاديوم بطريقة الاستخلاص عن طريق تكون راسب هيدروكسيدي في وسط امونياكي بعد اضافة Sodium do decyl Sulfate (SDS) بمدى تركيزي (0.42-1.7) جزء بالمليون عنددالة حامضية  $pH = 8.3$ . كما تمكن Berthelat وجماعته<sup>(113)</sup> تقدير الكاديوم الموجود مع 30 غرام من اليورانيوم المترکز على 20 غرام في عمود السليكون واختزاله الى يرياليوم باستعمال مذيب ethyl ether الحاوي على 5% حامض النتريك، حيث تم تنشيط السليكون بالحرق عند 500 م، اعطت هذه الطريقة حد كشف وصل الى (5.0) جزء بالمليون بعد خلط الكاديوم مع اوكسيد الخارصين عند الطول الموجي 573 نم.

كما قام مجموعة من الباحثين<sup>(114)</sup> استخلاص الكاديوم عند  $pH = 2-6.6$  مع 8-hydroxy quinoline في الكلوروفورم عند الطول الموجي (380-385) نم.

#### 5. الطريقة الطيفية

استطاع (Balshya, Saran)<sup>(115)</sup> من تقدير الكاديوم طيفياً بواسطة 2-carbo-methoxy phenyl)azo-8-quinolinol عند طول موجي 503 نم ومدى تركيزي (0.04-0.88) جزء بالمليون عند  $pH = 4.0-4.8$  وبمعامل امتصاص مولاري  $10^5 \times 1.05$  لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup>.

تمكن (Wang, Zhu)<sup>(97)</sup> من تقدير الكاديوم بواسطة 2-(3,5 di bromo-Pyridyl azo)-5-diethyl amino phenol وبعده كشف وصل الى (25) جزء بالمليون عند الطول الموجي 574 نم وبمعامل امتصاص مولاري 107000 لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> ونسبة 1 : 2 فلز: كاشف.

وفي دراسة حديثة استطاع Narinder وجماعته<sup>(95)</sup> من تقدير الكاديوم بواسطة الكاشف 2-(5-Acetyl pridinium chloride Bromo-2-Pyridyl azo)-5-diethyl amino phenol بوجود عند طول موجي 554 نم حيث كانت نسبة الفلز الى الكاشف 1 : 2 ومدى تركيزي 1-0.2 جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري  $10^5 \times 1.19$  لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup>. ويبين الجدول (1-3) بعض الكواشف العضوية المستخدمة في تقدير الكاديوم.

الجدول (1-3) بعض الكواشف العضوية التي استخدمت في التقدير الطيفي لايون الكاديوم مع بعض المعلمات التحليلية:

التسلسل	الكاشف العضوي المستخدم	الطول الموجي $\lambda_{max}$ نانومتر	مدى التقدير جزء بالمليون	معامل الامتصاص المولاري لتر. مول <sup>-1</sup> . سم <sup>-1</sup>	Reference
1.	5,7-Di bromo-8-hydroxy quinoline	396	0.1 -30	$5.3 \times 10^3$	116
2.	M-nitro phenol-azo-Salicylic acid.	368	0.31-5	17140	117

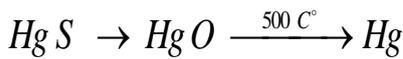
3.	1-(6-chloro-2Benzo thiazolyl azo)-2-Naphthol	632	0.15-10	0.49 x 10 <sup>3</sup>	118
4.	4-(S <sup>-</sup> -Sulpho-2 <sup>-</sup> thiazolyl azo) resorcinol	505	0.2-8.0	23900	119
5.	2-(6 <sup>-</sup> Ethoxy-2 <sup>-</sup> benzo thiazolyl azo) chromotropic acid	620	1.0-2.5	26000	120
6.	2--(6 <sup>-</sup> Bromo-2-benzo thiazolyl azo) chromotropic acid	600	0.1-8.0	8750	121

## 11-1 كيمياء الزئبق (122 و 123)

الزئبق فلز معروف منذ زمن قديم، وفي اللاتينية يعرف بـ سائل الفضة Hydra rgyrma وهو سائل في درجات الحرارة الاعتيادية ذو توصيلية كهربائية عالية وله قابلية على تكوين السبائك والملاغم (amalgams) مع فلزات اخرى، وللزئبق حالتا تأكسد هما (+1 ، +2) وان الزئبق بحالة التأكسد (+1) غير موجود على هيئة (Hg<sup>+</sup>) وانما يكون على هيئة ثنائي الوحدة (Dimer) أي [Hg-] Hg<sup>2+</sup> ومن مركبات الزئبق بحالة التأكسد (+2)، اوكسيده (HgO) الاحمر المتكون من التحلل الحراري لنترات الزئبقيك او الزئبقوز، وكبريتيده (HgS) الذي يترسب كمركب عديم الذوبان في المحاليل المائية ويكون الزئبق مع الهالوجينات هاليدات تمتلك درجات غليان وانصهار واطئة، اذ يمتلك فلوريد الزئبق (HgF<sub>2</sub>) صفة ايونية يتفكك بالماء البارد، وعكسه كلوريد الزئبق HgCl<sub>2</sub> الذي يظهر صفة تساهمية ويكون ايون الزئبقيك العديد من المعقدات المستقرة وابعاد تناسقية الاكثر انتشاراً هما اثنان والاربعة.

### 1-11-1 وجوده واستخداماته

يوجد الزئبق في القشرة الارضية بما يقارب (0.5) جزء بالمليون، واهم خام له هو السنبار (HgS)، ويتمك الحصول على الزئبق بتسخينه في الهواء (124) :



كما يتواجد الزئبق في اليابسة وبالاحص في الطين الاحمر (0.1) جزء بالمليون والترسبات وفي الماء وخصوصاً في مياه البحار والمحيطات حيث يكون متميزاً على الاشياء، وفي الجو وخصوصاً فوق المدن، كما ان له وجود حيوي، اذ يوجد بكميات نزره في جميع الانسجة النباتية والحيوانية (122)، حيث تم استخلاص الزئبق من نماذج حياتية مختلفة (125 و 126)، يوجد الزئبق في الطبيعة باشكال مختلفة هي الزئبق اللاعضوي والعضوي وعلى شكل عنصر وجميعها سامة وبالاحص العضوي منها (127)، وللزئبق نظائر سبعة هي <sup>196</sup>Hg, <sup>198</sup>Hg, <sup>199</sup>Hg, <sup>200</sup>Hg, <sup>201</sup>Hg, <sup>204</sup>Hg، وذات نسب مختلفة في الطبيعة (128).

للزئبق استخدامات عديدة اذ يستخدم في صناعة المحارير وفي الملاغم والطب، كما تستخدم مركبات الزئبق العضوي كمبيدات وذلك لسميتها مثل Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>HgX، ويستخدم HgO كمضاد لكدره الاصباغ و Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> في تخليق مشتقات الزئبق العضوية (129).

### 11-2 سميته (124)

بخار الزئبق سام، وإذا تم استنشاقه فيمكن ان يسبب الدوار والرجفة وتحطيم الرئتين، وفي المختبر يجب ان يوضع في قناني محكمة جيداً وإذا انسكب فنتم معاملته بالكبريت، كما ان مركبات الزئبق اللاعضوية هي الاخرى سامة اذا تم تناولها على شكل مركب مثل ( $HgO$ ,  $HgCl_2$ ,  $Hg_2Cl_2$ ) ومن المركبات الشديدة الخطورة هو ثنائي مثيل الزئبق حيث يسبب التخدير وتحطيم العقل وفقدان البصر والعقم والجنون وأخيراً الموت.

### 3-11-1 بعض طرائق تقدير الزئبق 1- الطرق الكهربائية

استخدم Cosofret وجماعته<sup>(130)</sup> اقطاب الانتقاء الايونية عن طريق تحضير قطب يعتبر من اقطاب الاغشية السائلة لتقدير الزئبق<sup>II</sup>، اذ تكون الغشاء من معقد لايون الزئبق<sup>II</sup> مع الكاشف PAN مذاب في الكلورفورم حيث كان زمن الاستجابة في المحاليل المخففة (3) دقائق وفي المركزة بضع ثوان بمدى تركيزي (0.34-7.5) جزء بالمليون. كما استخدمت طريقة الترسيب الكهربائي لتقدير ايون الزئبق<sup>II</sup> بمدى (0.7-10.5) جزء بالمليون في المياه باستعمال بلورة كوارتز تعمل على اساس تأثير كهربائي اجهادي (Piezo electric) تحتوي اقطاباً من الذهب، اذ يختزل الزئبق<sup>II</sup> الى فلز مملغم مع اقطاب الذهب الموجودة في البلورة<sup>(131)</sup>.

قام (Allan, Khalifa)<sup>(132)</sup> بتقدير ايون الزئبق<sup>II</sup> بطريقة مجهادية (Potentiometric) وذلك بتسحيحه مع محلول قياسي من مادة  $Na_2EDTA$  فيكون معقد على شكل  $HgY$  باستعمال (Indicator Electrode) المصنوع من ملغم الفضة بمدى تركيزي تراوح بين (0.1-2.0) جزء بالمليون. كما تم تقدير الزئبق<sup>II</sup> في نماذج من المياه باستعمال اقطاب سميكة مطورة مطلية بمعقد من الذهب<sup>III</sup> مع كاشف البايروولين ثنائي كاربامات (PDC) حيث كانت الاستجابة الخطية بحدود (0-50) جزء بالمليون، وبحد كشف (5) جزء بالمليون عند زمن استجابة (30) ثانية<sup>(133)</sup>.

### 2- طريقة التفلور

استخدم (Nguyen) وجماعته<sup>(134)</sup> تقنية تفلور الاشعة السينية في تقدير محتوى الزئبق الكلي في نماذج من النباتات والفحم والاسماك حيث بلغ المدى التركيزي (0.058 – 0.2) جزء بالمليون. كما تم تقدير الزئبق<sup>II</sup> بهذه التقنية من خلال تكوين ملغم بين الزئبق وطبقة رقيقة من الذهب حيث اعتمدت عمليات الفصل البيانية للتداخل الحاصل بين عنصري الذهب والزرنيق بحد كشف (0.25) جزء بالمليون<sup>(135)</sup>.

درس Balint وجماعته<sup>(136)</sup> الاخماد التفلوري لرودامين (Ruodamine B) مع محلول ايون الزئبق<sup>II</sup> بوجود اليوديد اساساً لتقدير محتوى الزئبق الكلي في نماذج من المياه الصناعية عند طول موجي (485) نم للاثارة وطول موجي (586) نم للانبعاث وبحد كشف وصل الى اقل من (0.01) جزء بالمليون وبنسبة استيعادية (98.3-102.7) %.

كما تم دراسة الاخماد التفلوري لرودامين B<sup>(137)</sup> بوجود يوديد البوتاسيوم لتقدير الزئبق في التربة والترسبات، حيث كان طول موجة الاثارة لرودامين B هو (485) نم وللانبعاث (586) نم ونسبة الاستيعادية 98 % والانحراف القياسي النسبي 2.17 % وبحد كشف (0.005) جزء بالمليون.

### 3- طريقة الامتصاص الذري

قام Khvostikov وجماعته (138) بتقدير ايون الزئبق II باستخدام المطيافية التفلورية الذرية المخصصة للبخر البارد للزئبق الذي يتولد في مولد هيدردي ثم يمرر غاز الاركون على ذلك البخر بحد كشف (0.06) جزء بالمليون وانحراف قياسي نسبي 10 %.

## الفصل الأول

### المقدمة Introduction

#### 1-1 مقدمة عامة

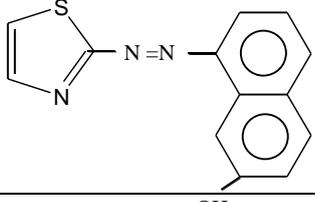
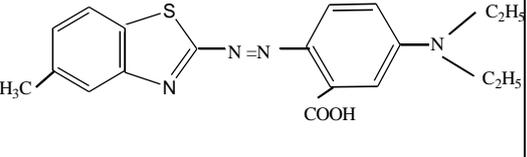
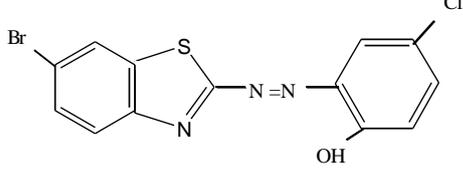
للكواشف العضوية مزايا متعددة، ومن أهمها هي امتلاكها لمجاميع فعالة وتكون ذات انتقائية عالية ولها القابلية على التفاعل مع الكثير من عناصر الجدول الدوري، واستخدمت هذه الخاصية في الكثير من مجالات الكيمياء وخاصة التحليلية في مجال التقدير الكمي والنوعي للتركيز الضئيلة لكثير من الايونات الفلزية في نماذج مختلفة مثل السبائك والزجاج والمياه والتربة وغيرها وباستخدام تقنيات مختلفة<sup>(1)</sup>. كذلك يمكن الاستفادة من هذه الخاصية للحصول على معقدات كلابية Chelating Complex ذات استخدامات واسعة النطاق في الحقول الصناعية والبيولوجية كما للكواشف العضوية اوزان جزيئية عالية لذلك استخدمت بشكل واسع في التقدير الطيفي واللوني لكثير من الايونات الفلزية وتفضيلها على الكواشف اللاعضوية.

واستخدمت هذه الكواشف في التحليل الكمي الوزني لكثير من الايونات نظراً للاستقلالية عن الترسيب المصاحب، وانتقائيتها العالية لبعض الايونات الفلزية، وتكوينها رواسب ملونة عند تفاعلها مع الايونات الفلزية فضلاً عن ذوبانها في المذيبات العضوية لما تمتلكه من طبيعة تساهمية<sup>(2)</sup>.

اكتشف اول نوع من الكواشف العضوية عام 1856 عندما استطاع العالم Perkin من تحضير اول صبغة تعرف بالموفين Mauvine<sup>(3)</sup> عندما كان يحاول تحضير الكينين Quinine من اكسدة الانلين، حيث لاحظ تكون راسب اسود ومنه فصل مركباً بنفسجي اللون استعمله في صبغ الاقمشة الصوفية. حيث تعد الاصباغ من اهم الانواع المستخدمة ككواشف عضوية في التقدير الطيفي للايونات<sup>(4)</sup>، وخاصة تلك الاصباغ المحتوية على مجموعة الازو، ويبين الجدول (1-1) انواعاً مختلفة من اهم الكواشف العضوية مع صبغها الكيماوية والايونات المقدره بوساطتها.

الجدول (1-1) بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التحليل الطيفي للايونات الفلزية

الصيغة التركيبية للكاشف	الاسم	الايونات المقدره بالكاشف
	2-(5-bromo-2-pyridyl)azo)-5-(diethyl amino)-phenol	(Ni) <sup>(5)</sup>
	4-(2-Thiazolyl azo)-resorcinol	(Zn <sup>II</sup> , Mn <sup>II</sup> ) <sup>(6)</sup> (Co <sup>II</sup> , Ce <sup>4+</sup> ) <sup>(7)</sup>

		(Cd <sup>2+</sup> ) <sup>(8)</sup>
	1-(2-Thiazolyl azo)-resorcinol	(Sc) <sup>(9)</sup>
	2-(2-methyl benzo thiazolyl azo)-5- dimethyl amino benzoic acid	(Pd <sup>II</sup> , Fe <sup>II</sup> , Co <sup>II</sup> ) <sup>(10)</sup>
	2-(6-bromo-2- benzo thiazolyl azo)-4- chloro-phenol	(Cu <sup>II</sup> , Ni <sup>II</sup> ) <sup>(11)</sup>

## 1-2 اصباغ الازو

تمتاز اصباغ الازو باحتوائها على المجموعة الكروموفورية -N=N- وتعد أكثر انواع الاصباغ المستعملة انتشارا في الوقت الحاضر<sup>(3)</sup>، وتختلف في درجة تعقيدها بحسب عدد مجاميع الازو وطبيعة المجاميع الاوكسوكرومية Auxochromic مثل (-SH، -OH، -Cl، -NH<sub>3</sub>)<sup>(12)</sup> والتي تدعى بالمجاميع المطورة للون. حيث تعد المجاميع الكروموفورية هي مجاميع ناقلة للشحنة لذلك تعطي حزم امتصاص في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية (Uv.-vis) تعتمد على الاتحاد بين المجاميع الواهبة والساحبة للإلكترون<sup>(13)</sup> الموجودة في الصبغة.

تعد اصباغ الازو من اهم اصناف الاصباغ وذلك لسهولة تحضيرها واستعمالاتها المتعددة والوانها المميزة مما يجعلها مفيدة في التقديرات الطيفية واللونية للكثير من الايونات الفلزية<sup>(14)</sup>.

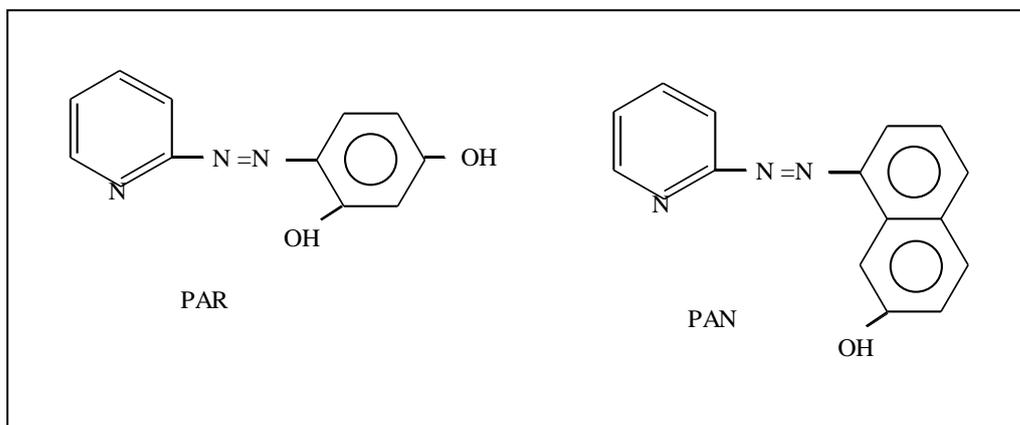
تحضر اصباغ الازو من تفاعل الامينات الاروماتية الاولية مع حامض النتروز بوجود حامض معدني وبدرجة الصفر المئوي لتتكون املاح الدايزونيوم (حيث تعد املاح الدايزونيوم لمركبات النايزوانلين اكثر استقراراً من غيرها بسبب نشر الشحنة من قبل مجموعة النايزو (الساحبة) ومجموعة الامينو (الرافعة)<sup>(15)</sup>)، ثم يعقبه تفاعل ازدواج (Coupling) مع فينول او امين اروماتي والذي يعتمد على التفاعل. فاذا كان الفينول احادي الهيدروكسيل يكون الوسط متعادلاً او حامضياً ضعيفاً، اما اذا كان ثنائي الهيدروكسيل فيكون الوسط حامضياً ضعيفاً لتجنب تكون مركب ثنائي الازو<sup>(16)</sup>.

تعد اصباغ الازو من اهم الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي للكثير من الايونات وذلك لحساسيتها وانتقائيتها العالية<sup>(17)</sup>، ولعل من اهمها هي تلك الاصباغ غير المتجانسة والتي تحتوي على ذرة هجينة داخل الحلقة الاروماتية (Hetrocyclic azo dyes)<sup>(16)</sup> مثل:

bithiazoles, thiazoles, thiophenes, Imidones, pyridones ويعود السبب في اهميتها واستقراريتها العالية الى امتلاكها لذرة غنية بالإلكترون مثل النتروجين والكبريت.

اما اصباغ Pyridones, Thiophenes من المركبات المهمة والاساسية في تقدير العناصر بالطرق الطيفية والكروماتوغرافيا<sup>(18)</sup> وذلك لكونها تكون مركبات كلابية Chelates ذات حساسية عالية حيث يصل معامل الامتصاص المولاري الى 10<sup>4</sup> - 10<sup>5</sup> لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup>، في اغلب الطرائق الطيفية التي تستخدم فيها اصباغ الازو كما وانها تتفاعل مع الايونات الفلزية عند حالات اكسدة مختلفة وعند مدى واسع من الدالة الحامضية<sup>(19)</sup>.

ان من اهم هذه الكواشف (2- Pyridyl azo) resorcinol المعروف PAR ،  
pyridyl (20) PAN المعروف 1-(2- Pyridyl azo)-2-naphthol  
azo والمبينة في ادناه

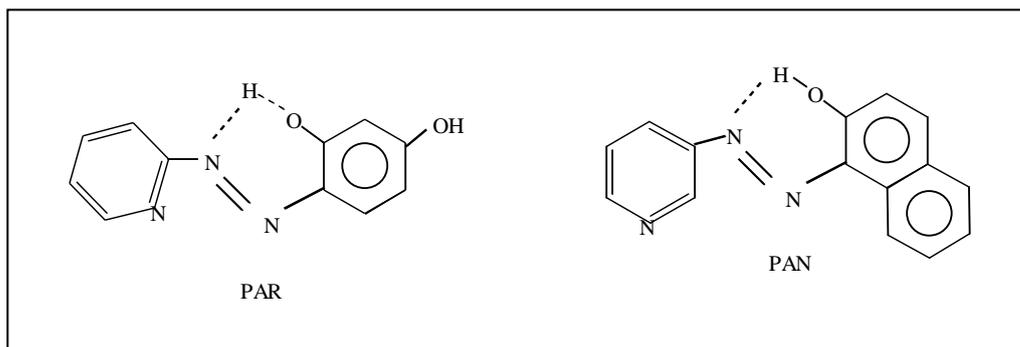


وقد طور هذين الصنفين الباحثان Guser, Talipor. واستخدم Nakagawa, Wada (22) في تقدير النيكل طيفياً باستخدام الكاشف

1-(2- Pyridyl -azo) -2-Naphthol-6- sulfouin acid عند الطول الموجي 570 نم وحد كشف بحدود (10-1) جزء بالمليون ومعامل امتصاص مولاري 5600 لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup>، اما PAR فقد استخدم في تقدير الفناديوم الرباعي والخماسي والتكافئ<sup>(23)</sup> والنيبيديوم والتاليوم<sup>(24)</sup>.

لقد ثبت ان معقدات PAR, PAN المحتويان على مجموعة هيدروكسيد في الموقع اورنو بالنسبة الى مجموعة الازو يكون اكثر استقراراً من تلك المحتوية على مجموعة هيدروكسيد في الموقع بارا وعزّي سبب هذا الى نوعية التآصر مع الايون الفلزي<sup>(25, 26)</sup>.

وأن تأثير التآصر الهيدروجيني الضمني Intra Molecular hydrogen Bonding يزيد من استقرارية كل من الكاشف الـ PAR, PAN بينما وجود مجموعة الهيدروكسيد في الموقع اورثو بالنسبة الى مجموعة الازو هو الذي يمنح هذا التآصر<sup>(27)</sup> كما مبين في ادناه:



حيث تعطي هذه الاشكال صلادة اكثر للمركب (28)

### 3-1 تأثير المجاميع المعوضة على اصباغ الازو

تتأثر اصباغ الازو بعدد المجاميع المعوضة على الحلقات المتصلة بمجموعة الازو وانواعها، فمثلاً يعد ايسط اصباغ الازو ذو اللون الاصفر وبزيادة عدد المجاميع الكروموفورية او زيادة الوزن الجزيئي تتحول الى الاحمر فالبنفسجي ثم الاخضر، اما اذا احتوت على حلقات نفتالين فقط يكون لونها بنفسجياً، اما اذا احتوت على مجاميع نايترو يكون لونها اخضر<sup>(3)</sup>، اما دخول مجموعة السلفونيك لا يؤثر

على طبيعة لونها بل يؤثر على اذابتها في الماء ويجعلها احياناً حامضية (22)، كما ان تغيير المجاميع المعوضة على الكاشف يؤثر على انتقائية الكاشف العضوي وتفاعلاته مع الايونات الفلزية المختلفة (29).

#### 4-1 مركبات الثيازول ازو

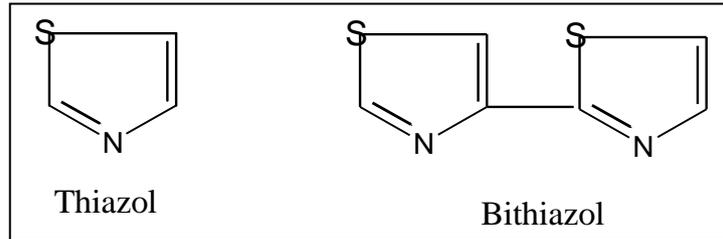
الثيازول عبارة عن حلقة خماسية تحتوي على ذرة كبريت وذرة نايتروجين ذو الصيغة الكيميائية (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NS) لذلك يعد من صنف المركبات العضوية ذات الحلقات غير المتجانسة. ان اول من حضر مركبات الثيازولليل الكيميائي الالماني (A.Hantzseh)<sup>(30)</sup> في عام 1888 وفي عام 1926 ثم اكتشاف فيتامين B<sub>1</sub> والذي أثبتته Williams عام 1936 وجود حلقة الثيازولليل في تركيبه والذي يعد اول مادة طبيعية تحتوي حلقة الثيازولليل.

ان لمشتقات الثيازول أهمية بايولوجية (31) حيث اثبتت البحوث على وجود حلقاته الثيازوليين (Thiazolidine ring) في تركيب البنسلين (32).

وقد استخدمت في الاونة الاخيرة بشكل واسع ككواشف عضوية في كثير من المجالات التحليلية (33-38) ولاسيما في الطرق الطيفية (38-40) وكذلك لها تطبيقات في المجالات الطبية (31-42). تقسم مركبات الثيازول الى صنفين رئيسيين:

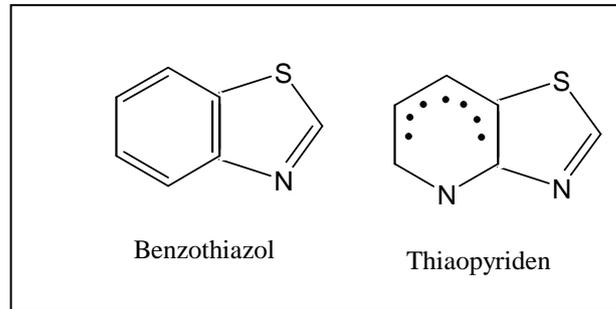
#### 1. مركبات الثيازول البسيطة Simple Thiazoles

وهي عبارة عن مركبات تحتوي على حلقة ثيازول منفردة او على حلقتين مرتبطتين مع بعضهما Bithiazol<sup>(43)</sup> كما في الصيغة التركيبية الاتية



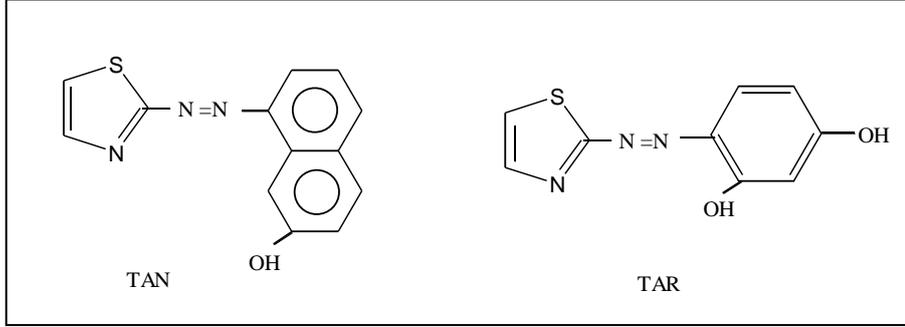
#### 2. مركبات الثيازول المتحمة

عبارة عن مركبات تحتوي على حلقة ثيازول متحمة مع حلقة بنزين كما هو الحال مع Benthiazol<sup>(44)</sup> او مع حلقة غير متجانسة مثل البيردين كما هو الحال مع Thiazol Pyriden



ولعل من المركبات التي تعد الأساس في مشتقات الثيازول هي  
 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol والمركب Thiazolylazo)resorcinol المعروف TAR  
 المعروف TAN والمبينة صيغهما التركيبية الآتية

لقد استخدم TAR في تقدير العناصر طيفياً<sup>(47-45)</sup> فمثلاً تم استخدامه في تقدير ايوني الكالسيوم



والانديوم<sup>(48)</sup> عند الطول الموجي 500، 530 نم على التوالي وكان معامل الامتصاص المولاري 3.31 x 10<sup>4</sup> ، 3.07 x 10<sup>4</sup> لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> على التوالي واستخدم في تقدير ايون الخارصين<sup>(49)</sup> وبمدى تركيزي يطاوع لقانون بير من (0.15-5) جزء بالمليون. واستخدم في تقدير ايون الرصاص الثنائي<sup>(50)</sup> في المياه العادمة عند الطول الموجي 565 نم وبمعامل امتصاص مولاري 1.62 x 10<sup>4</sup> لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> وبمدى تركيزي (0.1-8.0) جزء بالمليون.

اما TAN فقد استخدم في تقدير عنصر النحاس والكوبلت<sup>(51-52)</sup>. واستخدم كذلك في تقدير عنصر السكندسيوم في النماذج البايولوجية عن طريق المشتقة الثانية للطريقة الطيفية (Second Derivative Spectro photometric)<sup>(53)</sup> واستخدمت مطيافية الطور الصلب (Solid Phase Spectrophotometric) لتقدير الكوبلت<sup>(54)</sup>، واستطاع (Ramaicr, Bambang)<sup>(55)</sup> بتقدير الزئبق الثنائي بهذا الكاشف فكان مدى المطاوعة لقانون بير بحدود (0.015-1) جزء بالمليون. وقُدِّرَ الذهب<sup>(56)</sup> بعد استخلاصه بوساطة TAR عند الطول الموجي 520 نم ومعامل الامتصاص المولاري 1.47 x 10<sup>4</sup> لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> وبمدى تركيزي (0.09-10.8) جزء بالمليون.

## 5-1 استخدامات مركبات الثيازوليل ازو

هناك الكثير من المجالات التي استخدمت فيها مركبات الثيازول في تقدير العناصر الانتقالية وغير الانتقالية في النماذج البيئية<sup>(57)</sup> والبايولوجية والصيدلانية<sup>(58)</sup> فضلا عن استخداماتها الطيفية الواسعة<sup>(59-62)</sup>.

فقد استخدم كل من (Hashem, bakr) الكاشف (BTAS) (4-(2-benzothi-azo)Salicylic acid بتقدير الحديد عند الطول الموجي 525 نم ومعامل الامتصاص المولاري 208 x 10<sup>4</sup> لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> وبمدى تركيزي (2.1-8.4) جزء بالمليون. كما قام (Hitoshi, chikao)<sup>(64)</sup> بتقدير الفناديوم الخماسي باستخدام الكاشف (TAM) (2-(2-Thiazolyl azo) 5- dimethyl amino phenol بعد استخلاصه كميّاً عند الطول الموجي 605 نم وبمدى تركيزي (2-18) جزء بالمليون ومعامل امتصاص مولاري 4.1 x 10<sup>4</sup> لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> عند دالة حامضية pH = 4.1-4.6.

استعمل (Zezhor, Chao)<sup>(65)</sup> الكاشف (2-(6-Bromo-2-benzothiazolylazo) diethyl amino phenol في تقدير الكميات الضئيلة للزركونيوم في سبيكة الالمنيوم عند الطول

الموجي 530 نم وبمعامل امتصاص مولاري  $10^5 \times 4.4$  لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> وبمدى تركيزي (0.25-1.5) جزء بالمليون.

وفي دراسة حديثة استطاع Aymen<sup>(66)</sup> بتقدير عنصري النيكل والنحاس باستعمال الكاشف 4-chloro phenol (6-Bromo-2-benzothiazolyl azo)-2 عند الطول الموجي 642.8 و 636 نم وكان معامل الامتصاص المولاري يساوي  $10^4 \times 0.8$  و  $10^4 \times 0.38$  لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> وبمدى تركيزي (0.05-1.1) و (0.02-0.4) جزء بالمليون لكلا المعقدين على التوالي.

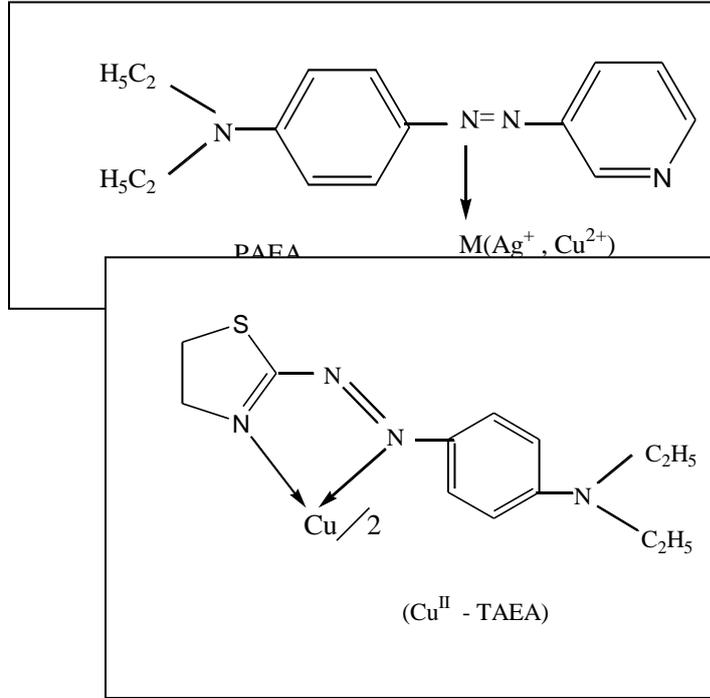
**6-1 أنواع عضيدات الثيازول ازو واستخداماتها في التحليل غير العضوي<sup>(67)</sup>**  
هنالك ثلاثة انواع من العضيدات هي :

### 1-عضيدات احادية السن (Unidentate Ligand)

في هذا النوع يرتبط الايون الفلزي مع الكاشف عن طريق ذرة نايتروجين مجموعة الازو فقط أي من خلال موقع واحد، كما هو الحال في 4-(4-Pyridyl azo) –diethyl aniline (PAEA) والمبينة صيغته في ادناه مع الايون الفلزي:

### 2-عضيدات ثنائية السن (Bidentate Ligand)

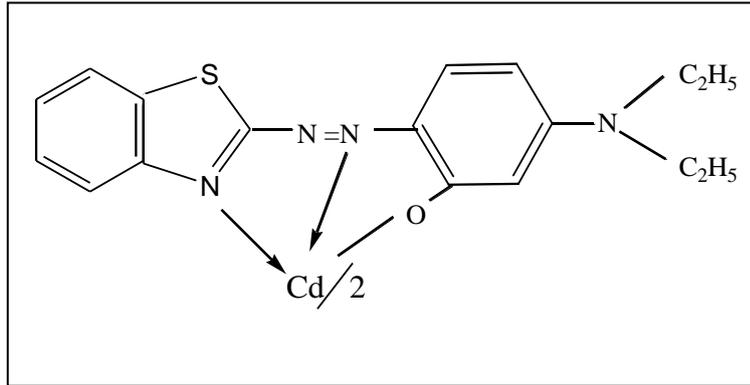
في هذا النوع يرتبط الايون الفلزي مع الكاشف عن طريق ذرة النتروجين للحلقة غير المتجانسة



وذرة نتروجين مجموعة الازو البعيدة عن الحلقة لكي لا تحدث اعاققة فراغية وبذلك تتكون حلقة مخرية (Chletal Ring) خماسية ذات استقرارية اعلى من النوع الاول كما هو الحال مع الكاشف (TAEA)

### 3-عضيدات ثلاثية السن (Tridentate Ligand)

في هذا النوع يرتبط الايون الفلزي مع الكاشف عن طريق ثلاث مواقع الاول ذرة نتروجين مجموعة الازو البعيدة عن حلقة الثيازول والثاني ذرة نتروجين مجموعة الثيازول اما الثالث فهو اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل في الموقع اورتو من جهة مجموعة الازو بعد ازالة بروتونها او نايتروجين مجموعة الامين في نفس الموقع، وبذلك تتكون حلقتان خماسيتان او حلقة خماسية وحلقة سداسية وبهذه الحالة يكون المعقد المتكون ذا استقرارية عالية مقارنة مع نظيراتها في النوع الاول والثاني كما في الكادميوم الثنائي مع الكاشف 2-(2-Benzothiazolyl azo)-5-dimethyl amino phenol (BTADAP)

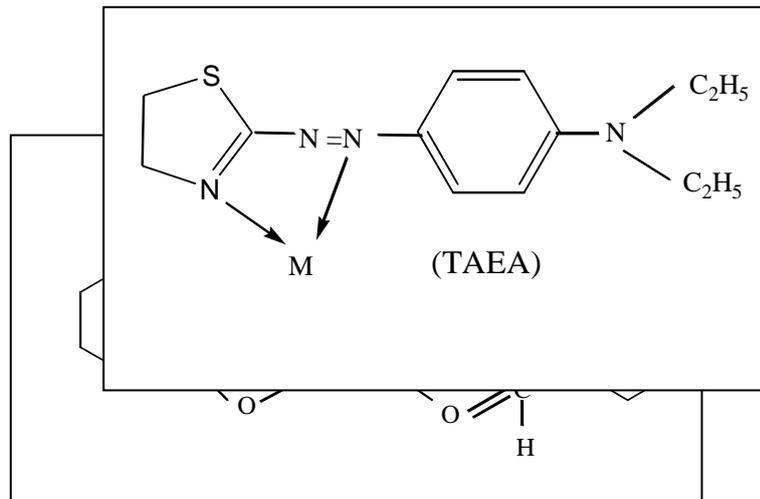


يتضح مما تقدم انه كلما ازداد عدد التناسق بين الايون الفلزي والكاشف نتيجة تكوين حلقة كلابية زادت استقراريته نتيجة لهذا التخلب للكاشف حول الايون الفلزي نتيجة تأثير ما يسمى Chelate effect، وبما ان عضيدات الثيازول تحتوي على اكثر من موقع للتناسق مع الايون الفلزي لذلك استخدم عدة باحثين هذا النوع من العضيدات ككواشف عضوية، ومن الجدير بالذكر ان ذرة الكبريت في حلقة الثيازول لا تشترك بالتناسق بسبب امتلاكها للشحنة الجزيئية الموجبة (68).

#### 7-1 العوامل المؤثرة في تناسق كواشف الازو

ان المعقد المتكون بين الايون الفلزي والكاشف العضوي يخضع الى عدة عوامل تحدد ثباتيته او استقراره فمنها ما يتعلق بالايون الفلزي مثل شحنته ونصف قطره، والكهروسالبية وطاقة التأين، حيث ان زيادة الشحنة ونقصان في نصف القطر يزيد من الاستقرارية حيث يكون عامل الدمج النسبة بين (الشحنة / نصف القطر) كبيراً ومن ثم يكون الايون الفلزي مع العضيدة معقداً ذا استقراريه عالية (69).  
اما التي تخص الكاشف العضوي فهي الشحنة، الحجم، قاعدية الكاشف (حيث ان زيادة القاعدية تعني زيادة الكروموفورية وظهور مواقع للارتباط مع الايون الفلزي) (70)، عدد المواقع الواهبة للالكترونات مثل النانروجين والاكسجين وخاصة عندما تكون ذرة النانروجين في الحلقة غير المتجانسة غير ميرتنة Depronated حيث ان زيادة مثل هذه المواقع يعني زيادة الحلقات المخليبية (الخماسية والسداسية) حول الايون الفلزي وبالتالي زيادة استقراريته (71-74) ومن الامثلة على تكون الحلقات الخماسية هي في استخدام الكاشف (TAEA) (67) 4-(2-Thiazolylazo)-diethyl aniline والمبينة صيغته ادناه مع النحاس والنيكل

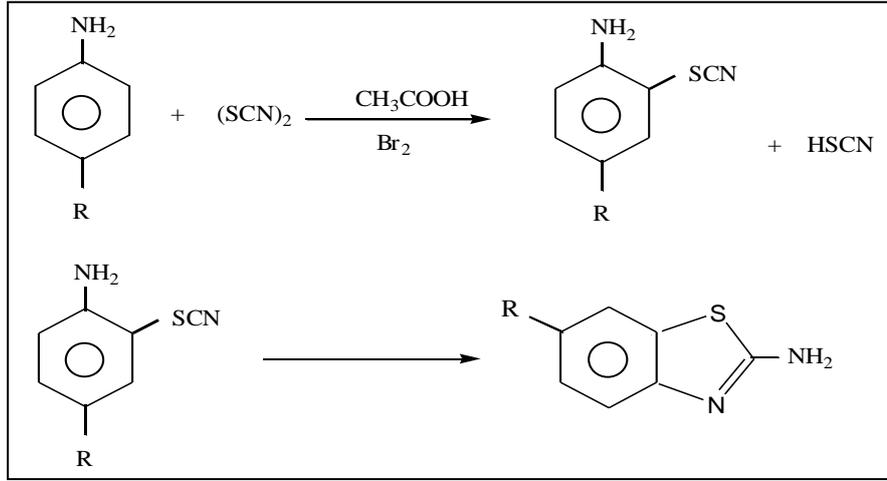
اما المركبات التي تكون السداسية فهي قليلة جداً الا انها اكثر استقرارية من الخماسية (75) اذ تمتاز بها



الكواشف الحاوية على مجموعة الديهايد في الموقع أورثو بالنسبة الى الفينول (69).

### 8-1 تحضير الثيازول بطريقة الثايوسيانوجين

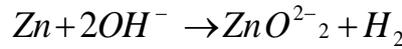
هناك عدة طرق لتحضير مركبات الثيازول مثل طريقة هويكوشوف وطريقة جاكوبسن (30) اما طريقة الثايوسيانوجين (76) Thiocyanogen Synthsis والتي من خلالها يتم الحصول على مشتقات 2- امينو بنزو ثيازول المعوض في موقع (6) حيث تتضمن هذه الطريقة ادخال مجموعة الثايوسينات SCN في الموقع أورثو في الامينات الاروماتية المعوضة في موقع بارا في وسط حامضي باستعمال سائل البروم المخفف في الحامض وبدرجة حرارة 10 م° او درجة حرارة اقل من 35 م° (77) وبتفاعل ثانوي بين مجموعة الامينو ومجموعة الثايوسينات يتم الغلق الحلقي وتكوين مشتق الثيازول المقابل.



### 9-1 كيمياء الخارصين (78)

الخارصين عنصر ابيض لامع، الا انه يفقد لمعانه بعد مدة وجيزة بسبب الظروف الجوية، وهو من العناصر القليلة الانتشار في الطبيعة الا انه معروف منذ قديم الزمان لسهولة الحصول عليه من خاماته.

يدوب الخارصين في القواعد القوية وذلك بسبب قابليته على تكوين Zinc ion والتي تكتب بهيئة  $ZnO_2^{2-}$  كما في التفاعل



يتفاعل الخارصين عند تسخينه مع الهواء ليعطي اوكسيده، كما يتفاعل مع الهالوجينات وبعض اللافلزات مثل P, Se, S الخ. يوجد الخارصين بحالة التأكسد  $Zn^{2+}$  I الا انه غير مستقر وتعرف هذه الايونات في المنصهرات او الحالة الصلبة ولهذا فان اضافة عنصر الخارصين الى منصهر كلوريد الخارصين  $ZnCl_2$  يعطي محلولاً اصفر اللون وعند التبريد يكون مادة زجاجية صفراء اللون تحتوي على الايون  $Zn^{+2}$ ، اما حالة التأكسد  $ZnO$  II فتكون بحرق العنصر في الهواء او بواسطة التهشم الحراري Pyrolysis لكاربوناتها او نتراتهما، واوكسيد الخارصين ابيض في المادة لكنه يصفر عند التسخين.

### 1-9-1 وجوده واستخداماته (79)

يوجد الخارصين في القشرة الارضية بحدود 10<sup>6</sup> جزء بالمليون، ومن اهم خاماته السفاليريت Sphalerite (ZnFe)<sub>5</sub> والذي يوجد في الغالب مع الغالينا Galena (pbS)، يكون الخارصين عدداً من السبائك مثل البراص brass وهي سبيكة مصنوعة من النحاس والخارصين ذات اهمية تكنولوجية.

يترسب هيدروكسيد الخارصين من محلول املاحه بإضافة القاعدة، يذوب  $Zn(OH)_2$  بسهولة في مزيد من القواعد القلوية ليعطي zincate ion ويمكن بلورة مركبات zincate الصلبة مثل  $Na_2(Zn(OH)_4)$  في محاليلها المركزة، كما يذوب هيدروكسيد الخارصين في مزيد من الامونيا المركزة ليكون معقدات امونية مثل  $[Zn(NH_3)_4]$ .

يحصل على كبريتات الخارصين بالتفاعل المباشر او بترسيبها بواسطة  $H_2S$  في المحاليل المائية التي تكون قاعدية او متعادلة. اما بالنسبة الى الهاليدات فمثلاً فلوريد الخارصين  $ZnF_2$  تكون اواصر ايونية بدرجة رئيسية وهي مادة صلبة ذات درجات انصهار عالية بينها بقية انواع الهاليدات تكون اواصرها تساهمية.

معقدات الخارصين ذات اهمية بايولوجية كبيرة كما تستعمل مركباته مثل كاربونات الخارصين  $ZnCO_3$  واوكسيد الخارصين  $ZnO$  كدهون طبية اذ يعمل الخارصين على تعجيل التآم الجروح.

### 2-9-1 بعض طرائق تقدير الخارصين

#### 1- الطرق الكهربائية Electric Methods

قدر Shams وجماعته<sup>(80)</sup> الخارصين والنحاس والرصاص بواسطة فولتا متري الانتزاع الامتزازي حيث يتم امتزاز العناصر وتكوين معقدات مع 2,3,4,5,7-(Morin) pentahydroxy Flavone وتختزل على قطب الزئبق المتقاطر حيث كان حد الكشف بالنسبة الى الخارصين (0.006) جزء بالمليون وبمعدل زمني 60 ثانية.

وقام Somer وجماعته<sup>(81)</sup> بتقدير الخارصين بواسطة البولورغرافيا التجزئية النبضية فكان حد الكشف  $(1.16 \pm 0.12)$  ملغرام / غرام بعد ان هضم وزن معين من كبد الغار عنددالة حامضية  $pH = 4$ .

تمكن (Hassan, Habib)<sup>(82)</sup> من تقدير الخارصين والكثير من العناصر بواسطة الاقطاب مختارة الايونات Ion Selective Electric حيث استخدم قطب النحاس - الفضة من تقدير الخارصين بالتسحيح المباشر مع صوديوم اثيل ثنائي تاو كاربومين عند دالة حامضية  $pH = 4-6$  حيث بلغت قيمة الانحراف القياسي النسبي 0.3 % ونسبته الاستيعادية 99.6 %.

### 2-مطيافية الانبعاث الذري ببلازما الحث المقترن

#### Indentivity Coupled Plasma- Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)

تمكن Keven وجماعته<sup>(83)</sup> من تقدير الخارصين الموجود مع النحاس في النموذج وذلك بعد فصله عن النحاس باضافة الكاشف 1-(-2-Thiazolyl azo)-2-naphthol وتكوين معقد ملون ومن ثم تقديره بهذه التقنية عند طول موجي 656 nm وفي دالة حامضية  $Ph = 6-8$  حيث بلغت قيمته الميل تساوي (2075) لتر. ملغرام<sup>-1</sup> ومعامل الارتباط  $r = 0.9994$ .

قام (Sergio) وجماعته<sup>(84)</sup> بتقدير الخارصين باستعمال هذه الطريقة حيث تم تركيزه وفصله بواسطة 1-(-2-Thiazolyl azo)-2-naphthol (TAN) وتحويله الى معقد ممرص على مبادل (Amblite XAD -2) وبمدى تركيزي  $(0.25 \times 10^4 - 2.5)$  جزء بالمليون عند دالة حامضية  $pH = 5.07-8.3$ . كما قام Lee وجماعته<sup>(85)</sup> باستخدام طريقة بلازما الحث المقترن مع مطيافية الكتلة (ICP-MS) بتقدير العناصر الثقيلة والقلوية الترابية، اذ تم تحويل ايون الخارصين الى الحالة الصلبة ومن ثم تفكيكه حرارياً بواسطة الموجات المايكروافية وهضم النموذج المحمض وضغطه ثم يدخل في جهاز (ICP-MS) حيث بلغت نتيجة التحليل  $19.4 \pm 0.3$  مايكروغرام . غرام<sup>-1</sup>.

### 2-طريقة الامتصاص الذري Atomic Absorption Method

استطاع (Malinina, Toropora) تقدير الخارصين والنحاس في سبيكة حديد-بورون بواسطة الامتصاص الذري اللهبى وقد قورنت النتائج مع طريقة البولورغرافيا حيث تبين ان الطريقة سريعة وحد

كشفت اقل من الطريقة المقارن معها بلغ (0.013) جزء بالمليون ونسبة استيعادية 93 % . وكما تمكن (Kulichenko, Dvoshehuk) (87) من تقدير الخارصين في المياه الطبيعية بطريقة الامتصاص الذري اللهبى بعد اعادة تركيزه واستخلاصه من الاطوار اللايونية بمدى تركيزي (0.03-0.1) جزء بالمليون وكان مقدار الانحراف القياسي النسبي 1.7 % . كما قدر Borfuh وجماعته (88) الخارصين والزرنيخ في نماذج مختلفة من الاعشاب بواسطة الامتصاص الذري الكهرو حراري بحد كشف بلغ 0.0065 جزء بالمليون.

#### 4- طرق الكروماتوغرافيا والاستخلاص Chromatographic and Extraetion Method

قام (Tagashira, Nakal) بفصل معقد الخارصين واستخلاصه من مجموعة من الايونات ( $Ag^{1+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Cd^{2+}$ ) وذلك بعد تكوين معقد اميني في وسط امونياكي بعد اضافة Sodium dodecyl Sulfat (SDS) حيث يكون المعقد المستخلص على شكل  $Zn(NH_3)_4(DS)_2$  بنسبة 1:2:1 .

كما استطاع (Qinfen) (90) تقدير الخارصين والحديد والكوبلت في ماء الشرب بواسطة استخلاص الطور الصلب في كروماتوغرافيا السائل ذات الطور العكوس Reverse Phase Liquid Chromatography مع الكاشف (2-Quinolingl azo)-5-diethyl amino phenol عند pH = 4.0 وبحد كشف مساوي الى (0.0015) جزء بالمليون وعند نسبة الاشارة الى الضجيج مساوية الى  $3 = S/N$ .

ودرس (Stary, Ruzicka) (91) استخلاص الخارصين بواسطة الدانيازون  $Zn(HDZ)_2$  عند الطول الموجي 538 nm ومعامل الامتصاص المولاري  $10^4 \times 9.26$  لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> وعند pH = 4.0-5.5 ونسبة 1:2 كاشف الى الخارصين.

#### 5- الطريقة الطيفية Spectrophotometric Method

تعتمد هذه الطريقة على العلاقة البسيطة بين امتصاص الشعاع عند طول موجي معين وتركيز المكونات الذائبة في المحلول، ولاجل تقدير هذه المكونات فانها تحول في الغالب الى معقدات ذائبة باستخدام كواشف عضوية ومن خصائص هذه الطريقة والتي جعلتها مفضلة هي تنوع استخداماتها (Versatility) وحساسيتها (Sensitivity) ودقتها الناتجة من الانتقائية العالية للمادة المراد تحليلها عند اطوال موجية معينة وكذلك ملائمة وسهولة تطبيقها (92). اذ قدر (Sayers, Evans) (93) كميات مايكروغرامية من ايون الخارصين في المياه الملوثة من خلال تكوين معقد مع الكاشف (2-4-Thiazolyl azo) resoveinol عند الطول الموجي (530) nm عند  $PH = 7.5$  ونسبة الفلز الى الكاشف هي 2:1 وبمدى تركيزي (10-1000) جزء بالمليون، كما قام GaO وجماعته (94) بتقدير الخارصين والحديد II بواسطة (6-Bromo-2-benzothiazolylazo)-2-naphthol يتكون معقدات ملونة عنددالة حامضية  $pH = 8.5$  وطول موجي 580 nm وبحد كشف وصل الى 0.1 جزء بالمليون اما الانحراف القياسي فكان 1.1% ونسبته الاستيعادية 109 % . كما استطاع Narinder وجماعته (95) تقدير الخارصين بواسطة (5-Bromo-2-pyridyl azo)-5-diethyl amino phenol بوجود Acetyl Pyridinium chloride عند طول موجي 554 nm ونسبة الفلز الى الكاشف هي 2:1 وبمدى تركيزي (0.02-0.66) جزء بالمليون ومعامل الامتصاص المولاري  $10^5 \times 1.19$  لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup>.

واستخدم الكاشف (4-Nitrozo phenyl azo)-8-hydroxy quinoline-5-sulfonic acid من قبل (Costa, Teixeira) (96) بتقدير الخارصين عند الطول الموجي 520 nm وبمدى تركيزي (0.05-1.0) جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري  $10^4 \times 3.75$  لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup>. ويبين الجدول (2-1) اهم الكواشف العضوية المستخدمة لتقدير الخارصين.

الجدول (2-1) بعض الكواشف العضوية التي استعملت في التقدير الطيفي لايون الخارصين مع بعض المعلمات التحليلية.

التسلسل	الكاشف العضوي المستخدم	$\lambda_{max}$ (nm)	مدى التقدير ppm	معامل الامتصاص المولاري لتر. مول <sup>-1</sup> سم <sup>1</sup>	Referenc e
1	2-(1,5dibromo-2-pyridylazo)-5-(diethyl aminophenol	574	0.36	120.000	97
2	4-(5-Sulpho-2-Thiazol azo) resorcinol	505	0.08-0.5	24.000	98
3	4-(2-Thiazolyl azo)-resorcinol	510	0.11-0.14	33600	98
4	1-(2- Benzothiazolyl azo) 3-(4-hydroxy Dibenzo Furan)	603	-	1.82 x 10 <sup>3</sup>	99
5	2-(2- Benzothiazolyl azo)-4-methoxy phenol	610	0.1-1.5	38800	100
6	$\alpha$ -1-(2- Benzo thiazolyl azo) 2- naphthol.	621	0.05-2.0	70000	101

### 10-1 كيمياء الكاديوم (102)

اكتشف العالم (Strohmeyer) الكاديوم عام 1817 وسماه بهذا الاسم من الكلمة اليونانية cadmia وتعني مادة بيضاء لماعة ومنذ البداية برزت بعض الخصائص العامة التي تميّز بها هذا العنصر مما دفع الكثيرين الى التركيز على دراسة واجراء الابحاث الضرورية للتحقق في تأثيراته وسلوكه البيولوجي عرفت اهميته البيولوجية مؤخراً لذلك واعتُبر من العناصر الاساسية. ان هذا العنصر يختلف عن الخارصين والزنك في تكوينه او اصر قوية مع الكربون وهو قابل للذوبان في المذيبات العضوية واللاعضوية، كما وله الفة شديدة لمجاميع الثايول. وحديثاً وجد ان الكاديوم عنصر اساسي في نمو اللبائن. كما انه يحفز على نمو نوع من الفطريات Aspergillus وغيره من الاشنات.

### 1-10-1 وجوده واستخداماته (78,79)

يوجد الكاديوم في الهواء والغذاء والماء والتربة، كما تعد خاماته ضئيلة جداً الا ان التشابه بينه وبين الخارصين جعل الحصول عليها بالازاحة اللاشكلية Isomorphous replacement من جميع خامات الخارصين تقريباً.

يحصل على اوكسيده عند تسخينه مع الهواء ليكون CdO ذو لون اصفر مخضر يتحول الى البني ثم الاسود اعتماداً على مدى تعرضه للحرارة، يترسب هيدروكسيده باضافة القاعدة الى محلول املاحه ليكون Cd(OH)<sub>2</sub> ولا يذوب في القواعد بينما يذوب في الامونيا المركزة ليكون معقدات امونية [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> كما يتفاعل مع الهاليدات فيكون هاليدات الكاديوم الا ان صفاته مختلفة، فلوريد الكاديوم قليل الذوبان في الماء الحار ويتخذ التركيب (فلوريت Flourite) اما بقية الهاليدات فتكون اكثر قابلية للذوبان في الماء والكحولات والكيوتونات والمذيبات المماثلة ايضاً. تحتوي المحاليل المائية لهاليدات الكاديوم على جميع الفصائل Cd<sup>2+</sup>, Cd<sup>x+</sup>, Cd x<sub>2</sub>, Cd x<sub>3</sub><sup>-</sup> حيث (x) تمثل ايون الهالوجين (I,Br,Cl) في حالة اتزان مع بعضها. ان معدل ما يتم امتصاصه من الكاديوم يومياً بالنسبة للشخص الاعتيادي في الظروف الاعتيادية هو تقريباً 20 مايكروغرام اذا يطرح الجسم ما يقرب 4 % عن طريق الادرار أي حوالي 20 % من الكاديوم الممتص ويحتجز الجسم حوالي 0.9-1.8 %، اما الباقي فيُطرح عن طريق البراز.

### 1-10-2 سمية الكاديوم (103)

للكاديوم عدة تأثيرات مسممة للكائنات الحية، ففي بعض الحالات يربط الفلز مع مجموعة الفوسفات او القاعدة النتروجينية في الحامض النووي DNA وعند ترابطه مع المجموعة الفوسفاتية فإن الفلز يميل لتثبيت (Double helix) ويمنع عملية التكاثر والاستساخ، ولكن عند تباطه مع قاعدة النيوكلوئيد في الحامض النووي DNA يحدث العكس، اما في حالة ارتباط الفلز مع المجاميع الفوسفاتية في الحامض النووي RNA يحدث ازالة البلمرة De polymerization من خلال انتشار الاصرة الفوسفاتية الثنائية الاستر Phospho di ester وهذا التفاعل متخصص.

### 1-10-3 طرائق تقدير الكاديوم

#### 1. طريقة الامتصاص الذري

تمكن Ju chang وجماعته (104) بتقدير الكاديوم في مياه البحار بطريقة الامتصاص الذري الكهروحراري بعد ان تم اعادة تركيزه باستخدام مبادل ايوني موجب فكان حد الكشف  $10^4 \times 1.2$  جزء بالمليون وقيمة الانحراف لقياسي النسبي 2.9%. كما استطاع (Majidi, holcomels) (105) بتقدير الكاديوم في الاعضاء الحية البايولوجية بواسطة طريقة الامتصاص الذري الكهروحراري حيث تم اعادة تركيز الكاديوم من محلوله المائي عند  $pH = 7.8$  فكان حد الكشف 0.0026 جزء بالمليون كما تم استعمال مطيافية الامتصاص الذري اللهب من قبل Borfuh وجماعته (106) في تقدير الكاديوم بحد كشف بلغ 0.03 جزء بالمليون.

وفي دراسة قام بها Wanda (107) في تقدير الكاديوم باستعمال الطريق اللهب والكهروحراري في مطيافية الامتصاص الذري ففي الطريق اللهب استخدم لهب air-acetylene بعد تحميض النموذج وقياسه عند الطول الموجي 228.8 nm، اما في الطريق الكهروحراري الذي تضمن حقن النموذج المحمض في الفرن على شكل رذاذ وقياسه عند الطول الموجي 228.8 nm فكان حد الكشف في الطريق اللهب 0.042 جزء بالمليون وفي الطريق الكهروحراري 0.023 جزء بالمليون.

#### 2. الطرق الكهربائية.

قام Ildou وجماعته (108) في تقدير  $Cu^{II}$ ,  $Pb^{II}$ ,  $CO^{II}$ ,  $cd^{II}$  في المياه الطبيعية بواسطة طريقة فولتامترية الامد صاصي باستعمال الكاشف 1-phenyl propane-1-pentyl Sulfonyl hydrozone-2-oxime حيث اعطت الطريقة فعلاً للحزم من 120-220 ملي فولت وبمدى تركيزي للكاديوم (0.06-1.2) جزء بالمليون وقيمة الانحراف القياسي النسبي 2.5-5.2%.

واستخدم Rodrigo وجماعته (109) قطب الزئبق المتقاطر (DME) بتقدير الكاديوم بطريقة البولوغرافي النبضي التفاضلي وبمدى تركيزي (0.112-1.12) جزء بالمليون وقيمة الانحراف القياسي النسبي 1.58%. كما قدر Yongnian (110) من تقدير الكاديوم بواسطة نسبة البولوغرافي للمشتقة الاولى، اذ اعتمدت هذه الطريقة على حل العناصر بواسطة هذه المشتقة دون الحاجة الى اعادة تركيز او فصل بالاعتماد على (zero-crossing potential) حيث بلغ المدى التركيزي (0.001-0.01) جزء بالمليون ومعامل الانحراف القياسي النسبي 0.92% وبزمن (4) دقائق.

#### 3. مطيافية الانبعاث الذري ببلازما الحث المقترن (ICP-MS)

قام Hyung lee وجماعته (85) بتقدير عنصر الكاديوم بهذه الطريقة مع مطيافية الكتلة بعد ان تم اعادة تركيزه في الطور الصلب مع راتنج مخلبي يحتوي على فلتر لمبادل افيوني بعدها فكك حرارياً

بواسطة الموجات المايكروافية ثم يهضم بواسطة حامض بعدها يدخل في جهاز (ICP-MS) فكان حد الكشف مساوياً إلى  $0.024 \pm 0.001$  جزء بالمليون. استطاع (Chang, J. ang)<sup>(111)</sup> تقدير الكاديوم والرصاص الثاني في النماذج البايولوجية بواسطة هذه الطريقة بتخفيف وتبخير النظير كهروحرارياً حيث كان المدى التركيبي لهذه الطريقة (2.5-0.03) جزء بالمليون. تم تقدير الكاديوم<sup>(112)</sup> في مياه الامطار بمدى تركيزي (2.0-0.01) جزء بالمليون وقيمة الانحراف القياسي النسبي 1.4 %.

#### 4. طرق الكروماتوغرافيا والاستخلاص (ICP- MS)

تمكن Takayuki وجماعته<sup>(89)</sup> تقدير الكاديوم بطريقة الاستخلاص عن طريق تكون راسب هيدروكسيدي في وسط امونياكي بعد اضافة Sodium do decyl Sulfate (SDS) بمدى تركيزي (1.7-0.42) جزء بالمليون عنددالة حامضية  $pH = 8.3$ . وتمكن Berthelat وجماعته<sup>(113)</sup> تقدير الكاديوم الموجود مع 30 غرام من اليورانيوم المترکز على 20 غرام في عمود السليكون واختزاله الى يراليوم باستعمال مذيب ethyl ether الحاوي على 5 % حامض النتريك، حيث تم تنشيط السليكون بالحرق عند 500 م، اعطت هذه الطريقة حد كشف وصل الى (5.0) جزء بالمليون بعد خلط الكاديوم مع اوكسيد الخارصين عند الطول الموجي 573 نم.

كما قام مجموعة من الباحثين<sup>(114)</sup> استخلاص الكاديوم عند  $pH = 2-6.6$  مع 8-hydroxy quinoline في الكلوروفورم عند الطول الموجي (380-385) نم .

#### 5. الطريقة الطيفية

استطاع (Balshya, Saran)<sup>(115)</sup> تقدير الكاديوم طيفياً بواسطة 5-(2-Carbo-methoxy phenyl)azo-8-quinolinol عند طول موجي 503 نم ومدى تركيزي (0.88-0.04) جزء بالمليون عند  $pH = 4.0-4.8$  وبمعامل امتصاص مولاري  $10^5 \times 1.05$  لتر. مول<sup>-1</sup> سم<sup>-1</sup>. تمكن (Wang, Zhu)<sup>(97)</sup> من تقدير الكاديوم بواسطة 2-(3,5 Dibromo-Pyridyl azo)-5-diethyl amino phenol ويحد كشف وصل الى (25) جزء بالمليون عند الطول الموجي 574 نم ومعامل امتصاص مولاري 107000 لتر. مول<sup>-1</sup> سم<sup>-1</sup> ونسبة 1 : 2 فلز: كاشف . وفي دراسة حديثة استطاع Narinder وجماعته<sup>(95)</sup> تقدير الكاديوم بواسطة الكاشف 2-(5-Acetyl pridinium chloride Bromo-2-Pyridyl azo)-5-diethyl amino phenol بوجود عند طول موجي 554 نم حيث كانت نسبة الفلز الى الكاشف 1 : 2 ومدى تركيزي 0.2-1. جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري  $10^5 \times 1.19$  لتر. مول<sup>-1</sup> سم<sup>-1</sup>. ويبين الجدول (3-1) بعض الكواشف العضوية المستخدمة في تقدير الكاديوم .

الجدول (3-1) بعض الكواشف العضوية التي استخدمت في التقدير الطيفي لايون الكاديوم مع بعض المعلمات التحليلية

التسلسل	الكاشف العضوي المستخدم	$\lambda_{max}$ (nm)	مدى التقدير ppm	معامل الامتصاص المولاري لتر. مول <sup>-1</sup> سم <sup>-1</sup>	Reference
1.	5,7-Di bromo-8-hydroxy quinoline	396	0.1 -30	$5.3 \times 10^3$	116
2.	M-nitro phenol-azo-Salicylic	368	0.31-5	17140	117

	acid.				
3.	1-(6-chloro-2-benzo thiazolyl azo)-2-Naphthol	632	0.15-10	0.49 x 10 <sup>3</sup>	118
4.	4-(S <sup>-</sup> -Sulpho-2 <sup>-</sup> thiazolyl azo) resorcinol	505	0.2-8.0	23900	119
5.	2-(6 <sup>-</sup> Ethoxy-2 <sup>-</sup> benzo thiazolyl azo) chromotropic acid	620	1.0-2.5	26000	120
6.	2--(6 <sup>-</sup> Bromo-2 <sup>-</sup> benzo thiazolyl azo) chromotropic acid	600	0.1-8.0	8750	121

### 11-1 كيمياء الزئبق (122،123)

الزئبق فلز معروف منذ زمن قديم، وفي اللاتينية يعرف بـ سائل الفضة Hydra rgyrma وهو سائل في درجات الحرارة الاعتيادية ذو توصيلية كهربائية عالية وله قابلية على تكوين السبائك والملاغم (amalgams) مع فلزات اخرى، وللزئبق حالتا تأكسد هما (+1 ، +2) وان الزئبق بحالة التأكسد (+1) غير موجود على هيئة (Hg<sup>+</sup>) وانما يكون على هيئة ثنائي الوحدة (Dimer) أي [Hg-Hg]<sup>2+</sup> ومن مركبات الزئبق بحالة التأكسد (+2)، اوكسيده (HgO) الاحمر المتكون من التحلل الحراري لنترات الزئبق او الزئبقوز، وكبريتيده (HgS) الذي يترسب كمركب عديم الذوبان في المحاليل المائية ويكون الزئبق مع الهالوجينات هاليدات تمتلك درجات غليان وانصهار واطئة، اذ يمتلك فلوريد الزئبق (HgF<sub>2</sub>) صفة ايونية يتفكك بالماء البارد، وعكسه كلوريد الزئبق HgCl<sub>2</sub> الذي يظهر صفة تساهمية ويكون ايون الزئبق الكثير من المعقدات المستقرة وابعاد تناسقية الاكثر انتشاراً هما اثنان والاربعة.

### 1-11-1 وجوده واستخداماته

يوجد الزئبق في القشرة الارضية بما يقارب (0.5) جزء بالمليون، واهم خام له هو السنبار (HgS)، يستحصل الزئبق بتسخينه في الهواء (124) :



ويتواجد الزئبق في اليابسة ولاسيما في الطين الاحمر (0.1) جزء بالمليون وفي الترسبات وفي الماء ولاسيما في مياه البحار والمحيطات حيث يكون متميزاً على الاشياء، وفي الجو ولاسيما فوق المدن، كما ان له وجوداً حيوياً، اذ يوجد بكميات نزره في جميع الانسجة النباتية والحيوانية (122)، حيث تم استخلاص الزئبق من نماذج حياتية مختلفة (125 و126)، يوجد الزئبق في الطبيعة باشكال مختلفة هي الزئبق اللاعضوي والعضوي وعلى شكل عنصر وجميعها سامة وبالاخص العضوي منها (127)، وللزئبق نظائر سبعة هي <sup>204</sup>Hg, <sup>202</sup>Hg, <sup>201</sup>Hg, <sup>200</sup>Hg, <sup>199</sup>Hg, <sup>198</sup>Hg, <sup>196</sup>Hg وذات نسب مختلفة في الطبيعة (128).

للزئبق استخدامات كثيرة اذ يستخدم في صناعة المحارير وفي الملاغم والطب، وتستخدم مركباته العضوية كمبيدات وذلك لسُميتها مثل Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>HgX، ويستخدم HgO كمضاد لكثرة الاصباغ و Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> في تخليق مشتقات الزئبق العضوية (129).

### 2-11-1 سميته (124)

بخار الزئبق سام، واذا تم استنشاقه فيمكن ان يسبب الدوار والرجفة وتحطيم الرئتين، وفي المختبر يجب ان يوضع في قناني محكمة جيداً واذا انسكب فتتم معاملته بالكبريت، كما ان مركبات الزئبق

اللاعضوية هي الاخرى سامة اذا تم تناولها على شكل مركب مثل ( $HgO$ ,  $HgCl_2$ ,  $Hg_2Cl_2$ ) ومن المركبات الشديدة الخطورة هو ثنائي ميثيل الزئبق حيث يسبب التخدير وتحطيم العقل وفقدان البصر والعقم والجنون وأخيراً الموت.

### 1-11-3 بعض طرائق تقدير الزئبق

#### 1- الطرق الكهربائية

استخدم Cosofret وجماعته<sup>(130)</sup> اقطاب الانتقاء الايونية عن طريق تحضير قطب يعد من اقطاب الاغشية السائلة لتقدير الزئبق<sup>II</sup>، اذ تكون الغشاء من معقد لايون الزئبق<sup>II</sup> مع الكاشف PAN مذاب في الكلور فورم حيث كان زمن الاستجابة في المحاليل المخففة (3) دقائق وفي المركزة بضع ثوان بمدى تركيزي (0.34-7.5) جزء بالمليون. واستخدمت طريقة الترسيب الكهربائي لتقدير ايون الزئبق<sup>II</sup> بمدى (0.7-10.5) جزء بالمليون في المياه باستعمال بلورة كوارتز تعمل على اساس تأثير كهربائي اجهادي (Piezo electric) تحتوي اقطاباً من الذهب، اذ يختزل الزئبق<sup>II</sup> الى فلز مملغم مع اقطاب الذهب الموجودة في البلورة<sup>(131)</sup>.

قام (Allan, Khalifa)<sup>(132)</sup> بتقدير ايون الزئبق<sup>II</sup> بطريقة مهادية (Potentiometric) وذلك بتسحيحه مع محلول قياسي من مادة  $Na_2EDTA$  فيكون معقد على شكل  $HgY$  باستعمال (Indicator Electrode) المصنوع من ملغم الفضة بمدى تركيزي تراوح بين (0.1-2.0) جزء بالمليون. كما تم تقدير الزئبق<sup>II</sup> في نماذج من المياه باستعمال اقطاب سميكة مطورة مطلية بمعقد من الذهب<sup>III</sup> مع كاشف البايروولين ثنائي كاربامات (PDC) حيث كانت الاستجابة الخطية بحدود (0-50) جزء بالمليون، وبحد كشف (5) جزء بالمليون عند زمن استجابة (30) ثانية<sup>(133)</sup>.

#### 2- طريقة التفلور

استخدم (Nguyen) وجماعته<sup>(134)</sup> تقنية تفلور الاشعة السينية في تقدير محتوى الزئبق الكلي في نماذج من النبات والفحم والاسماك حيث بلغ المدى التركيزي (0.058 – 0.2) جزء بالمليون. وتم تقدير الزئبق<sup>II</sup> بهذه التقنية من خلال تكوين ملغم بين الزئبق وطبقة رقيقة من الذهب حيث اعتمدت عمليات الفصل البيانية للتداخل الحاصل بين عنصري الذهب والزئبق بحد كشف (0.25) جزء بالمليون<sup>(135)</sup>.

درس Balint وجماعته<sup>(136)</sup> الاخماد التفلوري لرودامين (Ruodamine B) مع محلول ايون الزئبق<sup>II</sup> بوجود اليوديد اساساً لتقدير محتوى الزئبق الكلي في نماذج من المياه الصناعية عند طول موجي (485) نم للاثارة وطول موجي (586) نم للانبعاث وبعده كشف وصل الى اقل من (0.01) جزء بالمليون ونسبة استيعادية (98.3-102.7) %.

وتمت دراسة الاخماد التفلوري لرودامين B<sup>(137)</sup> بوجود يوديد البوتاسيوم لتقدير الزئبق في التربة والترسبات، حيث كان طول موجة الاثارة لرودامين B هو (485) نم وللانبعاث (586) نم ونسبة الاستيعادية 98 % والانحراف القياسي النسبي 2.17 % وبعده كشف (0.005) جزء بالمليون.

#### 3 طريقة الامتصاص الذري

قام Khvostikov وجماعته<sup>(138)</sup> بتقدير ايون الزئبق<sup>II</sup> باستخدام المطيافية التفلورية الذرية المخصصة للبخار البارد للزئبق الذي يتولد في مولد هيدردي ثم يمرر غاز الاركون على ذلك البخار بحد كشف (0.06) جزء بالمليون وانحراف قياسي نسبي 10 %.

تمكن Sakamoto وجماعته<sup>(139)</sup> من تقدير الزئبق في المركبات العضوية واوكسيد الزئبق وكبريتيد الزئبق في الرواسب اعتماداً على الاستخلاص التتابعي لهذه المركبات ومن ثم تقديرها باستخدام تقنية الامتصاص الذري بالبخار البارد (CVAAS) ووجد ان نسبة الاستيعادية لهذه المركبات (99.9 ، 99.5 ، 98.2) %.

#### 4- الطرق الإشعاعية Radition method

استخدمت طريقة التنشيط النيوتروني<sup>(141)</sup> (Neutron Activation) لتقدير الزئبق الموجود في الفحم اعتماداً على التحلل الحراري (Pyrolysis) الذي يتبع تكوين ملغم مع فلتر الذهب ليتم تقدير الزئبق الموجود في النماذج الصلبة وتم الحصول على نتائج مقبولة لتركيز يصل الى (10) جزء بالمليون من الفحم وبعده كشف 0.05 جزء بالمليون.

واستطاع (Subramanian, Santhya)<sup>(142)</sup> من تقدير (0.016) جزء بالمليون بالطريقة الإشعاعية إذ اعتمدت على تحليل التخفيف التكافؤي لنظائر (Substoichiometric isotope dilution analysis) لتقدير هذه الكميات الضئيلة من الزئبق باستعمال الكاشف (α - Thiopicolin-o-anisylamide).

وقام Chen وجماعته<sup>(143)</sup> بتقدير الزئبق العضوي واللاعضوي بحد كشف (0.14، 0.45) جزء بالمليون وقيمة الانحراف الياسي النسبي المئوي (10، 7) % على التوالي .

#### 5 . الطريقة الطيفية

استخدمت طريقة المشتقة الطيفية<sup>(144)</sup> (Derivative Spectrometry) لتقدير كل من  $Hg^{II}$  و  $Ni^{II}$  باستعمال الكاشف Diethylene Trimine Pentenacetic acid بمدى تركيزي (0.2 – 0.7) جزء بالمليون.

وتم تقدير الزئبق II بطريقة محفزة من خلال تحضيره لتفاعل الكاشف 4-(2- Thiazolyl azo)resaceto phenon oxime مع محلول مخفف من  $hexacyano Ferrate^{II}$  عند الطول الموجي (420)نم وبمدى تركيزي (0.9-0.01) جزء بالمليون<sup>(145)</sup>.

وقام Nasser<sup>(146)</sup> بتقدير الزئبق باستعمال الكاشف 2-Methyl(3,4-dihydroxy) phenol thiazol hydroxy بمدى تركيزي (50-0.8) جزء بالمليون بحد كشف (0.76) عند الطول الموجي (323) نم. ويبين الجدول (4-1) بعض الكواشف المستخدمة في تقدير الزئبق مع بعض المعلمات الطيفية الجدول (4-1) بعض الكواشف العضوية التي استخدمت في التقدير الطيفي لايون الزئبق مع بعض المعلمات التحليلية

التسلسل	الكاشف العضوي المستخدم	$\lambda_{max}$ (nm)	مدى التقدير ppm	معامل الامتصاص المولاري لتر.مول <sup>-1</sup> .سم <sup>-1</sup>	Referen ce
1	2-(1-Hydroxy-2-naphthyl azo)4,5-diphenyl imidazole	566	5-60	$1.6 \times 10^5$	147
2	1-(6-Methyl-2-benzothiazolyl azo)2-naphthol.	636	3.5-8.5	$5.02 \times 10^4$	148
3	Dithazone + Triton X-100	490	0.4-6.9	$3.8 \times 10^4$	149
4	2-(4-Quinoldineazo)4,5 diphenyl imidazole.	515	0.9-4.3	$0.36 \times 10^5$	148
5	5-(3,4,Methyl Methoxy Phenyl methylene)-2-thiaxo- 1,3thiazolidine.	530	0.4-1.4	-	150
6	4-(2-Benzothiazoly azo)2,2biphenol.	590	0.1-6.3	-	151

## 12-1 حساب ثابت استقرارية المعقدات (152)

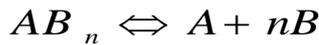
### Estimation of stability constants of the complex

عندما تكون نسبة مكونات المعقد معروفة عندها يتم تحضير محاليل تحتوي على تراكيز متساوية من المادتين A, B ويقاس امتصاص المعقد المتكون عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم ، إذ ان المعقد المتكون تحت هذه الظروف يكون بحالة تفكك جزئي ويعبر عن هذا الامتصاص بالقيمة (Es) . كذلك تم تحضير محاليل تحتوي على الكمية نفسها من A ( المادة المراد تقديرها) ولكن بوجود زيادة في المادة B، ويقاس امتصاص المعقد عند نفس الطول الموجي لامتصاص الاعظم المتكون الذي يكون في حالة غير متفككة ويعبر عنه بالقيمة (Em) .

وباستعمال المعادلات الاتية يمكن الحصول على درجة التفكك ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{E_m - E_s}{E_m} \quad \dots\dots\dots(1-1)$$

ويمكن كتابة معادلة التفكك على النحو التالي



التركيز الابتدائي

التركيز التوازني

حيث تمثل C التركيز الكلي للمعقد معبراً عنه بالمول / لتر.

ويمكن كتابة ثابت عدم استقرارية المعقد كما يأتي :-

$$K_{inst} = \frac{(\alpha C) (n\alpha C)^n}{C(1-\alpha)} \quad \dots\dots\dots(1-2)$$

حيث n تمثل عدد مولات العضيدة وان ثابت الاستقرار يعطي بالعلاقة :

$$K_{st.} = \frac{1}{K_{inst.}}$$

## 13 - 1 هدف البحث

تتلخص الاهداف الاساسية لهذا البحث في المحاور الاتية

- 1- تحضير مركب ازو غير متجانس الحلقة يحتوي على مواقع تناسق متعددة يمكن استخدامها في تحضير معقدات مع الايونات الفلزية.
- 2- الافادة من صفة اللون السائدة في محاليل معقدات الايونات الفلزية مع هذا الكاشف واستخدامه في التقدير الطيفي لها.
- 3- تحديد الظروف الفضلى للمعقدات من حجم محلول الكاشف (تركيزه) ، الدالة الحامضية ، الزمن ، ودرجة الحرارة وتأثيرها على استقرارية المعقدات المدروسة.

- 4- تعيين نسبة الفلز/ الكاشف ، ثابت الاستقرارية ، وشحنة المعقدات.
- 5- دراسة التداخلات المحتملة للأيونات التي يتفاعل معها الكاشف والتي تتداخل مع الأيونات قيد الدراسة.
- 6- دراسة الصفات الفيزيوكيميائية للمعقدات الصلبة.
- 7- اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات مع الكاشف قيد الدراسة.
- 8- اجراء تطبيق للطريقة التحليلية المتبعة.

## الفصل الثاني

### الجزء العملي Experimental

#### 1-2 الأجهزة المستعملة

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

1- Cinter 5 GBC scientific Equement

2- Sp 8- 100, pye un :cam , Englad .

اذ استخدم الأول لمسح أطيف كل من محلول الكاشف والأيونات الفلزية ومعقداتها وكذلك في بناء منحنيات المعايير , اما الثاني فقد استعمل في عموم التجارب لقياس امتصاص المحاليل .

2 – جهاز قياس الدالة الحامضية

PH mcter , PW 9421 , Philips , England

3 – جهاز قياس درجة الأنصهار

Electro thermal Melting point , Gowllands , England .

4 - جهاز قياس التوصيلية

Digital conductivitymeter (Alpha – 800 , courtcloued ltd , in Dovr –

England ) .

5- ميزان حساس الكتروني ذو أربع مراتب عشرية

BP Bols , Sartorius , Germang .

6- فرن تجفيف بمدى حراري ( 0 – 300 ) م

Oven B5 Size two , Gallen Kamp , England .

7- حمام مائي

Water Bath 90 , Hambury , England .

8- مطياف الامتصاص الذري اللهب

Atowic Absorption Spectrophotometer – 5000 , perkin – Elmer , U.S.A.

9- مطياف الأشعة تحت الحمراء

Testscan shimadzu FTIR 8000 series .

**2 – 2 المواد الكيميائية المستعملة Chemical Material**

ان جميع المواد الكيميائية المستخدمة كانت بدرجة عالية من النقاوة وفيما يأتي جداول بالمواد الكيميائية وشركات تعبئتها ودرجة نقاوتها.

**أ – المواد المجهزة من شركة MERCK**

ت	المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي g/mol	النقاوة
1	Ammonim thiocyanate	NH <sub>4</sub> SCN	76.12	99.90%
2	Arsenic oxide	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	197.84	99.90%
3	Ascorbic acid	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	176.12	99.00%
4	Bromine	Br <sub>2</sub>	159.82	98.00%
5	Resorcinol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	110.11	98.00%
6	Cobalt nitrate hexahydrate	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	291.03	99.99%
7	Zinc chloride	Zncl <sub>2</sub>	136	99.90%

**ب – المواد المجهزة من شركة BDH**

ت	المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي g/mol	النقاوة
1	Acetone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58.08	99.90%
2	Amberlite Resin IR-120(Na)	-	-	Standaerd grade
3	Amberlite Resin IRA-400(Cl)	-	-	Standaerd grade
4	Carbon tetrachloride	CCl <sub>4</sub>	153.82	99.90%
5	Citric acid	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	192.12	99.50%
6	Dioxan	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.11	99.50%
7	Glacial acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	60.05	99.00%
8	Sodium nitrate	NaNO <sub>2</sub>	69.0	96.00%
9	P.nitro Aniline	NO <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .NH <sub>2</sub>	138.13	99.00%
10	Potassium chromate	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	194.20	97.00%

**ج - المواد المجهزة من شركة Fluka**

ت	المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي g/mol	النقاوة
---	--------	--------	---------------------------	---------

1	Sodium hydroxide	NaOH	40.0	97.00%
2	Tartaric acid	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	150.09	99.00%
3	Nickel chloride hexahydrate	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	237.71	98.00%
4	Silver nitrate	AgNO <sub>3</sub>	169.88	99.00%

#### د - المواد المجهزة من شركات أخرى

ت	المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي g/mol	النقاوة	الشركة
1	Glacial acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	60.05	Analar	GCC
2	Cadmium chloride Dehydrate	CdCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	290.01	Pure	R:edel-Dehaeug Seelze-Hannover
3	Chloroform	CH <sub>3</sub> Cl	119.38	99-	FERCK
4	Mercaric nitrate Dehydrate	HgNO <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	342.62	9904%	Hopkin Williams
5	Oxalic acid	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	120.07	99%	Flosons

#### 2- 3 تحضير المادة الأولية 2 - اميتو -6- نايتر وبنزوثيازول<sup>(153)</sup>

##### 2 - amino -6- nitro benzothiazole

يضاف مزيج يكون من (1.2) مليلتر من سائل البروم مذاب في (15) مللتر حامض الخليك الثلجي قطرة قطرة الى مزيج مكون من (3.450) غرام (0.025) مول من بارا نايتر و (3.8) غرام (0.05) مول من ثايوسيانات الامونيوم المذابان في (70) مليلتر من حامض الخليك الثلجي يبرد المزيج الى (10 °) م يحرك بشكل مستمر وبعد اكتمال مزيج البروم وحامض الخليك الثلجي يترك المزيج ليستقر لمدة 15 دقيقة ثم يخفف بالماء المقدر البارد وتدرجياً , بعد ذلك يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز والبارد تدريجياً الى المزيج المتفاعل لجعله قاعداً حيث يرسب مشتق التيازول الذي يكون عالقا بالماء بشكل مادة صلبة ذات لون أصفر فاتح, غسل الراسب بالماء المقطر عدة مرات واعيدت بلورته بواسطة الايثانول النقي للحصول على راسب نقي يترك ليحفظ بالهواء.

#### 2-4 تحضير الكاشف 4- (6- نايتر و-2- نيزوتيازوليل ازو) ريسورسينول<sup>(154)</sup>

##### 4-(6- nitro-2- benzothiozolyazo)resorcinol (6- nitro BTAR)

حضر هذا الكاشف لأول مرة سنة 2003 من قبل أزهار<sup>(155)</sup> ثم أعيد تحضيره في هذا البحث بتابع الطريقة الاتية ، اذ تم اذابة (1.950) غرام (0.010) مول من مشتق النيازول المحضر في الفقرة (2-3) في مزيج مكون من (5) مليلتر حامض الهيدروكلوريك المركز و(20) مليلتر من حامض الخليك الثلجي و(25) مليلتر ماء مقطر وبرد المزيج الى درجة (0) م , ثم أضيف محلول نترت الصوديوم المحضر من اذابة (0.69) غم (0.010) مول من نترت الصوديوم في (5) مليلتر مقطر قطرة قطرة الى المزيج مع التحريك مع ملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق الصفر المئوي بعد ذلك يترك المحلول لمدة (5) دقائق لأتمام عملية الديدرة , ثم يضاف محلول ملح الدايزونيوم هذا قطرة قطرة الى المحلول المكون من (1.100) غرام (0.010) مول من الرسورسينول (1.000) غرام هيدروكسيد الصوديوم المذابان في (50) مليلتر ماء مقطر والمعددون الصفر المئوي عندها لوحظ تلون المزيج باللون البرتقالي وبعد اتمام الاضافة بساعتين تضاف كمية من الماء المقطر ويجعل الوسط عند PH =6

ثم يترك المحلول لمدة (24) ساعة اذ يترسب الكاشف العضوي ذو اللون البرتقالي. رشح وغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم اعيدت بلورته بواسطة الايثانول وجفف فوق كلوريد الكالسيوم وتم التأكد من نقاوته بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC .

## 2- 5 تحضير المحاليل القياسية (156)

- أ - محلول أيون الخارصين (11) القياسي الخزين (100) جزء بالمليون  
حضر باذابة (0.0208) مليلتر ثم اكمل الحجم الى حد العلامة , ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر .
- ب - محلول أيون الكاديوم القياسي الخزين (100) جزء بالمليون  
حضر باذابة (0.0179) غرام من كلوريد الكاديوم المائي  $CdCl_2.H_2O$  بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة (100) مليلتر ثم اكمل الحجم الى حد العلامة ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر .
- ج - محلول أيون الزئبق القياسي الخزين (100) جزء بالمليون  
حضر باذابة (0.0135) غم من كلوريد الزئبق  $HgCl_2$  بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة (100) مليلتر ثم اكمل الحجم الى حد العلامة , ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر .
- د- تحضير محاليل الكاشف (4)-(6-نايترو-2-بنزوثيازول ازو) ريسورسينول  
1- محلول الكاشف (0.001) مولاري  
أذيب (0.0791) غرام من الكاشف الصلب النقي بمحلول الايتانول بحجم 250 مللتر في قنينة حجمية سعة (250) مللتر الكحول ورج المحلول .  
2- محلول الكاشف بتركز (10×1) مولاري  
نقل (25) مللتر من محلول الكاشف المحضر أعلاه الى قنينة مجممة سعة (250) مليلتر ثم أكمل الحجم لحد العلامة بواسطة كحول الايثانول .

## هـ تحضير الأحماض العضوية

ت	المادة	التركيز (مولاري)	الوزن (غرام)	حجم الاذابة بالماء المقطر
1	محلول حامض التارتريك	0.010	0.1500	100
2	محلول حامض الاوكزاليك	0.010	0.0910	100
3	محلول حامض الستريك	0.010	0.2100	100
4	محلول حامض الاسكوريك	0.010	0.1761	100
5	محلول حامض 5-سلفوسالسيك	0.010	0.2350	100
6	10،1-فينونثرولين	0.010	0.1800	100
7	محلول فلوريد الصوديوم	0.010	0.0420	100

## و- تحليل المحاليل المنظمة (157)

تم تحضير محاليل منظمة ذات pH مختلفة بمزج حجوم مختلفة من (0.10) مولاري حامض الستريك (المحضر من اذابة (1.9200) غرام في 100 مليلتر ماء مقطر) و(0.20) مولاري  $Na_2HPO_4$  (المحضر من اذابة (2.8300) غرام في 100 مليلتر ماء مقطر) بحيث يكون الحجم النهائي (20) مليلتر كما موضح في الجدول الاتي:

pH	X Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Y Citric acid
2.2	0.40	19.60
3	4.10	15.90
4	7.70	12.30
5	10.30	9.70
6	12.60	7.40
7	16.45	3.55
8	19.40	0.60

## 6-2 دراسات تمهيدية وأطياف الامتصاص

### أ- دراسة امتصاصية الكاشف :

أخذت محاليل الكاشف المحضرة وأجري عليها مسح طيفي في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية مقابل المذيب كمرجع بأستعمال مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ثنائي الشعاع وبأستعمال خلايا من الكوارتز ذات ممر ضوئي سعة (1) سم .

### ب- دراسة تأثير الدالة الحامضية على محلول الكاشف :

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر وأضيف في كل منها (3) مليلتر من الكاشف وأضيف الى هذه القناني ماليل منظمة ذات  $PH=2-8$  على التوالي وأخذ لها مسح طبقي في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية مقابل المذيب كمرجع بأستعمال مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ثنائي الشعاع .

## 7-2 دراسة طبقية للكاشف مع أيون الخارصين (II) والكاديوم (II) والزنابق (II).

أخذت ثلاث مجاميع من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر ووضع في الأولى (1) مليلتر في محلول (1000) جزء بالمليون خارصين II وفي الثانية (1) مليلتر من محلول (1000) جزء بالمليون زنابق II وأضيف لكل منها (3) مليلتر من محلول الكاشف بتركز (0.001) مولاري واكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة وبعدها تم إجراء مسح طبقي لهذه المحاليل في المنطقة (180-1100) نانوميتر مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها في خلية المرجع , كذلك تم إجراء مسح طبقي ضمن المدى نفسه في الأطوال الموجية لمحاليل الأيونات والكاشف على انفراد مقابل محاليل المرجع لكل منها ومن هذه الدراسة تم تعيين الطول الموجي للامتصاص الأعظم لكل معقد.

### 8-2 تحديد الظروف الفضلى للمعقدات

لقد تبين من الفقرة السابقة ان الامتصاص الأعظم هي (462.5 , 448.5 , 560) نانوميتر لكل من معقد الخارصين والكاديوم والزنابق مع الكاشف على التوالي وبعدها استكملت التجارب الاتية لتحديد الظروف الفضلى لكل معقد وكما يلي :-

### 1-8-2 حجم الكاشف المضاف

أ- أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر وأضيف الى كل منها (1) مليلتر من (2) جزء بالمليون من محلول أيون الخارصين II ثم أضيف اليها على التوالي حجوم مختلفة من محلول الكاشف بتركز (0.001) مولاري تراوحت من (0.5 الى 4) مليلتر ثم الحمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وسجل الامتصاص عند الطول الموجي لأمتصاص الأعظم (462.5) نانوميتر ولكل محلول مقابل محلول الكاشف كمرجع ولكل المحاليل المقاسة.

ب- أعيدت طريقة العمل نفسها المتبعة في الخطوة أ لتحديد حجم الكاشف اللازم لأتمام التفاعل مع أيون الكاديوم وسجل الامتصاص عند الطول الموجي (448.5) لمعقد الكاديوم وعند الطول الموجي (560) نانوميتر لمعقد الزنابق.

### 2-8-2 استقرارية المعقدات المتكونة مع الزمن

أخذت ثلاث قناني حجمية سعة (10) مليلتر ووضع في الأولى (1) مليلتر من تركيز (2) جزء بالمليون من محلول أيون الزنك وفي الثانية (1) مليلتر من تركيز (1) جزء بالمليون من محلول أيون الكاديوم وفي الثالثة (1) مليلتر من تركيز (3) جزء بالمليون من محلول أيون الزئبق , ثم أضيف إليها الحجم الفضلي وأكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر ثم قيس الامتصاصية لهذه المحاليل عن  $\lambda_{max}$  لكل معقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع وفترات زمنية تراوحت من خمس دقائق ال 24 ساعة.

### 3-8-2 تأثير درجة الحرارة

أخذت ثلاث قناني حجمية سعة (10) مليلتر ووضع في الأولى (1) مليلتر من تركيز (2) جزء بالمليون من محلول أيون الخارصين II وفي الثانية (1) مليلتر من تركيز (3) جزء بالمليون من محلول أيون الزئبق II ثم أضيف لكل من الحجم الفضلي من الكاشف واكمل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر بعدها وضعت في حمام مائي تراوحت فيه درجة الحرارة من (20-80)° لمدة عشر دقائق وقيس الامتصاص عند max لكل معقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع .

### 4-8-2 تأثير الدالة الحامضية

#### أ- دراسة تأثير الدالة الحامضية على معقد الخارصين

أخذت قنيتان حجميتان سعة (10) مليلتر ووضع في كل منها (1) مليلتر من تركيز (2) جزء بالمليون من محلول أيون الخارصين II ثم أضيف إليها 3 مليلتر من الكاشف بعدها اضيف الى القنينة الاولى حجوم مختلفة من محلول (0.1) مولاري حامض الهيدروكلوريك وفي القنينة الثانية اضيف حجوم مختلفة من محلول (0.1) مولاري هيدروكسيد الصوديوم وبهذا تم الحصول على مدى من الدالة الحامضية يتراوح ما بين (3-9.5) تقريباً واكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر بعدها قيس الامتصاص عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم للمعقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها لكل محلول في خلية المرجع .

#### ب- دراسة تأثير الدالة الحامضية على معقد الكاديوم والزنك

التجربة (أ) في أعلاه أعيدت نفسها مع معقد الكاديوم والزنك وباستخدام تركيز (1) و(4) جزء بالمليون على التوالي لكلا المعقدين وسجل الامتصاص عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم لكل معقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع.

## 9-2 بناء منحنيات المعايرة Coustruction of Calibration Curve

### 1-9-2 منحنى المعايرة لمعقد الخارصين

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر وأضيف إليها (1) مليلتر من تراكيز مختلفة تراوحت بين (0.1-6) جزء بالمليون من محلول أيون الخارصين II ثم أضيف إليها (3) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (0.001) مولاري مع اتباع الظروف الفضلى الأخرى المثبتة ثم اكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (462.5) نانوميتر .

### 2-9-2 منحنى المعايرة لمعقد الكاديوم

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر وأضيف إليها (1) مليلتر من تراكيز مختلفة تراوحت بين (0.1-10) جزء بالمليون من محلول أيون الكاديوم ثم أضيف إليها (3) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (0.001) مولاري مع اتباع الظروف الفضلى الأخرى المثبتة ثم اكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (448.5) نانوميتر.

### 3-9-2 منحنى المعايرة لمعقد الزئبق

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر وأضيف إليها (1) مليلتر من تراكيز مختلفة تتراوح بين (0.1-5) جزء بالمليون من محلول أيون الزئبق II ثم أضيف إليها (3) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (0.001) مولاري مع اتباع الظروف الفضلى المثبتة ثم اكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (560) نانوميتر .

## 10-2 دراسة طبيعة المعقدات الذائبة

خلال هذه الدراسة تم ايجاد نسبة الأيون الفلزي الى الكاشف للمعقدات المتكونة في المحلول وباستعمال طريقتي التغيرات المستمرة والنسبة المولية.

### 1-10-2 طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) (158)

#### Continuous Variations (Jobs) Method

أخذت ثلاث مجاميع من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر ووضعت حجوم مختلفة تراوحت ما بين (0.5 الى 4.5) ليلتر من تركيز  $(10^{-4} \times 1)$  مولاري من محلول ايون الخارصين II في المجموعة الاولى ومن محلول ايون الكادميوم II وبالتركيز نفسه في المجموعة الثانية ومن محلول ايون الزئبق II وبالتركيز نفسه في المجموعة الثالثة ثم أضيف اليها حجوم مختلفة تراوحت ما بين (0.5 الى 4.5) مليلتر من الكاشف بتركيز  $(10^{-4} \times 1)$  مولاري بحيث يصبح الحجم في جميع القناني متساوياً مع الاختلاف بنسب الاضافات مع اتباع الظروف الفضلى لكل معقد ثم أكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وسجل الامتصاص عند  $\lambda_{max}$  لكل معقد مقابل محاليل الكشاف المحضرة بالطريقة نفسها كمحلول مرجع .

### 2-10-2 طريقة النسب المولية (159) Mole Ratio Method

أخذت ثلاث مجاميع من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر ووضع في كل مجموعة (2.5) مليلتر من تركيز  $(10^{-4} \times 1)$  مولاري من محاليل أيونات الخارصين II والكادميوم II والزئبق II على التوالي , ثم أضيف اليها حجوم مختلفة من الكاشف ذي التركيز  $(10^{-4} \times 1)$  مولاري تراوحت ما بين (0.5-7) مليلتر ثم أتبع الظروف الفضلى المثبتة لكل معقد واكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وقيس الامتصاص لكل مجموعة عند  $\lambda_{max}$  لكل معقد.

### 11-2 تعيين شحنة المعقد (160)

#### أ – معقد الخارصين :

تم تعيين شحنة المعقد بطريقة كروماتغرافيا التبادل الأيوني باستعمال مبادل سالب نوع (Cl) Amberlite Resin IR-400 وآخر موجب نوع Amberlite Resin IR-120 (Na) إذ اجريت عملية الانتقال للمبادل بوضعه في الماء المقطر لمدة 24 ساعة مع اتباع بقية العوامل الأخرى لتحضير المبادل , ثم أخذت سماتان قطر الواحدة منها (2) سم ووضع أسفلها صوف زجاجي بعدها تملأ السمامة بالمبادل وبارتفاع (3) سم مع الأخذ بنظر الاعتبار عدم ترك مسافات بين حبيبات المبادل وان يغطي السطح العلوي للمبادل بالماء المقطر اللاأيوني بمسافة (2) سم بعدها أخذت قنينتان حجميتان سعة (25) مليلتر ووضع في كل منها (2.5) مليلتر من محلول ايون الخارصين بتركيز (10) جزء بالمليون ثم أضيف لها (7.5) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (0.001) مولاري وبعدها اكمل الحجم بالماء المقطر اللاأيوني لغاية العلامة ثم سكبت احدهما في العمود الذي يحتوي مبادلاً أيونياً سالباً والاخرى في السمامة التي تحتوي مبادلاً أيونياً موجباً وعلى أربع دفعات ثلاث دفعات (5) مليلتر والأخيرة (10) مليلتر ثم قيس الامتصاص عند 462.5 ناتوميتر لمعقد الخارصين.

#### ب- معقد الكادميوم والزئبق

أعيدت طريقة العمل نفسها في أعلاه لكل من معقدي الكادميوم والزئبق وقيس الامتصاص عند الطول الموجي 448.5 و560 ناتوميتر على التوالي .

### 12-2 الدقة Precision

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

### 13-2 الضبط Accuracy

عين ضبط الطريقة المتبعة لتقدير هذه الأيونات الفلزية مع الكاشف المحضر بتطبيق الظروف الفضلى لمنحنيات المعايرة التي تم الحصول عليها من التجارب السابقة فقط تم احتساب الخط النسبي المئوي ( $E_{re}$ %) من العلاقة

$$E_{re} \% = \frac{d}{M} \times 100 \quad \text{----- (2-1)}$$

اذ ان :

$d$  = الفرق بين القراءة التحليلية والحقيقية  
 $M$  = القيمة الحقيقية

كذلك تم احتساب النسبة المئوية للاستيعادية  $Re\%$  من العلاقة

$$Re\% = 100 \pm E_{re} \% \quad \text{----- (2-2)}$$

## 14-2 الحجب Masking (162,161)

### 1-14-2 حجب الأيونات التي يمكن أن تتداخل مع أيون الخارصين II.

1- أخذت قنينة حجمية سعة (10) مليلتر ووضع فيها (1) مليلتر من تركيز (3) جزء بالمليون من محلول أيون الخارصين وأضيف إليها (3) مليلتر من محول الكاشف بتركيز (0.001) مولاري واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد الزنك وأكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (462.5) نانوميتر مقابل محلول الكاشف في خلية المرجع .

2- أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر وأضيف لكل منها (1) مليلتر من محلول أيون الخارصين بتركيز (3) جزء بالمليون تبعها اضافة (1) مليلتر من محاليل الأيونات المتداخلة كلاً على انفراد ثم أضيف (3) مليلتر من محلول الكاشف (0.001) مولاري ورفعت قيمة الدالة الحامضية الى (7) واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد الخارصين وأكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (462.5) نانوميتر مقابل محلول المرجع , والغرض من هذه الدراسة لمعرفة تأثير الأيون المتداخل على امتصاصية معقد الخارصين.

3- أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر ووضع فيها (1) مليلتر من تركيز (3) جزء بالمليون من محلول أيون الخارصين ثم أضيف (2) مليلتر من (0.01) مولاري من عوامل الحجب المختلفة عند  $pH=7$  والعوامل هي حامض التاتاريك , حامض الأوكزاليك , حامض الستريك , حامض الاسكوربيك , حامض 5-سلفوساليليك وفلوريد الصوديوم كلاً على انفراد بعدها تم اضافة (3) مليلتر من محلول الكاشف (0.001) مولاري ثم تنظم الدالة الحامضية الى (7) واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد الخارصين وأكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند (462.5) نانوميتر مقابل محلول المرجع اذ ان الغرض من هذه الدراسة هو تحديد مدى تأثير عوامل الحجب على امتصاصية المعقد قيد الدراسة.

4- تم تكوين مزيجين مزيج رقم (1) يتكون من (0.01) مولاري عند  $pH=7$  من كل من حامض الستريك , فلوريد الصوديوم و 1,10- فينونثرولين , اما المزيج رقم (2) فيتكون من (0.01) مولاري عند  $pH=7$  من كل من حامض الثارتريك وحامض الأوكزاليك , ثم أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر وضع فيها (1) مليلتر من تركيز (3) جزء بالمليون من محلول أيون الخارصين ثم أضيف إليها حجوم مختلفة من أحد المزيجين مع تثبيت حجم المزيج الآخر , كما مبين في الجدول رقم (3-4) .

## 2-14-2 حجب الأيونات التي تتداخل مع أيون الكاديوم II

- أ- تعاد طريقة العمل نفسها المتبعة في النقاط (1, 2, 3) من الفقرة السابقة (2-14-1) ولكن بتغيير تركيز الأيون الفلزي وجعله (5) جزء بالمليون من محول أيون الكادميوم وتثبيت الدالة الحامضية عند  $6.5 = \text{pH}$  والقياس عند  $\text{max}$  لمعقد الكادميوم .
- ب- تم تكوين مزيجين المزيج رقم (1) يتكون من (0.01) مولاري عند  $6.5 = \text{pH}$  من كل من حامض الأوكزاليك وحامض الستريك , أما المزيج رقم (2) فيتكون من (0.01) مولاري عند  $(6.5 = \text{pH})$  من حامض التارنريك وحامض الاسكوريك , ثم أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر ووضع في كل منها (1) مليلتر من تركيز (5) جزء بالمليون من محول أيون الكادميوم ثم أضيف إليها حجوم مختلفة من أحد المزيجين مع تثبيت حجم المزيج الآخر , كما مبين في الجدول رقم (3-8) .

### 3-14-2 حجب الأيونات التي تتداخل مع أيون الزئبق II

- أ- تعاد طريقة العمل نفسها المتبعة في النقاط (1, 2, 3) في الفقرة (2-14-1) ولكن بتغيير تركيز الأيون الفلزي وجعله (3) جزء بالمليون من محلول أيون الزئبق II وتثبيت الدالة الحامضية عند  $8 = \text{pH}$  وقياس الامتصاص عند  $\lambda_{\text{max}}$  لمعقد الزئبق .
- ب- تم تكوين مزيجين , المزيج رقم (1) يتكون من (0.01) مولاري عند  $8 = \text{pH}$  من كل من حامض الستريك وحامض النارتريك , أما المزيج رقم (2) فيتكون من (0.01) مولاري عند  $(8 = \text{pH})$  من حامض الأوكزاليك و10.1 فينوانترولويت , ثم أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر ووضع فيها (1) مليلتر من تركيز (3) جزء بالمليون من محلول أيون الزئبق ثم أضيف إليها حجوم مختلفة من أحد المزيجين مع تثبيت حجم المزيج الآخر , كما مبين في الجدول رقم (3-12) .

### 2-15 ترسيب المعقدات

#### 1-15-2 ترسيب معقد الخارصين

تم تحضير معقد الخارصين بنسبة 1:2 من اضافة (0.317) غرام من الكاشف المذاب في الايثانول بصورة تدريجية مع التحريك الى (0.068) غرام من كلوريد الخارصين المذاب في الماء المقطر حيث لوحظ تكون راسب بني محمر عند ترك المحلول ليستقر الى اليوم التالي . رشح المحلول وغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم بالاستيون وترك ليحجف .

#### 2-15-2 ترسيب معقد الكادميوم

تم تحضير معقد الكادميوم بنسبة 1:2 من اضافة (0.314) غرام من الكاشف المذاب في الايثانول بصورة تدريجية مع التحريك الى (0.1005) غرام من كلوريد الكادميوم المائي المذاب في الماء المقطر حيث لوحظ تكون راسب قهوائي عند ترك المحلول ليستقر الى اليوم التالي . رشح المحلول وغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم بالاستيون وترك ليحجف .

#### 3-15-2 ترسيب معقد الزئبق

تم تحضير معقد الزئبق بنسبة 1:2 من اضافة (0.317) غرام من الكاشف المذاب في الايثانول بصورة تدريجية مع التحريك الى (0.136) غرام من كلوريد الزئبق المذاب في الماء المقطر حيث لوحظ تكون راسب قهوائي غامق عند ترك المحلول ليستقر الى اليوم التالي . رشح المحلول وغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم بالاستيون وترك ليحجف .

### 2-16 دراسة ذوبانية الرواسب

بعد أن نقيت رواسب المعقدات الثلاثة باستعمال كحول الايثانول المطلق , تم اجراء دراسة لمعرفة ذوبانية هذه الرواسب في بعض المذيبات القطبية وغير القطبية الايثانول , الاستيون , الايثر , الدايبوكسان , الكلوروفول , البنزين , كلوريد الكاربون والماء المقطر , وذلك بأخذ كمية صغيرة ثابتة من

الرواسب في بيكر سعة (25) مليلتر واطافة (5) مليلتر من المذيب المستعمل في كل مرة وتسجيل الملاحظات من الاذابة أو عدمها .

## 17-2 قياس التوصيلية المولارية لرواسب المعقدات

حُضِرَ محلول لكل معقد صلب بتركيز (0.001) مولاري في مذبيبي الاستيون والايثانول اذ أخذ بيكر سعة (25) مليلتر ووضع فيه (0.069) غرام من راسب معقد الخارصين وأذيب باضافة (10) مليلتر من الاستيون , بعدها قيست توصيلية المحلول بجهاز التوصيلية , وأعيدت طريقة العمل نفسها بالنسبة لراسب الكادميوم والزنابق ولكن بأخذ (0.074) و(0.083) غرام من راسبي المعقدين على التوالي.

## 18-2 أطياف الـ FT-IR للكاشف المحضر ولرواسب المعقدات

سجلت أطياف الـ FT-IR للكاشف (6-NO<sub>2</sub> BTIR) ولرواسب المعقدات باستعمال جهاز قياس أطياف الـ FT-IR وبواسطة قرص بروميد البوتاسيوم ((1-3), (21-3), (22-3), (23-3)).

## 19-2 التطبيقات

أجري تطبيق للطريقة التحليلية المتبعة في البحث بأخذ عينة من راسب طين شط الحلة لتقدير أيونين كالخارصين والكادميوم فيه باتباع طريقة العمل الآتية(163) :-  
جففت عينة الراسب بدرجة حرارة (105)م° لمدة 48 ساعة بعد ازالة الأجزاء الصلبة منها , ومن ثم طحنت بهاون خزفي بعدها أخذ (1.00) غرام من العينة الجافة في بيكر سعة (100) مليلتر وأضيف اليه (20) مليلتر من حامض النتريك المركز وسخن المزيج الى ان يذوب جزء كبير من الراسب ثم ترك البيكر ليبرد وأضيف بعدها قليلاً من الماء المقطر اللاأيوني ومن ثم رشح المحلول بواسطة ورق ترشيح نوع (Whtaman-1) وبعدها أكمل المحلول الراشح الى (50) مليلتر وبذلك يكون جاهزاً للتحليل بعد ذلك قسم المحلول الى ثلاثة أقسام.

### 1-19-2 تقدير أيون الخارصين

أخذت قنينة حجمية سعة (10) مليلتر ووضع فيها (1) مليلتر من الراشح (القسم الأول) أضيف له (3) مليلتر من الكاشف بتركيز (0.001) مولاري فضلاً عن الحجم الفضلي من المزيجين رقم (1) و(2) من عوامل الحجم (1-14-2) ثم اكمل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر مع ضبط الدالة الحامضية عند PH=7 وقيس الامتصاص عند الطول الموجي للأمتصاص الأعظم لمعقد الخارصين مقابل محلول المرجع.

### 2-19-2 تقدير أيون الكادميوم

يعاد العمل نفسه في الفقرة (1-19-2) ولكن باضافة الحجم الفضلي من المزيجين (1) و(2) من عوامل الحجب (2-14-2) وضبط الدالة الحامضية عند PH=6.5 وقياس الامتصاص لمعقد الكادميوم عند الطول الموجي للأمتصاص الأعظم لمعقد الكادميوم (القسم الثاني من المحلول).

### 3-19-2 تقدير أيون الخارصين والكادميوم بواسطة مطيافية الأمتصاص الذري اللهب

أخذ القسم الثالث من محلول الراشح المحضر في الفقرة (19-2) أعلاه وتم تقدير أيوني الخارصين والكادميوم باستعمال جهاز الامتصاص الذري اللهب نوع Perkin-Elmer ذي لهب .

## الفصل الثالث

### النتائج والمناقشة Results and Discussion

3 – 1 تحضير الكاشف 4-6) نايترو-2-بنزوثيازوليل (زو)- ريزورسينول

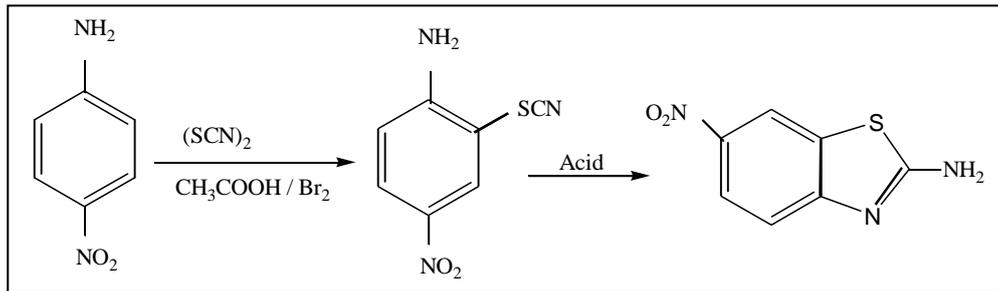
#### 4-(6-Nitro-2-benzothiazolyl azo) resorcinol (6-NO<sub>2</sub> BTAR).

#### 3-1-1 تحضير المركب الاول 2-امينو-6-نايترو- بنزوثيرازول

#### 2-Amino-6- Nitro-benzothiazole

تتضمن الخطوة الاولى من التحضير ادخال مجموعة (-SCN) بطريقة الثايوسيانوجين في الموقع اورثو على الامين الاروماتي المعوض بمجموعة النايترو في الموقع بارا في وسط حامضي ذلك باستعمال سائل البروم المذاب في حامض الخليك الثلجي، ثم تتبع بالخطوة الثانية التي تتضمن تفاعل ثانوي بين مجموعة الامين ومجموعة الثاوسيانات اذ يتم الغلق الحلقي في وسط حامضي مبرد لتكون مشتق الثيازول، بعد ذلك تم الترسيب في محيط قاعدي. ويتم التفاعل بالمعادلة الآتية:

اذ كانت درجة انصهار هذا المشتق مساويه الى 247 – 249 م° وهي مختلفة عن درجة انصهار

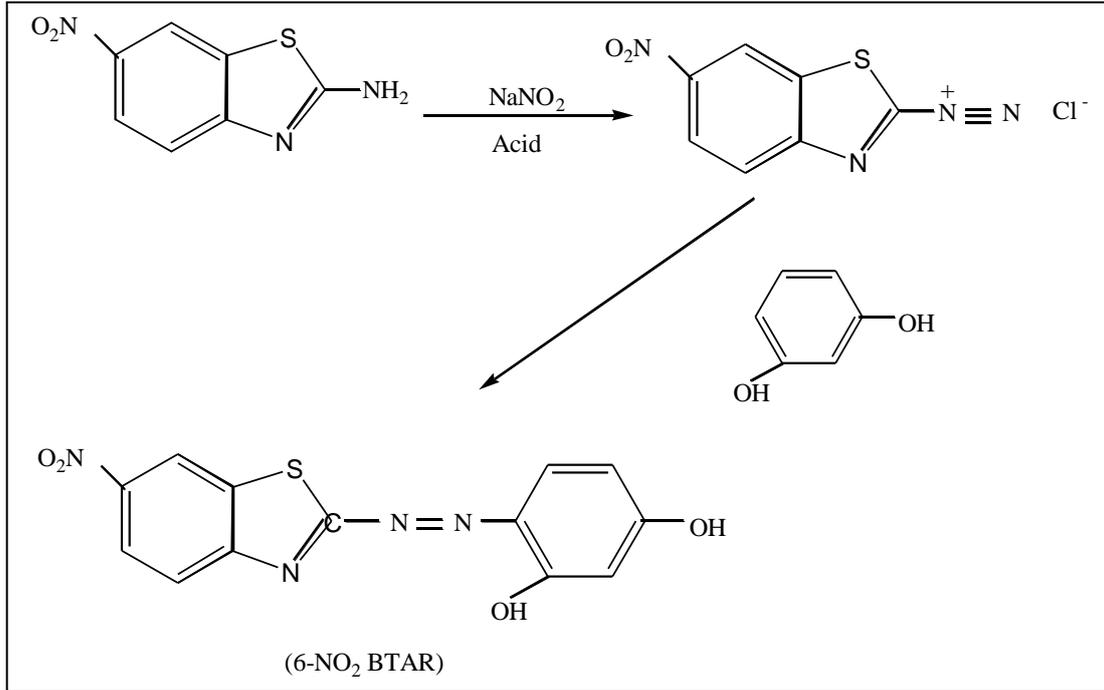


النايتروانلين.

#### 3-1-2 تحضير الكاشف [ 4 – 6 – نايترو – 2- بنزوثيرازول ازو) – ريزورسينول]

#### 4 – (6 – Nitro-2- benzothiazolyl azo)– resorcinol

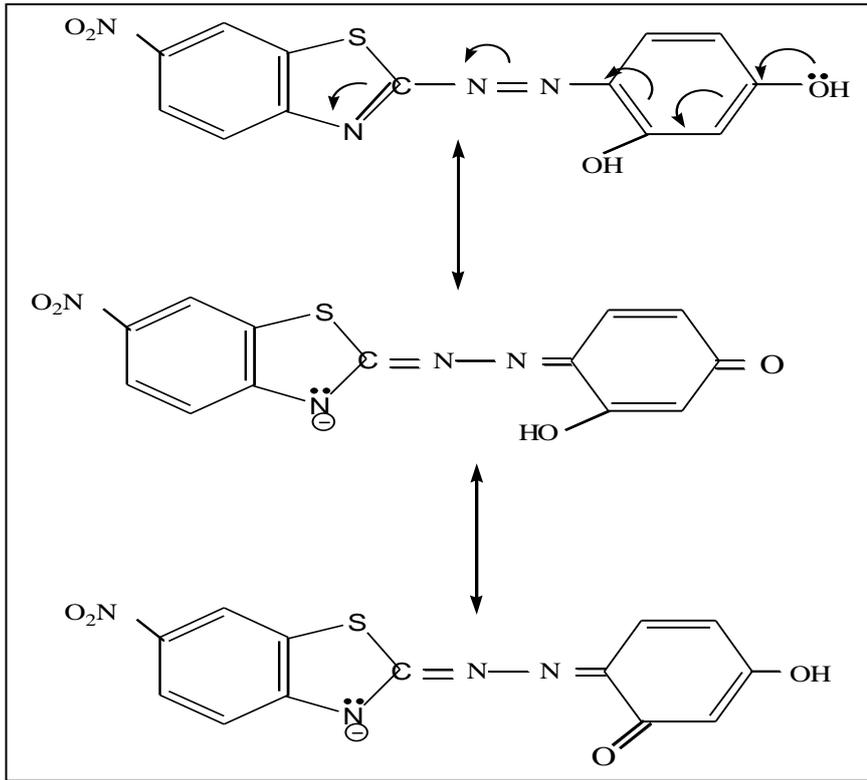
حضر الكاشف اعلاه عن طريق ديدزة مشتق الثيازول، وذلك باضافة محلول نترت الصوديوم الى المشتق اعلاه المذاب في حامض الهيدروكلوريك المركز وتبريد المحلول الناتج الى درجة 5 م° ومن ثم اضافة هذا المحلول الى محلول الريزوسينول الكحولي مع مراعاة التبريد لانجاح عملية الازدواج ويعادل المحلول الناتج للحصول على المركب العضوي (6-NO<sub>2</sub>-BTAR) ويمكن توضيح التفاعل كالاتي :



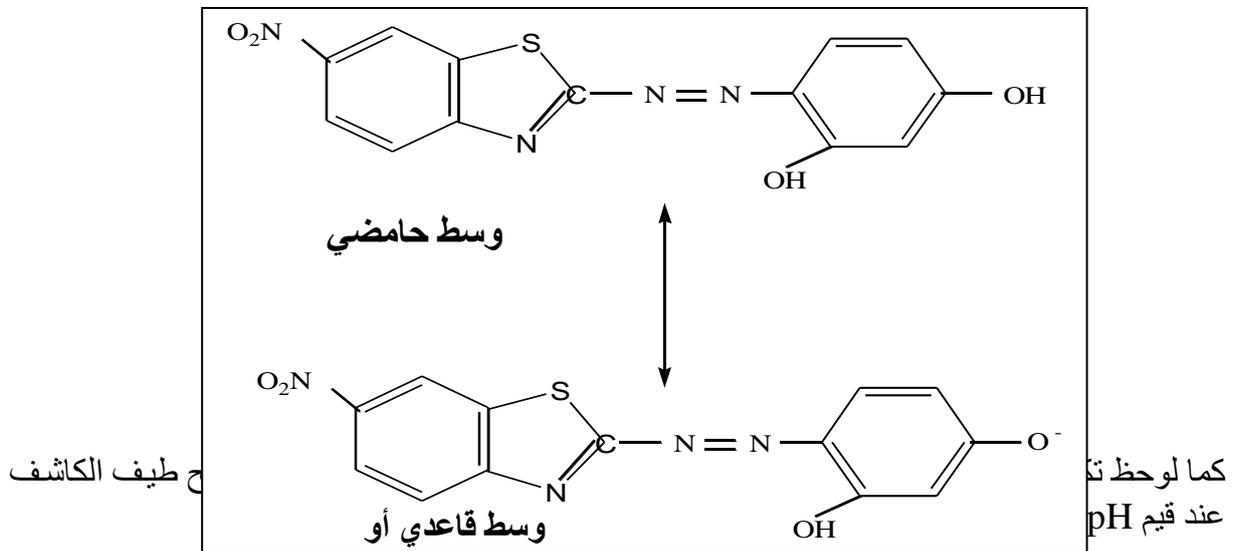
إذ كانت درجة انصهار هذا الكاشف مساوية الى 207 – 209 م° ويبين الشكل (3 – 1) طيف الأشعة تحت الحمراء لهذا الكاشف والذي تم مناقشته في الفقرة (3 - 7).

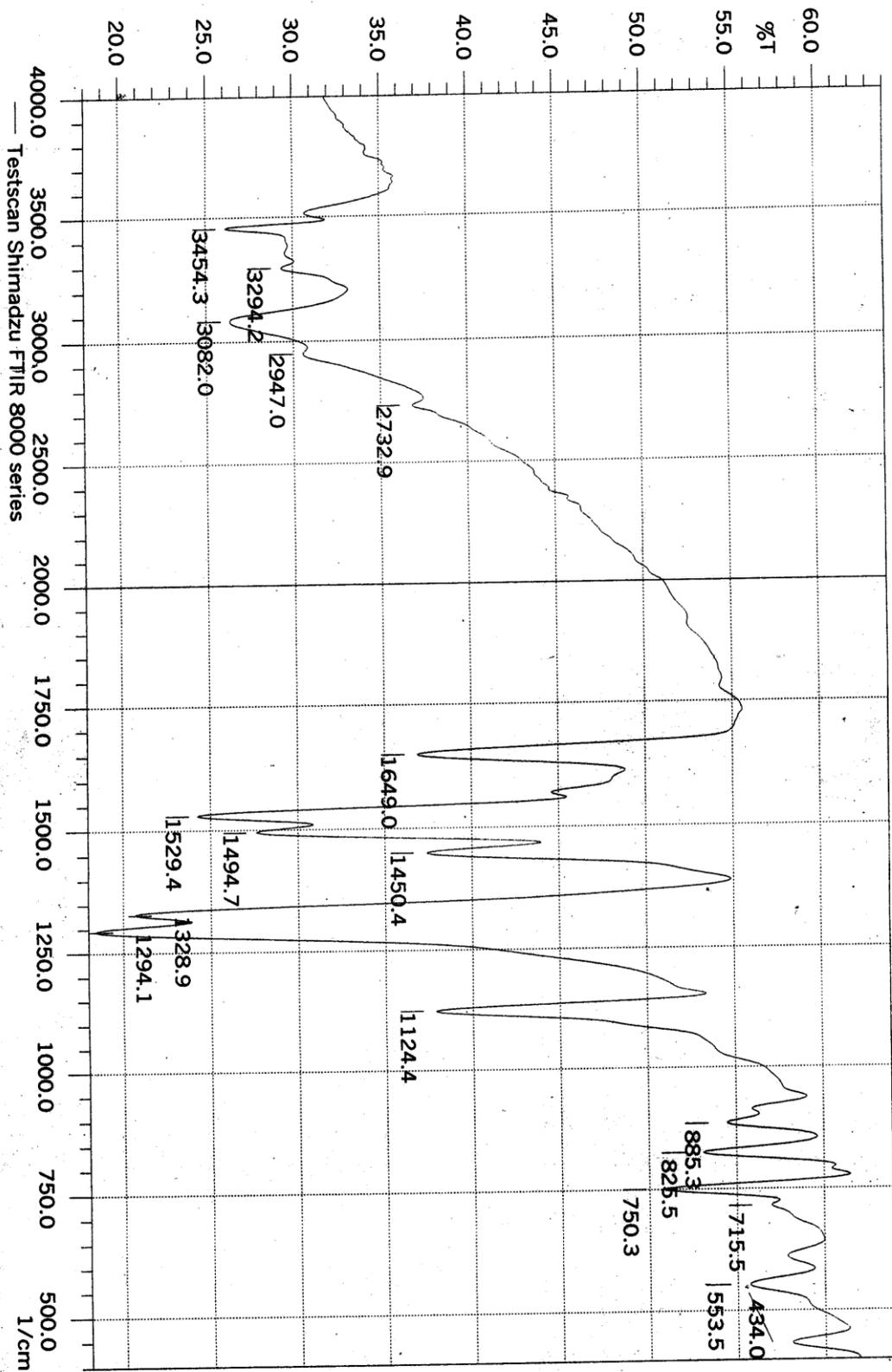
### 3 – 2 طيف امتصاص الكاشف وتأثير الدالة الحامضية على محاليله

اجريت دراسة طيفية للكاشف (6 – NO<sub>2</sub> – BTAR) في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية من الطيف لأول مرة من قبل Ghal<sup>(155)</sup> في مذيب الايثانول المطلق والكلوروفورم، واعيدت دراسة هذا الكاشف بمذيب الايثانول المطلق فوجد أن هذا الكاشف يعطي حزمة امتصاص شديدة جدا عند الطول الموجي (414) نم شكل (2-3). وهي تمثل الانتقالات الالكترونية  $\pi - \pi^*$  العائدة للحلقة المقترنة من خلال مجموعة الازو الجسرية (-N = N-) الخاصة بانتقال الشحنة (charge Transfer) والمعروف عن هذه الانتقالات تحدث بصورة رئيسية من حلقة البنزين الى الحلقات غير المتجانسة<sup>(164)</sup> وقد تحدث من خلال حلقة البنزين في الريزوسينول الى حلقة الثيازول عبر مجموعة الازو وكما موضح في ادناه :

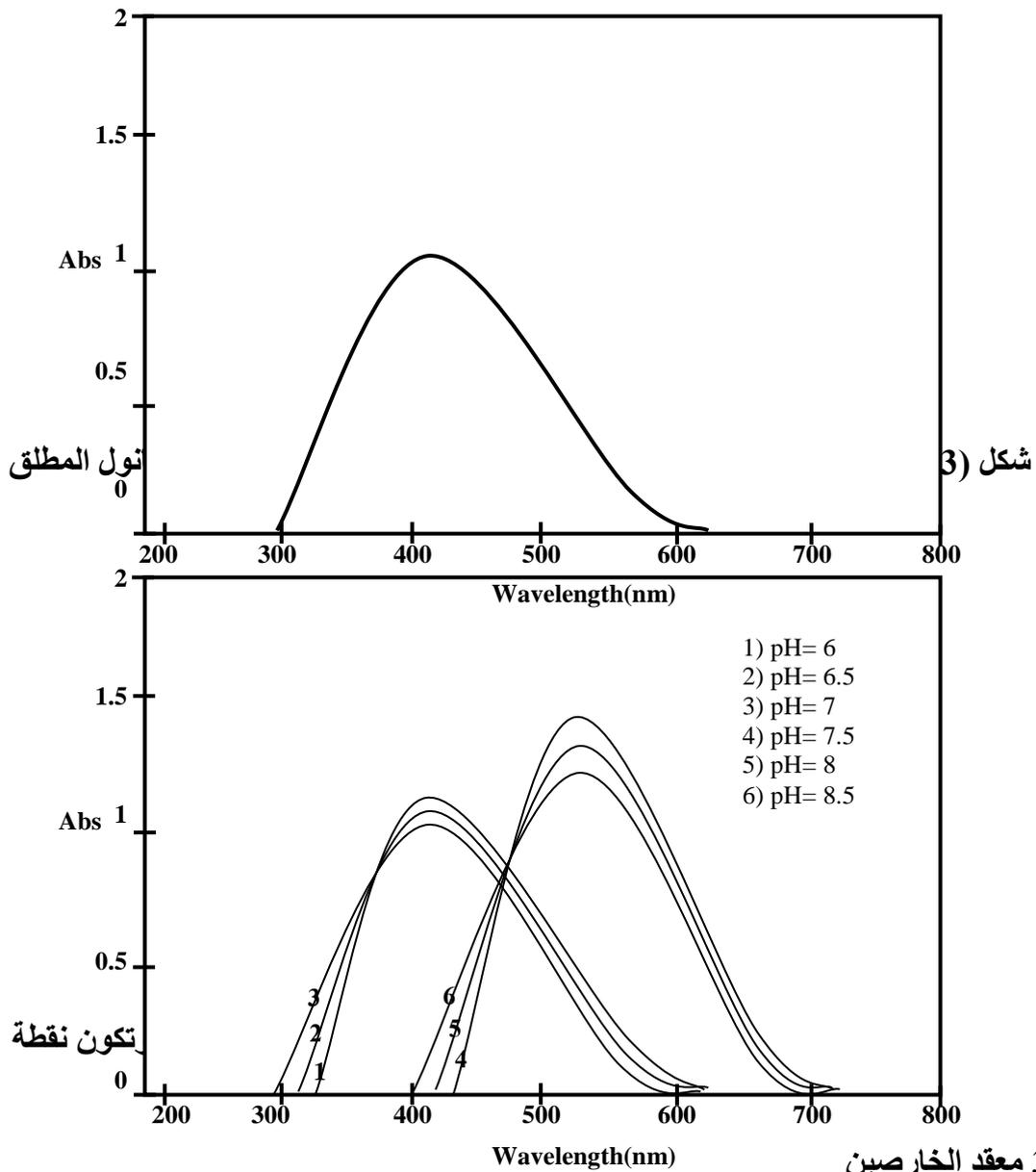


وقد لوحظ عدم تأثر هذه القمم عند تغير الدالة الحامضية للمحلول من (2 – 7.5) وان زيادة قيمة الدالة الحامضية 8.0 فاكتر فانه يؤدي الى حدوث ازاحة حمراء الى طول موجي اعلى.



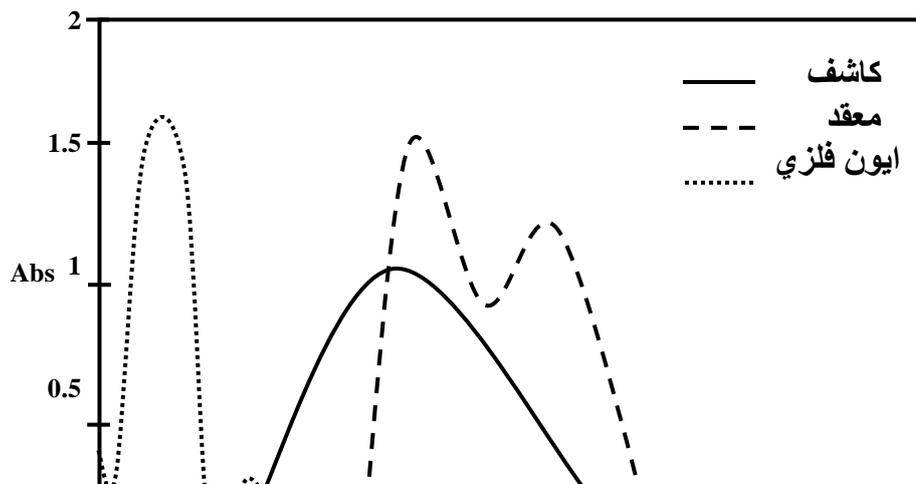


الشكل (1-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للكثيف (6-NO<sub>2</sub>-TAR)



### 3-3-1 طيف الامتصاص

يبين الشكل (3-4) اطياف الامتصاص لكل من معقد الخارصين مع الكاشف ومحلول الكاشف ومحلول الايون الفلزي. اذ اظهر محلول المعقد قيمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (462.5) وعند  $pH = 6$  وهي قيمة مغايرة لقيم امتصاص محلولي الكاشف والايون الفلزي مما يدل على تكون المعقد.



شكل (3 - 4) اطياف الامتصاص لكل من معقد الخارصين ومحلولي الكاشف والايون الفلزي

### 2-3-3 تحديد الظروف الفضلى للمعقد Optimum Condition

أ- حجم الكاشف :

يبين الجدول (1-3) تغير قيم امتصاصية محلول معقد الخارصين مع حجوم مختلفة تراوحت ما بين (0.5 - 4.0) مليلتر من الكاشف ( $10 \times 10^{-3}$ ) مولاري. اذ يتضح من الجدول ان الحجم الافضل هو (3) مليلتر لاكمال التفاعل مع (1) مليلتر من محلول ايون الخارصين بتركيز (2) جزء بالمليون عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (462.5) نم .

الجدول (1-3) يبين حجم الكاشف الافضل لاستكمال التفاعل بين الخارصين والكادميوم والزنبق مع الكاشف (BTAR - NO<sub>2</sub> - 6)

حجم الكاشف ( $10 \times 10^{-3}$ ) مولاري بالمليلتر	قيمة الامتصاص الى (1) مليلتر من		
	(2) ppm ZnCl <sub>2</sub> at 462.5 nm	(1) ppm CdCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O at 448 nm	(3) ppm HgCl <sub>2</sub> at 560 nm
0.5	0.002	0.043	0.024
1.0	0.009	0.091	0.051
1.5	0.026	0.099	0.069
2.0	0.030	0.102	0.088
2.5	0.033	0.104	0.098
3.0	0.036	0.105	0.106
3.5	0.036	0.105	0.106
4.0	0.035	0.105	0.105

تبين من الجدول (1-3) تغير قيمة امتصاص محلول معقد الخارصين الثنائي والكادميوم الثنائي والزنبق الثنائي بتركيز (2 ، 1 ، 3) جزء بالمليون على التوالي واضيفت حجوم مختلفة من الكاشف لكل محلول تتراوح ما بين (0.5-4) مليلتر من محلول الكاشف وبتركيز (0.001) مولاري. وجد ان الحجم الافضل من الكاشف هو (3) مليلتر كافية لاكمال التفاعل مع (1) مليلتر من محلول ايون الخارصين والكادميوم والزنبق.

ب- تأثير الفترة الزمنية

يبين الشكل (3-5) تغير امتصاصية محلول معقد الخارصين بزيادة الفترة الزمنية، حيث لوحظ من الشكل بقاء قيمة امتصاصية المعقد ثابتة تقريباً الى فترة زمنية تصل الى (24) ساعة مما يدل على ان

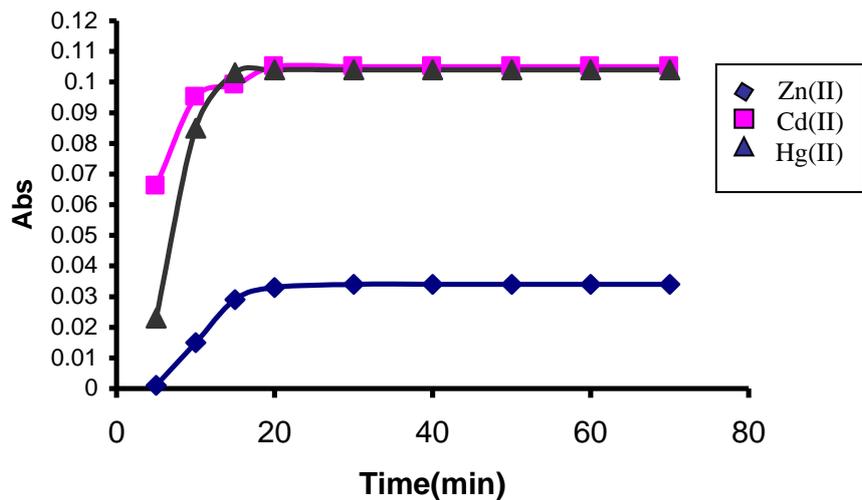
المعقد ذو ثبوتية عالية، وثبتت فترة (15 – 20) دقيقة باعتبارها وقتاً ملائماً لاكمال التفاعل بين ايون الخارصين والكاشف.

### ج- تأثير درجة الحرارة

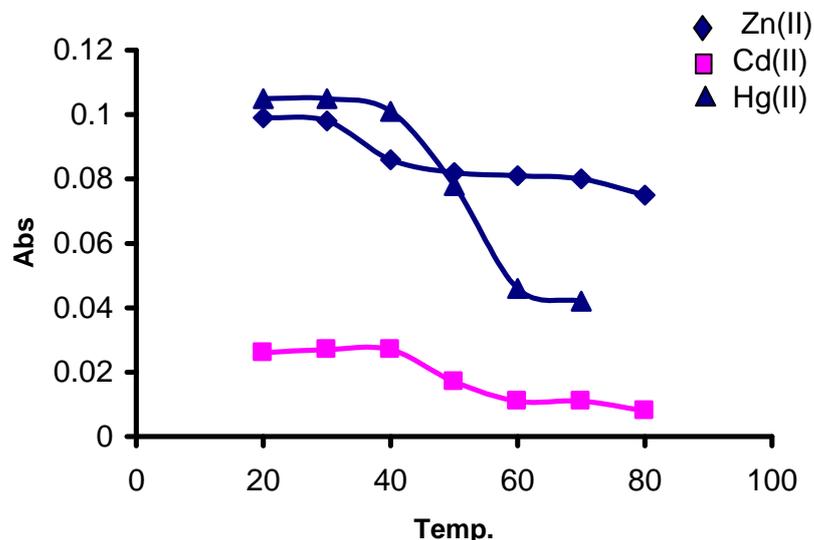
يبين الشكل (3-6) تأثير درجة الحرارة على امتصاصية محلول معقد الخارصين، اذ يلحظ من الشكل أن لدرجة الحرارة تأثيراً على استقرارية المعقد وعدت درجة الحرارة ما بين (20 – 30) م° هي الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على افضل امتصاص، بعدها تقل امتصاصية المعقد التي يمكن ان تعزى الى تبخر المعقد او تفككه في درجات حرارة اعلى من (50) م°.

### د- تأثير الدالة الحامضية

يبين الشكل (3-7) تغير امتصاصية محلول معقد الخارصين بتغير pH المحلول. اذ يتضح انه بالامكان تقدير ايون الخارصين بهذا الكاشف في مدى من pH يتراوح بين (5.5 – 8) اذ يلاحظ من الشكل انه عندما يكون المحلول ذو  $pH > 5$  تقل امتصاصية المعقد وهذا يمكن ان يعزى الى تكون ايون الازوليوم الموجب والذي يقلل من امكانية تفاعل الكاشف مع الايون الفلزي، اما اذا كان المحلول  $pH < 8$  فان امتصاصية المعقد تقل وهذا يمكن ان يعزى الى احتمالية حدوث تفاعل تنافسي للايون الفلزي مع ايون الهيدروكسيل مما هو عليه مع الكاشف العضوي.

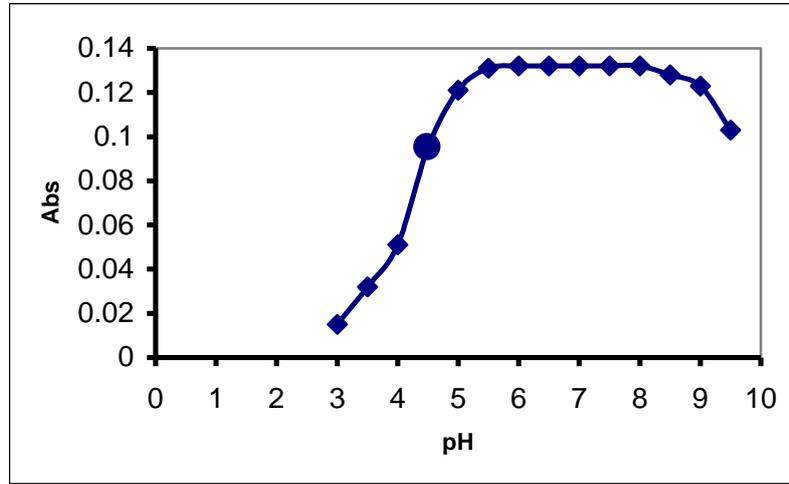


الشكل (3-5) يوضح ثبوتية المعقدات المتكونة مع الفترة الزمنية



الشكل (6-3) يوضح ثبوتية المعقدات المتكونة مع درجة الحرارة

الشكل (7-3) تأثير الدالة الحامضية على معقد الخارصين



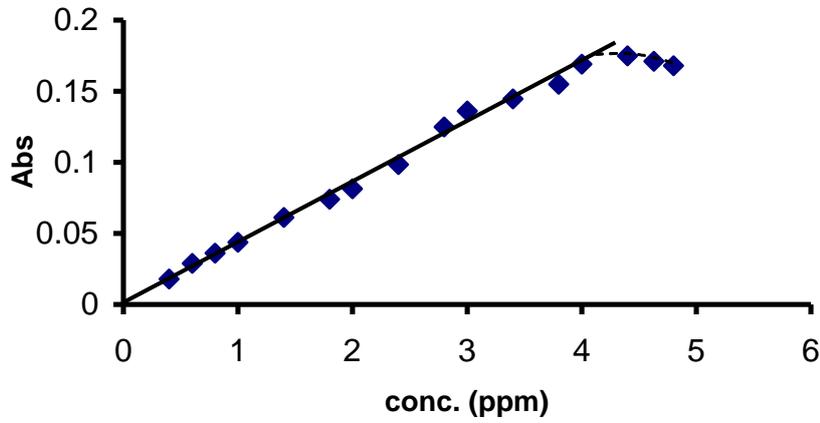
### 3-3-3 منحنى المعايرة

يبين الشكل (8-3) منحنى المعايرة للخارصين باستخدام الكاشف (6 - NO<sub>2</sub> - BTAR) ويظهر مطاوعة لقانون بير في مدى (3 - 0.2) جزء بالمليون من محلول ايون الخارصين عند الطول الموجي (462.5) نم وبمعامل ارتباط  $r = 0.9984$  وبحد كشف (0.2) جزء بالمليون. اذ كانت قيمة معامل الامتصاص المولاري ( $\epsilon$ ) تساوي (5846.74) لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> كما حسبت حساسية ساندل Sandell's Sensitivity S من خلال حساب معامل الامتصاص النوعي (a) من العلاقة الآتية :

$$a = \frac{E}{At.wt \times 100} \quad \dots\dots(3-1)$$

$$S = \frac{10^3}{a} \quad \dots\dots(3-2)$$

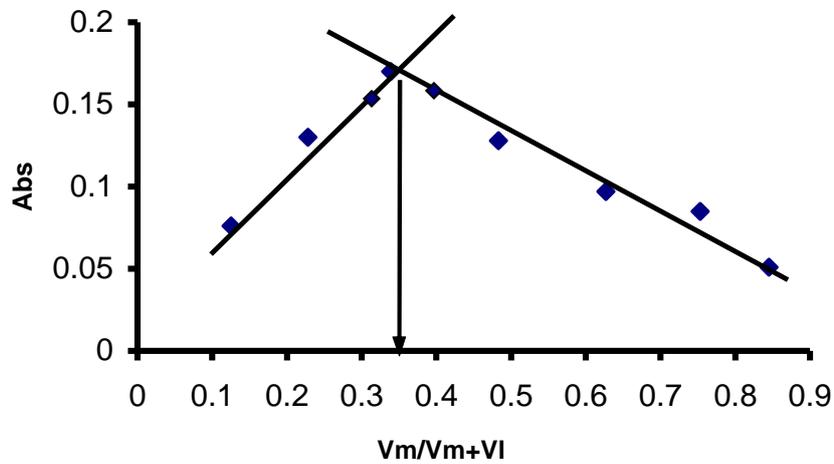
وكانت تساوي (0.0011) مايكروغرام . سم<sup>-2</sup> من خلال هذه النتائج يتبين ان الطريقة حساسة للخارصين ، زيادة على امكانية استعمالها في تعيين التراكيز الواطنة من الخارصين.



الشكل (8-3) منحنى المعايرة للخارصين

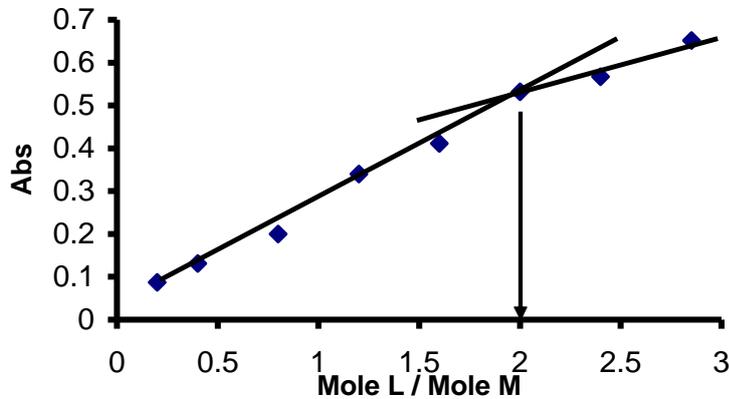
### 4-3-3 طبيعة المعقد

يبين الشكلين (3-9) و (3-10) طريقتي التغيرات المستمرة والنسبة المولية لمعقد الخارصين مع الكاشف، إذ يستنتج من هذين الشكلين أن نسبة الخارصين إلى الكاشف هي (1:2) عند  $(6 = \text{pH})$ .



الشكل (3-9) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد الخارصين عند  $\text{pH} = 6$

الشكل (3 - 10) طريقة النسبة المولية لمعقد الخارصين عند  $\text{pH} = 6$



### 3-3-5 حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقد

تم حساب درجة التفكك وثابت سرعة الاستقرار لمعقد الخارصين بموجب المعادلات (1-1) و (1-2) و (1-3)، اذ تبين بعد تطبيقها ان درجة التفكك تساوي (0.132) وقيمة ثابت الاستقرار (K- $\text{sta.} = 10 \times 10^8$  لتر. مول<sup>-2</sup>) مما يدل على ان المعقد عالي الاستقرار ويمكن دراسته بسهولة.

### 3-3-6 تعيين شحنة المعقد

لتعيين شحنة المعقد المتكون من تفاعل الكاشف ( $\text{BTAR} - \text{NO}_2 - 6$ ) مع ايون الخارصين يمرر محلول المعقد الذائب على المبادل الايوني الموجب مرة، والمبادل الايوني السالب مرة أخرى، اذ يتبين من الجدول (3-2) ان الامتصاصية للمعقد تبقى ثابتة بعد امرار محلول المعقد في كلا المبادلين الموجب والسالب، أي ان المعقد لا يحتجز وهذه دلالة على ان المعقد مع الكاشف متعادل.

الجدول (3-2) قيم امتصاصية معقد الخارصين قبل وبعد امراره على المبادل الايوني الموجب والسالب (تشير الدفعة (5) الى امتصاصية المعقد قبل امراره على المبادل الايوني).

الدفعة	امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل الموجب	الدفعة	امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل السالب
0	0.088	0	0.091
1	0.083	1	0.084
2	0.091	2	0.082
3	0.082	3	0.089
4	0.085	4	0.088

تم التعبير عن دقة الطريقة التحليلية المتبعة من خلال حساب الانحراف القياسي النسبي المئوي (% R.S.D) لتركيز (3) جزء بالمليون من محلول الخارصين كما موضح ذلك في ادناه:

رقم القراءة	الامتصاص $x_i$	الانحراف عن المعدل $(x_i - \bar{x})$	مربع الانحراف $(x_i - \bar{x})^2$
1	0.163	-0.002	$4 \times 10^{-6}$
2	0.162	-0.003	$9 \times 10^{-6}$
3	0.168	-0.003	$9 \times 10^{-6}$
4	0.163	0.002	$4 \times 10^{-6}$
5	0.169	0.004	$16 \times 10^{-6}$
6	0.167	0.002	$4 \times 10^{-6}$
7	0.165	0.000	0.00

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 46 \times 10^{-6}$$

$$\sum x_i = 1.157$$

$$\bar{x} = 0.165$$

إذ إن المعدل  $= \frac{\sum x_i}{n}$  وان (n) هي عدد القراءات

$$S.D = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \dots\dots(3-3)$$

وبالتعويض ينتج:

$$S.D = \sqrt{\frac{46 * 10^{-6}}{6}} = 0.0027$$

ثم حسبت الانحراف القياسي النسبي المئوي (% R.S.D)

$$(\% \text{ R.S.D}) = \frac{S.D}{\bar{x}} \times 100 \quad \dots\dots(4-3)$$

$$(\% \text{ R.S.D}) = \frac{0.0027}{0.165} \times 100 = 1.6 \%$$

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

$$D.L = \frac{\text{conc.} \times S.D \times 3}{\bar{x}}$$

$$D.L = \frac{3 \times 0.0027 \times 3}{0.165} = 0.147 \text{ ppm}$$

ولإيجاد ضبط الطريقة التحليلية ، تم حساب كل من الخطأ النسبي المئوي ( $E_{rel}$  %) ونسبة الاستيعادية ( $Re$  %) باستعمال المعادلات (2-2)، (2-1)، و لتركيز (2.5) جزء بالمليون من محلول ايون الخارصين.

القيمة الحقيقية = 2.50 جزء بالمليون

القيمة التحليلية = 2.471 جزء بالمليون

$$d = 2.50 - 2.471 = -0.029 \text{ جزء بالمليون}$$

$$\% E_{rel} = \frac{-0.0290}{2.5} \times 100 = -1.16\%$$

$$\% Re = 100 - \% E_{rel} = 100 - 1.16 = 98.84$$

ومن خلال قيم كل من R. S. D % و  $E_{rel}$  % و Re % يمكن الاستدلال على ان الطريقة التحليلية المتبعة في تعيين الخارصين بها الكاشف ذات دقة وضبط جيدين.

### 3 - 3 - 8 الحجب

استعملت خلال هذه الدراسة عوامل حجب مختلفة لحجب الأيونات ( $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Co^{2+}$ ) عند وجودها على انفراد مع ايون الخارصين في محاليل تحتوي على تراكيز مختلفة من هذه الايونات وبتراكيز (3) جزء بالمليون من ايون الخارصين، اذ تم في البداية دراسة تأثير عوامل الحجب المختلفة على امتصاصية معقد الخارصين بأخذ (2) مليلتر من (0.01) مولاري من عوامل الحجب وكما موضح في الجدول (3-3)

الجدول (3-3) تأثير عوامل الحجب

Masking Agent	Absorbance
-	0.234
Citric acid (0.01 M, pH=7)	0.242
Tartaric acid (0.01 M, pH=7)	0.235
Ascorbic acid (0.01 M, pH=7)	0.361
Oxalic acid (0.01 M, pH=7)	0.267
5-Sulphosalicylic acid(0.01 M, pH=7)	0.082
1,10 Phenoanthroline (0.01 M, pH=7)	0.143
NaF (0.01 M, pH=7)	0.197

إذ تدل النتائج ان كلا من 5-Sulphosalicylic acid ، Ascorbic acid ، 1,10 Phenoanthroline تسبب حجبا لايون الخارصين ، في حين لاتؤثر بقية عوامل الحجب او يكون تأثيرها قليلا على امتصاصية معقد الخارصين مع الكاشف لذلك تم تكوين مزيج رقم (1) الذي يتكون من (0.01) مولاري لكل من Citric acid و NaF .

أما المزيج رقم (2) يتألف من (0.01) مولاري لكل من Oxalic acid ، Tartaric acid ، أما قيمة pH للمحلول كانت 7 لكلا المزيجين، بعد ذلك اجريت دراسة لمعرفة مدى تأثير اختلاف كمية أحد المكونات مع بقاء كمية المكون الثاني ثابتة ، كما موضح في الجدول (4-3)

الجدول (4-3) تأثير محلول مكونات التعقيد على امتصاصية معقد الخارصين

حجم مزيج رقم (1) بالمليلتر	حجم مزيج رقم (2) بالمليلتر	Absorbance
0.5	2	0.203
1	2	0.199
2	2	0.214
1	0.5	0.184
1	1	0.241

اذ يلاحظ من الجدول حصول تغير في قيمة امتصاصية المحلول المعقد من اضافة حجوم مختلفة من مزيجي محلول التعقيد ما عدا الحجم (1) مليلتر من مزيج رقم (2) و (1) مليلتر من مزيج رقم (2) . لذلك

تعد الحجوم هي الاكثر ملاءمة في الاستعمال زيادة انتقائية الطريقة لحجب الايونات المتداخلة كما في الجدول (5-3)

الجدول (5-3) حجب بعض الايونات التي تتداخل عند تفاعل ايون الخارصين

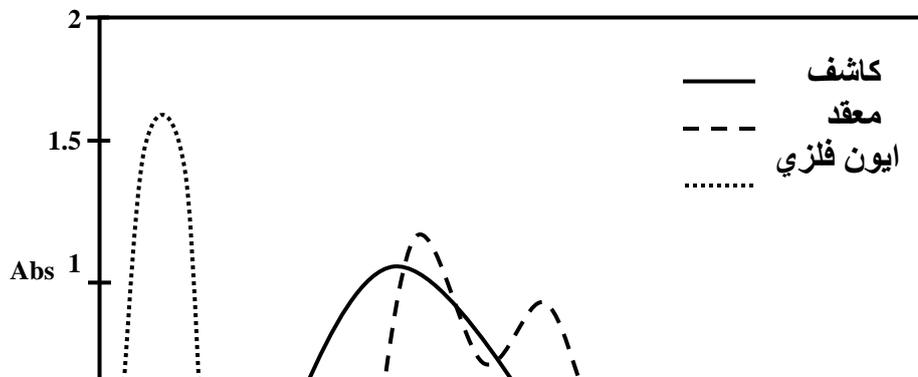
الايون المتداخل	الصيغة الموجود فيها	تركيز الايون المتداخل (ppm)	الخطأ النسبي %
$Cd^{2+}$	$CdCl_2 \cdot H_2O$	4	-2.4 %
$Hg^{2+}$	$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$	3	1.8 %
$Cr^{4+}$	$K_2CrO_4$	2	0.77 %
$Ag^+$	$AgNO_3$	2	-0.34 %
$Ni^{+2}$	$NiCl_2 \cdot 7 H_2O$	3	0.63 %
$Co^{2+}$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	4	-0.52 %

تبين من الجدول (5-3) حجب بعض الايونات التي قد تتداخل مع الكاشف المستخدم لتقدير الخارصين والتي اعطت كشف موجب مع الكاشف وذلك باستخدام مزيج من عوامل الحجب وبحجم (1) مليلتر لكل من مزيج رقم (1) ورقم (2). وتم حساب الخطأ النسبي لطريقة التقدير هذه بوجود الايونات المتداخلة فوجد انها ضمن الحد المسموح به في الطرائق التحليلية المتبعة في مثل هذا النوع من طرائق التقدير.

### 3 - 4 معقد الكاديوم

#### 1-4-3 طيف الامتصاص Absorption Spectrum

يبين الشكل (3-11) اطياف امتصاص لكل من محلول معقد الكاديوم مع الكاشف ومحلولي الكاشف والايون الفلزي. اذ ان محلول المعقد اظهر قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (448.5) نم عند  $pH = 7$  ، وهي قمة مغايرة لقيم امتصاص محلولي الكاشف والايون الفلزي مما يدل على تكون المعقد بين ايون الكاديوم والكاشف.



الشكل (3-11) طيف امتصاص معقد الكاديوم ومحلولي الكاشف والايون الفلزي

### 2-4-3 تحديد الظروف الفضلى للمعقد Optimum Condition

أ-حجم الكاشف :

يبين الجدول (3-1) تغير قيم امتصاصية محلول معقد الكاديوم مع اضافة حجوم مختلفة تراوحت ما بين (0.5 – 4.0) مليلتر من الكاشف بتركيز (1 × 10<sup>-3</sup>) مولاري اذ يتضح من الجدول ان الحجم الافضل هو (3) مليلتر لاكمال التفاعل لـ (1) مليلتر من محلول ايون الكاديوم بتركيز (1) جزء بالمليون عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (448.5) نم .

### ب-تأثير الفترة الزمنية

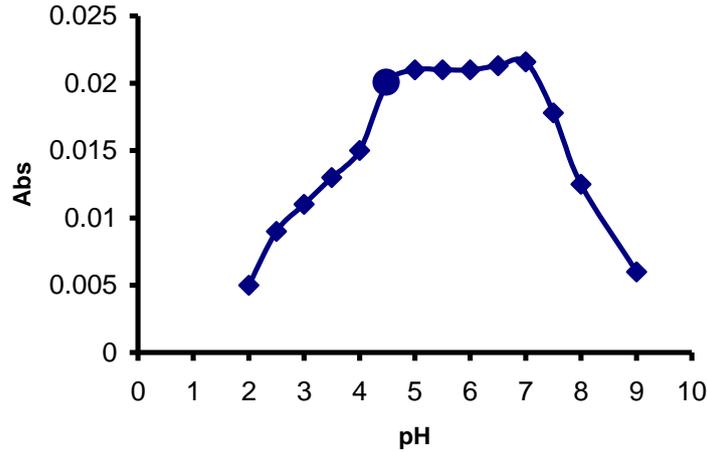
يبين الشكل (3-5) تغير امتصاصية محلول معقد الكاديوم عند فترات زمنية متزايدة، ، اذ يلحظ من الشكل بقاء قيمة امتصاصية المعقد ثابتة تقريباً الى فترة زمنية تصل الى (24) ساعة مما يدل على ان المعقد ذو ثبوتية عالية، وثبتت فترة (10 – 15) دقيقة باعتبارها وقتاً مفضلاً لاكمال التفاعل بين ايون الكاديوم والكاشف .

### ج- تأثير درجة الحرارة

يبين الشكل (3-6) تأثير درجة الحرارة على امتصاصية محلول معقد الكاديوم، اذ يلحظ من الشكل ان لدرجة الحرارة تأثيراً على استقرارية المعقد واعدت درجة الحرارة ما بين (20 – 30) م هي الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على افضل امتصاص، بعد (40) م تقل امتصاصية المعقد التي يمكن ان تعزى الى تبخر المعقد او تفككه .

### د- تأثير الدالة الحامضية

يبين الشكل (3-12) تغير امتصاصية محلول معقد الكاديوم بتغير pH المحلول. اذ يتضح انه بالامكان تقدير ايون الكاديوم بهذا الكاشف في مدى من pH يتراوح بين (5.5 – 8) اذ يلاحظ من الشكل انه عندما يكون المحلول ذو pH > 5.0 تقل امتصاصية المعقد وهذا يمكن ان يعزى الى تكون ايون الازوليوم الموجب والذي يقلل من امكانية تفاعل الكاشف مع الايون الفلزي، اما اذا كان المحلول pH < 7 فان امتصاصية المعقد تقل وهذا يمكن ان يعزى الى احتمالية حدوث تفاعل تنافسي للايون الفلزي مع ايون الهيدروكسيل عما هو عليه مع الكاشف العضوي.

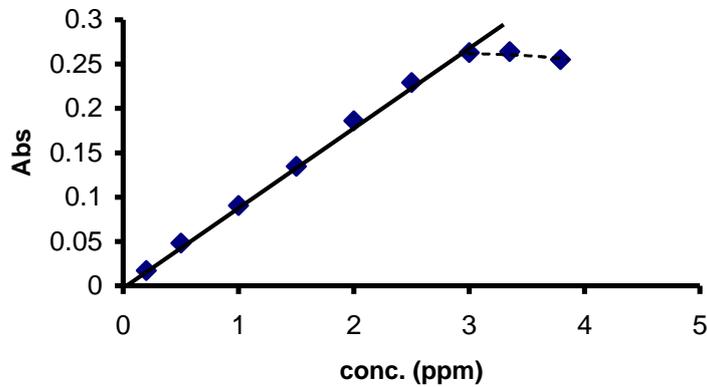


الشكل (3-12) تأثير الدالة الحامضية على معقد الكاديوم

### 3-4-3 منحنى المعايرة

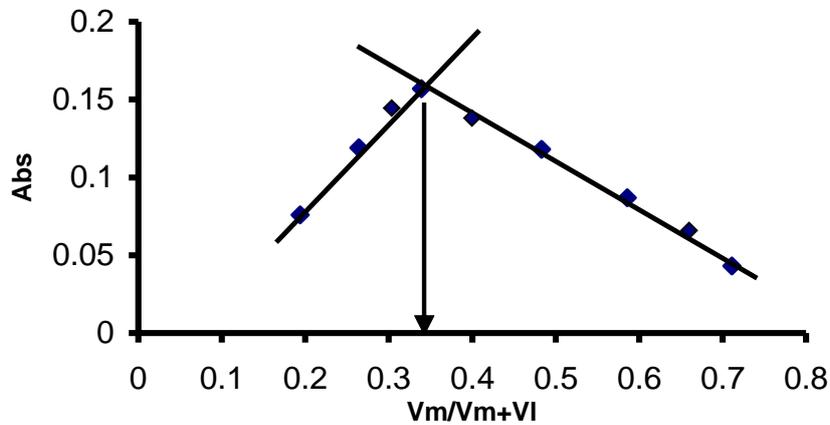
يبين الشكل (3-13) منحنى المعايرة للكاديوم باستخدام الكاشف  $(6 - \text{NO}_2 - \text{BTAR})$  ويظهر مطاوعة لقانون بير في مدى  $(0.4 - 0.4)$  جزء بالمليون من محلول ايون الكاديوم عند الطول الموجي  $(448.5)$  nm وبمعامل ارتباط  $r = 0.9925$  وبحد كشف  $(0.4)$  جزء بالمليون. وقيمة معامل الامتصاص المولاري  $(\epsilon)$  تساوي  $(4653.36)$  لتر . مول<sup>-1</sup> . سم<sup>-1</sup> وبلغت حساسية ساندل  $(0.0024)$  مايكروغرام . سم<sup>-2</sup> ومن هذه النتائج يتضح بان الطريقة حساسة لتعيين التراكيز الواطنة من الكاديوم .

الشكل (3-13) منحنى المعايرة للكاديوم

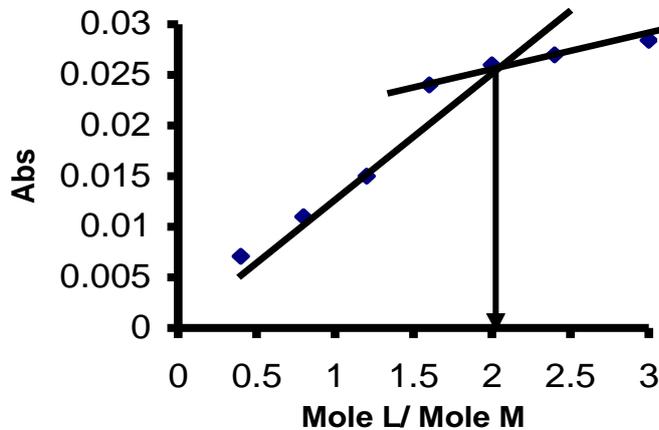


### 4-4-3 طبيعة المعقد

يبين الشكلين (3-14) و (3-15) طريقتي التغيرات المستمرة والنسبة المولية لمعقد الكادميوم مع الكاشف، إذ نستنتج من هذين الشكلين ان نسبة الكادميوم الى الكاشف هي (2:1) عند  $\text{pH} = 7$  تقريباً.



الشكل (3-14) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد الكادميوم عند  $\text{pH} = 7$



الشكل (3 - 15) طريقة النسبة المولية لمعدد الكاديوم عند  $\text{pH} = 7$

3 - 4 - 5 حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعدد

تم حساب درجة التفكك وثابت سرعة الاستقرار لمعدد الكاديوم بتطبيق المعادلات (1 - 1) ، (1 - 2) و (1 - 3) ، اذ تبين بعد تطبيقها ان درجة التفكك تساوي (0.26) وقيمة ثابت الاستقرار (K-)  $\text{sta.} = 1.4 \times 10^7 \text{ مول}^{-1}$  مما يدل على ان المعدد عالي الاستقرار ويمكن دراسته بسهولة.

3 - 4 - 6 تعيين شحنة المعدد

لتعيين شحنة المعدد المتكون من تفاعل الكاشف ( $\text{NO}_2 - \text{BTAR}$  - 6) مع ايون الكاديوم لابد من امرار محلول المعدد الذائب على المبادل الايوني الموجب والسالب ( وكما هو الحال في معدد الخارصين).

الجدول (3 - 6) يبين قيم امتصاصية معدد الكاديوم قبل وبعد امراره على المبادل الايوني الموجب والسالب

الدفعة	امتصاصية المعدد بعد امراره على المبادل الموجب	الدفعة	امتصاصية المعدد بعد امراره على المبادل السالب
0	0.295	0	0.298
1	0.291	1	0.294
2	0.293	2	0.289
3	0.295	3	0.287
4	0.309	4	0.292

اذ تبين من الجدول اعلاه ان الامتصاصية للمعدد تبقى ثابتة بعد امرار محلول المعدد في كلا المبادلين الموجب والسالب أي ان المعدد لا يحتجز وهذا دلالة على ان المعدد مع الكاشف يكون متعادلاً.

3-4-7 الدقة والضبط

تم التعبير عن دقة الطريقة التحليلية المتبعة لتقدير ايون الكاديوم باستعمال الكاشف (6 -  $\text{NO}_2\text{BTAR}$ ) من خلال حساب الانحراف القياسي النسبي المئوي (R.S.D) % لتركيز (10) جزء بالمليون من محلول هذا الايون كما موضح ذلك في ادناه:

رقم القراءة	الامتصاص $x_i$	الانحراف عن المعدل $(x_i - \bar{x})$	مربع الانحراف $(x_i - \bar{x})^2$
-------------	----------------	--------------------------------------	-----------------------------------

$1 \times 10^{-6}$	-0.001	0.173	1
$4 \times 10^{-6}$	0.002	0.172	2
$9 \times 10^{-6}$	0.003	0.177	3
$1 \times 10^{-6}$	-0.001	0.173	4
$4 \times 10^{-6}$	-0.002	0.172	5
0.00	0.00	0.174	6
$9 \times 10^{-6}$	0.003	0.177	7

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 28 \times 10^{-6}$$

$$\sum x_i = 1.2219$$

$$\bar{x} = 0.174$$

وبالتعويض بالعلاقة (3-3) ينتج:

$$S.D = \sqrt{\frac{28 * 10^{-6}}{6}} = 0.00214$$

ولحساب قيمة الانحراف القياسي النسبي المئوي (R.S.D % ) يتم التعويض بالمعادلة (3-4)

$$(\% \text{ R.S.D}) = \frac{0.00214}{0.174} \times 100 = 1.232 \%$$

وقيمة حد الكشف (D.L) من العلاقة (3-5) :

$$D.L = \frac{3 \times 0.00214 \times 3}{0.174} = 0.36 \text{ ppm}$$

ولا يجاد ضبط الطريقة التحليلية ، تم حساب كل من الخطأ النسبي المئوي ( $E_{rel} \%$ ) ونسبة الاستيعادية ( $Re \%$ ) باستعمال المعادلات (2-2)، (2-1)، و لتركيز (1.5) جزء بالمليون من محلول ايون الكاديوم.

$$\begin{aligned} \text{القيمة الحقيقية} &= 1.5 \text{ جزء بالمليون} \\ \text{القيمة التحليلية} &= 1.48 \text{ جزء بالمليون} \\ d &= -0.02 \text{ جزء بالمليون} \end{aligned}$$

$$\% E_{rel} = \frac{-0.02}{1.5} \times 100 = -1.3 \%$$

$$\% Re = 100 - \% E_{rel} = 100 - 1.3 = 98.7 \%$$

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

استعملت خلال هذه الدراسة عوامل حجب مختلفة لحجب الايونات  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $(Ni^{2+}, Ag^+, CrO_4^{2-}, Co^{2+})$  عند وجودها على انفراد مع ايون الكادميوم في محاليل تحتوي على تراكيز مختلفة من هذه الايونات وبتراكيز (5) جزء بالمليون من ايون الكادميوم ، اذ تم في البداية دراسة تأثير عوامل الحجب المختلفة على امتصاصية معقد الخارصين بأخذ (2) مليلتر من (0.01) مولاري من عوامل الحجب وكما موضح في الجدول (7-3).

الجدول (7-3) تأثير عوامل الحجب

Masking Agent	Absorbance
-	0.165
Oxalic acid	0.164
Citric acid	0.158
Tartaric acid	0.162
5-Sulphosalicylic acid	0.014
Sodium florid	0.119
Ascorbic acid	0.151
1,10 Phenoanthroline	0.142

اذ تدل النتائج المستحصلة في الجدول اعلاه ان كلا من ، 5-Sulphosalicylic acid ، 1,10 Phenoanthroline , NaF تسبب حجباً لأيون الكادميوم ، في حين لا تؤثر البقية أو يكون تأثيرها قليلاً على امتصاصية الكادميوم ، بعد ذلك تم تكوين مزيج رقم (1) الذي يتألف من (0.01) مولاري من ، Oxalic acid , Citric acid أما المزيج رقم (2) فيتألف من (0.01) مولاري من Ascorbic acid ، Tartaric acid ، اما قيمة pH المحلول فكانت 7 لكلا المزيجين. بعد ذلك اجريت دراسة لمعرفة مدى تأثير اختلاف كمية أحد المكونات مع بقاء كمية المكون الثاني ثابتة ، كما موضح في الجدول الاتي :

الجدول (8-3) تأثير محلول مكونات التعقيد على امتصاصية معقد الكادميوم

Absorbance	حجم مزيج رقم (2) بالمليلتر	حجم مزيج رقم (1) بالمليلتر
0.172	2	0.5
0.168	2	1
0.144	2	2
0.164	0.5	1
0.166	1	1

اذ يلاحظ من الجدول حصول تغير في قيمة امتصاصية المحلول المعقد ، في حين يكون حجم (1) مليلتر من مزيج رقم (1) وحجم (0.5) مليلتر من مزيج رقم (2) ملائماً في الاستعمال لغرض زيادة انتقائية الطريقة لحجب الايونات المتداخلة كما في الجدول الاتي :

الجدول (9-3) حجب بعض الايونات التي تتداخل عند تفاعل ايون الكادميوم

الايون المتداخل	الصيغة الموجودة فيها	تركيز الايون المتداخل (ppm)	الخطأ النسبي %
$Hg^{2+}$	$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$	3	-0.28
$Zn^{2+}$	$ZnCl_2$	6	1.7

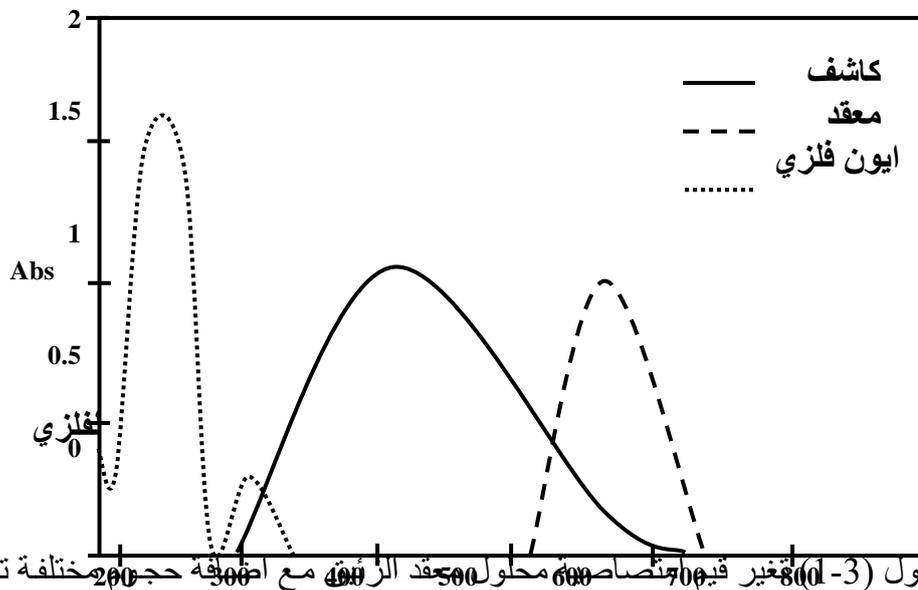
Cr <sup>4+</sup>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	2	0.19
Ag <sup>+</sup>	AgNO <sub>3</sub>	2	2.6
Ni <sup>+2</sup>	NiCl <sub>2</sub> .7 H <sub>2</sub> O	3	-7.5
Co <sup>2+</sup>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6 H <sub>2</sub> O	4	-1.2

تبين من الجدول (3-9) حجب بعض الايونات التي قد تتداخل مع الكاشف المستخدم لتقدير الكاديوم والتي اعطت كشف موجب مع الكاشف وذلك باستخدام مزيج من عوامل الحجب وبحجم (1) مليلتر لكل من مزيج رقم (1) و (0.5) مليلتر من مزيج رقم (2). واحتسب الخطأ النسبي لطريقة التقدير هذه بوجود الايونات المتداخلة فوجد انها ضمن الحد المسموح به في الطرائق التحليلية المتبعة في مثل هذا النوع من طرائق التقدير.

### 3 - 5 معقد الزئبق

#### 1-5-3 طيف الامتصاص Absorption Spectrum

يبين الشكل (3-16) اطياف امتصاص لكل من محلول معقد الزئبق مع الكاشف ومحلولي الكاشف والايون الفلزي. اذ ان محلول المعقد اظهر قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (560) نم عند pH = 7.5 ، وهي قمة مغايرة لقيم امتصاص محلولي الكاشف والايون الفلزي مما يدل على تكون المعقد.



يبين الجدول (3-10) تغير قيم امتصاص محلول معقد الزئبق مع اضافة حجوم مختلفة تراوحت ما بين (0.5 - 4.0) مليلتر من الكاشف ومنه يتضح ان الجدول ان الحجم الافضل هو (3) مليلتر لاكمال التفاعل لـ (1) مليلتر من محلول ايون الزئبق بتركيز (3) جزء بالمليون عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (560) نم .

#### ب. تأثير الفترة الزمنية

يبين الشكل (3-5) تغير امتصاصية محلول معقد الزئبق عند فترات زمنية متزايدة ، اذ يلحظ من الشكل بقاء قيمة امتصاصية المعقد ثابتة تقريباً الى فترة زمنية تصل الى (24) ساعة مما يدل على ان

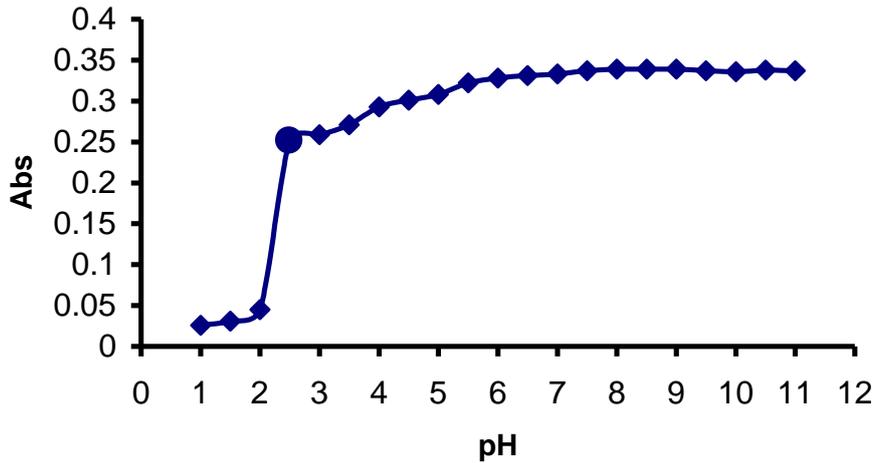
المعقد ذو ثبوتية عالية، وثبتت فترة (15 – 20) دقيقة باعتبارها وقتاً مفضلاً لاكمال التفاعل بين ايون الزئبق والكاشف .

### ج- تأثير درجة الحرارة

يبين الشكل (3-6) تأثير درجة الحرارة على امتصاصية محلول معقد الزئبق، اذ يلحظ من الشكل ان لدرجة الحرارة تأثيراً على استقرارية المعقد واعدت درجة الحرارة ما بين (20 – 30) م هي الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على افضل امتصاص، بعد (40) م تقل امتصاصية المعقد التي يمكن ان تعزى الى تبخر المعقد او تفككه .

### د- تأثير الدالة الحامضية

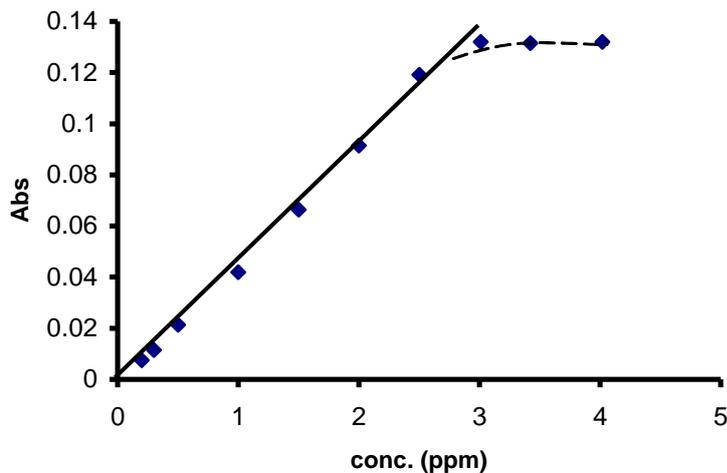
يبين الشكل (3-17) تغير امتصاصية محلول معقد الزئبق بتغير pH المحلول. اذ يلحظ من الشكل انه بالامكان تقدير ايون الزئبق بهذا الكاشف في مدى من pH يتراوح بين (4.5 – 8) اذ يلاحظ من الشكل انه عندما يكون المحلول ذو  $pH > 2.50$  تقل امتصاصية المعقد وهذا يمكن ان يعزى الى تكون ايون الازوليوم الموجب والذي يقلل من امكانية تفاعل الكاشف مع الايون الفلزي، اما اذا كان المحلول  $pH < 8$  فان امتصاصية المعقد تقل وهذا يمكن ان يعزى الى احتمالية حدوث تفاعل تنافسي للايون الفلزي مع ايون الهيدروكسيل عما هو عليه مع الكاشف العضوي.



الشكل (3-17) تأثير الدالة الحامضية على معقد الزئبق

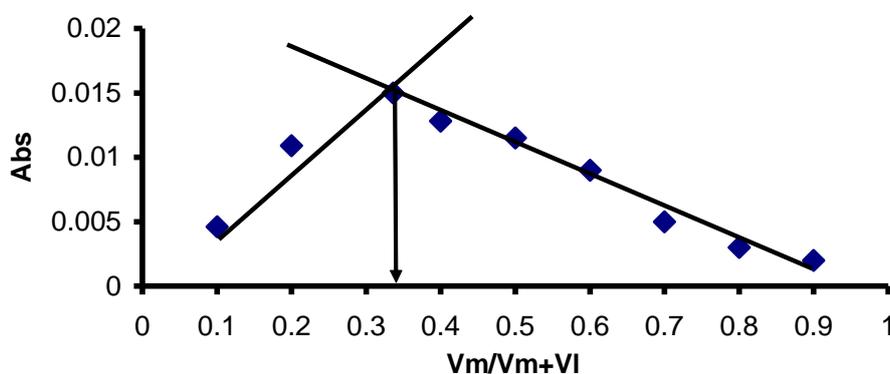
يبين الشكل (18-3) منحنى المعايرة لمعقد الزئبق مع الكاشف (6-NO<sub>2</sub> BTAR) ويظهر مطاويعه لقانون بير في مدى (0.2 - 3) جزء بالمليون من محلول ايون الزئبق عند الطول الموجي (560) نم وبمعامل ارتباط  $r = 0.9983$  وبحد كشف (0.2) جزء بالمليون. وقيمة معامل الامتصاص المولاري ( $\epsilon$ ) تساوي (8944.5) لتر . مول<sup>-1</sup> . سم<sup>-1</sup> وبلغت حساسية ساندل (0.0023) مايكروغرام . سم<sup>2</sup> ، ومن هذه النتائج يتضح بان الطريقة حساسة لتعيين التراكيز الواطئة من الزئبق .

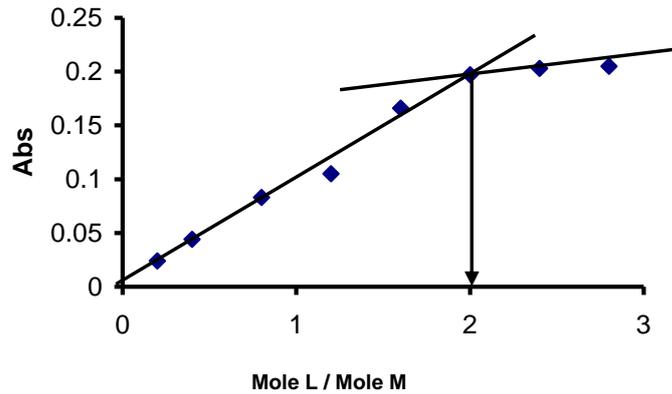
الشكل (18-3) منحنى المعايرة الزئبق



### 4-5-3 طبيعة المعقد

يبين الشكلين (3 - 19) و (3 - 20) طريقتي التغيرات المستمرة والنسبة المولية لمعقد الزئبق مع الكاشف، اذ نستنتج من هذين الشكلين ان نسبة الزئبق الى الكاشف هي (2:1) عند  $pH = 7.5$  تقريباً. الشكل (3 - 19) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد الزئبق عند  $pH = 7.5$





الشكل (3 - 20) طريقة النسبة المولية لمعقد الزئبق عند  $\text{pH} = 7.5$

### 3-5-5 حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقد

تم حساب درجة التفكك وثابت سرعة الاستقرارية لمعقد الزئبق بتطبيق المعادلات (1-1)، (2) - (1) و (3-1)، اذ تبين بعد تطبيقها ان درجة التفكك تساوي (0.227) وقيمة ثابت الاستقرار  $(K_{\text{star}} = 1.7 \times 10^7 \text{ مول}^{-1})$  مما يدل على ان المعقد عالي الاستقرار ويمكن دراسته بسهولة.

### 3-5-6 تعيين شحنة المعقد

لتعيين شحنة المعقد المتكون من تفاعل الكاشف ( $\text{BTAR} - \text{NO}_2 - 6$ ) مع ايون الزئبق تم بامرار محلول المعقد الذائب على المبادل الايوني الموجب والسالب (وكما هو الحال في معقد الخارصين).

الجدول (3 - 10) يبين قيم امتصاصية معقد الزئبق قبل وبعد امراره على المبادل الايوني الموجب والسالب

الدفعة	امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل الموجب	الدفعة	امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل السالب
0	0.0392	0	0.0394
1	0.0314	1	0.0321
2	0.0334	2	0.0345
3	0.0338	3	0.0312
4	0.0381	4	0.0378

اذ تبين من الجدول اعلاه ان الامتصاصية للمعقد تبقى ثابتة بعد امرار محلول المعقد في كلا المبادلين الموجب والسالب أي ان المعقد لا يحتجز وهذا دلالة على ان المعقد الزئبق مع الكاشف متعادل.

## 7-5-3 الدقة والضبط

عُبر عن دقة الطريقة التحليلية المتبعة لتقدير الزئبق باستعمال الكاشف (6 - NO<sub>2</sub>BTAR) من خلال حساب الانحراف القياسي النسبي المئوي (R.S.D %) لتركيز (1) جزء بالمليون من محلول هذا الايون كما موضح ذلك في ادناه:

رقم القراءة	الامتصاص $x_i$	الانحراف عن المعدل $(x_i - \bar{x})$	مربع الانحراف $(x_i - \bar{x})^2$
1	0.072	0.003	$9 \times 10^{-6}$
2	0.071	0.002	$4 \times 10^{-6}$
3	0.072	-0.003	$9 \times 10^{-6}$
4	0.070	0.001	$1 \times 10^{-6}$
5	0.069	0.000	0.00
6	0.071	0.002	$4 \times 10^{-6}$
7	0.068	-0.001	$1 \times 10^{-6}$

$$\begin{aligned}\sum (x_i - \bar{x})^2 &= 28 \times 10^{-6} \\ \sum x_i &= 0.49 \\ \bar{x} &= 0.07\end{aligned}$$

وبالتعويض بالعلاقة (3-3) ينتج:

$$S.D = \sqrt{\frac{28 \times 10^{-6}}{6}} = 0.0021$$

ولحساب قيمة الانحراف القياسي النسبي المئوي (R.S.D %) يتم التعويض بالمعادلة (3-4)

$$(\% \text{ R.S.D}) = \frac{0.0021}{0.07} \times 100 = 3\%$$

وقيمة حد الكشف (D.L) من العلاقة (3-5) :

$$D.L = \frac{3 \times 0.0021 \times 3}{0.07} = 0.18 \text{ ppm}$$

ولايجاد ضبط الطريقة التحليلية ، تم حساب كل من الخطأ النسبي المئوي ( $E_{rel} \%$ ) ونسبة الاستيعادية ( $Re \%$ ) باستعمال المعادلات (2-2)، (2-1) و لتركيز (2) جزء بالمليون من محلول ايون الزئبق

$$\begin{aligned}\text{القيمة الحقيقية} &= 1.98 \text{ جزء بالمليون} \\ \text{القيمة التحليلية} &= 2 \text{ جزء بالمليون}\end{aligned}$$

d = 0.02- جزء بالمليون

$$\% E_{rel} = \frac{-0.02}{2} \times 100 = -1\%$$

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

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

### 3- 5- 8 الحجب

استعملت خلال هذه الدراسة عوامل حجب مختلفة لحجب الايونات ( $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $cd^{+2}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Co^{2+}$ ) عند وجودها على انفراد مع ايون الزئبق في محاليل تحتوي على تراكيز مختلفة من هذه الايونات وبتراكيز (3) جزء بالمليون من ايون الزئبق، اذ تم في البداية دراسة تأثير عوامل الحجب المختلفة على امتصاصية معقد الزئبق بأخذ (2) مليلتر من (0.01) مولاري من عوامل الحجب وكما جرى في حالة معقدي الخارصين والكادميوم موضح في الجدول (3-11).

#### الجدول (3-11) تأثير عوامل الحجب

Masking Agent	Absorbance
-	0.128
Citric acid	0.129
Tartaric acid	0.152
Ascorbic acid	0.621
Oxalic acid	0.147
5-Sulphosalicylic acid	0.027
NaF	0.049
1,10 Phenoanthroline	0.138

اذ تدل النتائج المستحصلة في الجدول اعلاه ان كلا من ، 5-Sulphosalicylic acid ، NaF ، Ascorbic acid ، تسبب حجبا لايون الزئبق ، في حين لا تؤثر البقية او يكون تأثيرها قليلاً على امتصاصية الزئبق ، بعد ذلك تم تكوين مزيج رقم (1) الذي يتألف من (0.01) مولاري من Citric acid ، Tartaric acid .

اما المزيج رقم (2) فيتألف من (0.01) مولاري لكل من Oxalic ، 1,10 Phenoanthroline acid اما قيمة pH المحلول فكانت 7.5 لكلا المزيجين.

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

#### الجدول (3-12) تأثير محلول مكونات التعقيد على امتصاصية معقد الزئبق.

حجم مزيج رقم (1) بالمليتر	حجم مزيج رقم (2) بالمليتر	Absorbance
0.5	2	0.151
1	2	0.123
2	2	0.144
1	0.5	0.129
1	1	0.137

اذ يلاحظ من الجدول حصول تغير في قيمة امتصاصية المحلول المعقد ، في حين يكون حجم (1) مليلتر من مزيج رقم (1) وحجم (0.5) مليلتر من مزيج رقم (2) ملائماً في الاستعمال لغرض زيادة انتقائية الطريقة لحجب الايونات المتداخلة كما في الجدول الاتي :

**الجدول (3-13) حجب بعض الايونات التي تتداخل عند تفاعل ايون الزئبق**

الايون المتداخل	الصيغة الموجودة فيها	تركيز الايون المتداخل (ppm)	الخطأ النسبي %
Zn <sup>2+</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	3	-3.1
Cd <sup>2+</sup>	CdCl <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O	4	0.84
Ag <sup>+</sup>	AgNO <sub>3</sub>	3	0.49
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	5	3.8
Ni <sup>2+</sup>	NiCl <sub>2</sub> . 7 H <sub>2</sub> O	5	-7.1
Co <sup>2+</sup>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6 H <sub>2</sub> O	4	0.65

تبين من الجدول (3-13) حجب بعض الايونات التي قد تتداخل مع الكاشف المستخدم لتقدير الزئبق والتي اعطت كشف موجب مع الكاشف وذلك باستخدام مزيج من عوامل الحجب وبحجم (1) مليلتر لكل من مزيج رقم (1) و (0.5) مليلتر من مزيج رقم (2). واُختسب الخطأ النسبي لطريقة التقدير هذه بوجود الايونات المتداخلة فوجد انها ضمن الحد المسموح به في الطرائق التحليلية المتبعة في مثل هذا النوع من طرائق التقدير.

### 3-6 تفسير استقرارية المعقدات المتكونة مع الكاشف (NO<sub>2</sub>BTAR-6)

لقد بينت نتائج ثوابت الاستقرارية للمعقدات ان معقد الخارصين أكثر استقراراً من المعقدات الاخرى وسبب ذلك يعود الى الجهد الايوني Ionic potential الذي يمثل نسبة ( الشحنة/ نصف القطر الايوني) وبما ان الخارصين يمتلك نصف قطر أقل من الكاديوم والزنك لذلك تكون قيمة الجهد الايوني له عالية ومن ثم استقراره أعلى<sup>(165)</sup>.

### 3-7 الرواسب

#### 3-7-1 أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المتكونة

تبين الاشكال (1-3)، (21-3)، (22-3) و (23-3) أطياف الأشعة تحت الحمراء لكل من الكاشف والمعدتات Zn<sup>2+</sup>، Cd<sup>2+</sup>، Hg<sup>2+</sup> على التوالي. لقد أظهرت هذه المعقدات اطيافاً تشابه فيما بينها ولكنها تختلف عن طيف الـ FTIR للكاشف الحر (1-3)، إذ يعود سبب ذلك التشابه الى وجود نفس التأثيرات على الاهتزازات الكاشف.

إن بقاء الحزمة (3300) سم<sup>-1</sup> في أطياف المعقدات الثلاثة وزيادة اتساعها يعود الى احتمالين الاول هو بقاء بروتون مجموعة الهيدروكسيل في موقع بارا لحلقة الريزورسينول<sup>(166)</sup>، والاحتمال الثاني هو وجود جزيئات الماء. وقد لوحظ في أطياف المعقدات تغير في شكل وشدة اهزازات المط للاصرة (C=N) لحلقة الثيازول المقترنة<sup>(167)</sup>، إذ عانت الحزمة القوية الواقعة عند التردد (1649.0) سم<sup>-1</sup> من طيف الكاشف نحو ترددات أوطأ او ازدياد شدتها. عانت حزم الامتصاصات الواقعة ضمن المدى (1530-1490) سم<sup>-1</sup> والتي تعود الى (N=N)<sup>(168)</sup> كما في طيف الكاشف الحر من تغيرات في الشدة، وموقع الامتصاصات في اطياف المعقدات نتيجة حدوث التناسق مع الايونات الفلزية الذي يتم من خلال المزدوج الالكتروني الحر لاحدى ذرتي هذه المجموعة وقد أكدت نتائج الدراسات السينية على ان الذرة

التي تشترك في عملية التناسق هي الذرة البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة<sup>(169)</sup>. كذلك يلاحظ حصول تغير طفيف جداً في الشدة على التذبذب الاهتزازي للأصرة (C-S) الواقعة عند التردد (1224.4) سم<sup>-1</sup> بالنسبة للكاشف الحر<sup>(170)</sup> عما هو عليه في أطيف المعقدات على عكس ما حدث مع الاهتزازات مجموعة (C=N) من تغيرات واضحة وهذا تأكيد على عدم اقتران ذرة الكبريت في عملية التناسق مع الايونات الفلزية، وقد لوحظ حصول تغير وظهور في الحزم الواقعة في المنطقة المحصورة بين (500-1000) سم<sup>-1</sup> بين طيف الكاشف الحر والمعقدات، إذ تعود الى تذبذب المط للأصرة المتكونة بين الفلز- اوكسجين (O-M) وهذا يتفق مع ما بينه Nakamoto<sup>(171)</sup> لمواقع الحزم التي تتكون بين (O- M). ويبين Betteridge<sup>(172)</sup>، ان حزم الاواصر بين (O- M) تظهر عند (1000-400) سم<sup>-1</sup> وان الحزم عند ترددات (500-400) سم<sup>-1</sup> تكون ضعيفة.

### 3-7-2 ذوبانية رواسب المعقدات<sup>(173)</sup>

يبين الجدول (3-14) بعض الصفات الفيزيائية للكاشف ولرواسب المعقدات مثل اللون، الطبيعة، ودرجة انصهارها مع قابلية ذوبانها في المذيبات المدونة. اذ امتازت هذه المعقدات بألوانها الغامقة وقابلية ذوبانها في المذيبات العضوية غير القطبية وقليلة القطبية كما انها شحيحة الذوبان في الماء.

ان ذوبانية رواسب المعقدات في تلك المذيبات يتفق مع تصنيف Dack للمذيبات بالاعتماد على تركيب المذيب وقيمة العامل الكهروستاتيكي (EF) Electrostatic Factor الذي يعرف بحاصل ضرب ثابت العزل الكهربائي (E) Dielectric Constant بعزم ثنائي القطب Dipolar Moment (M) أي (M x E = EF) اذ قسم Dack المذيبات الى أربعة أقسام اعتماداً على قيم EF هي :

**الصف I :** المذيبات الهيدروكاربونية Hydro Carbon اذ تكون قيمة (EF= 0-2).

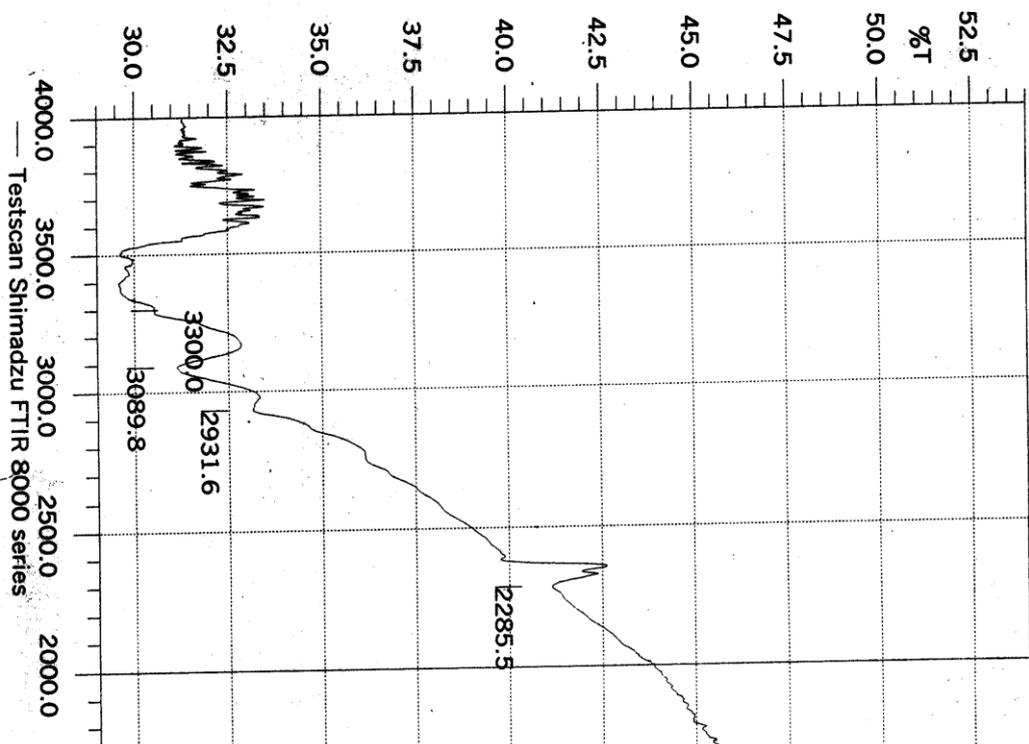
**الصف II :** مذيبات الواهب الإلكتروني Electron – donor – solvents ، اذ تكون قيمة (EF = 2-20) .

**الصف III :** المذيبات الهيدروكسيلية Hydroxlic Solvents اذ تكون قيمة (EF = 15-50).

**الصف IV :** مذيبات غير بروتينية ثنائية القطب Dipolar aprotic solvents اذ تكون قيمة (EF = 50) .

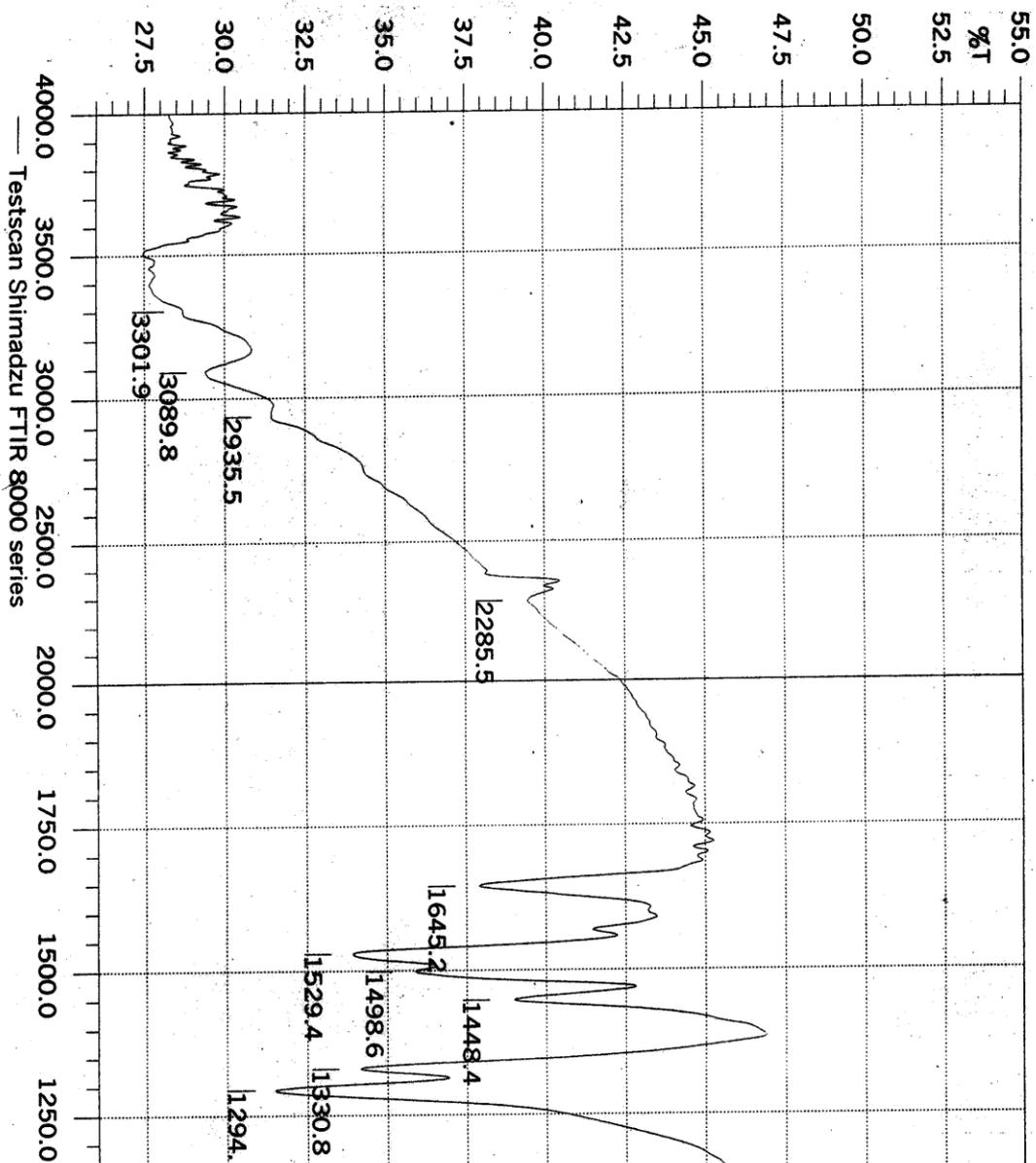
اذ اكد Dack ان هناك تأثيرات خاصة للمذيب مع جزيئات المذاب تعمل على تقليل تأثير ثابت

العزل في الاذابة ( أي انه لا يكون لثابت العزل وكما هو متعارف عليه دور رئيس في عملية الاذابة) بوصفها إحدى الصفات المهمة للمذيب.

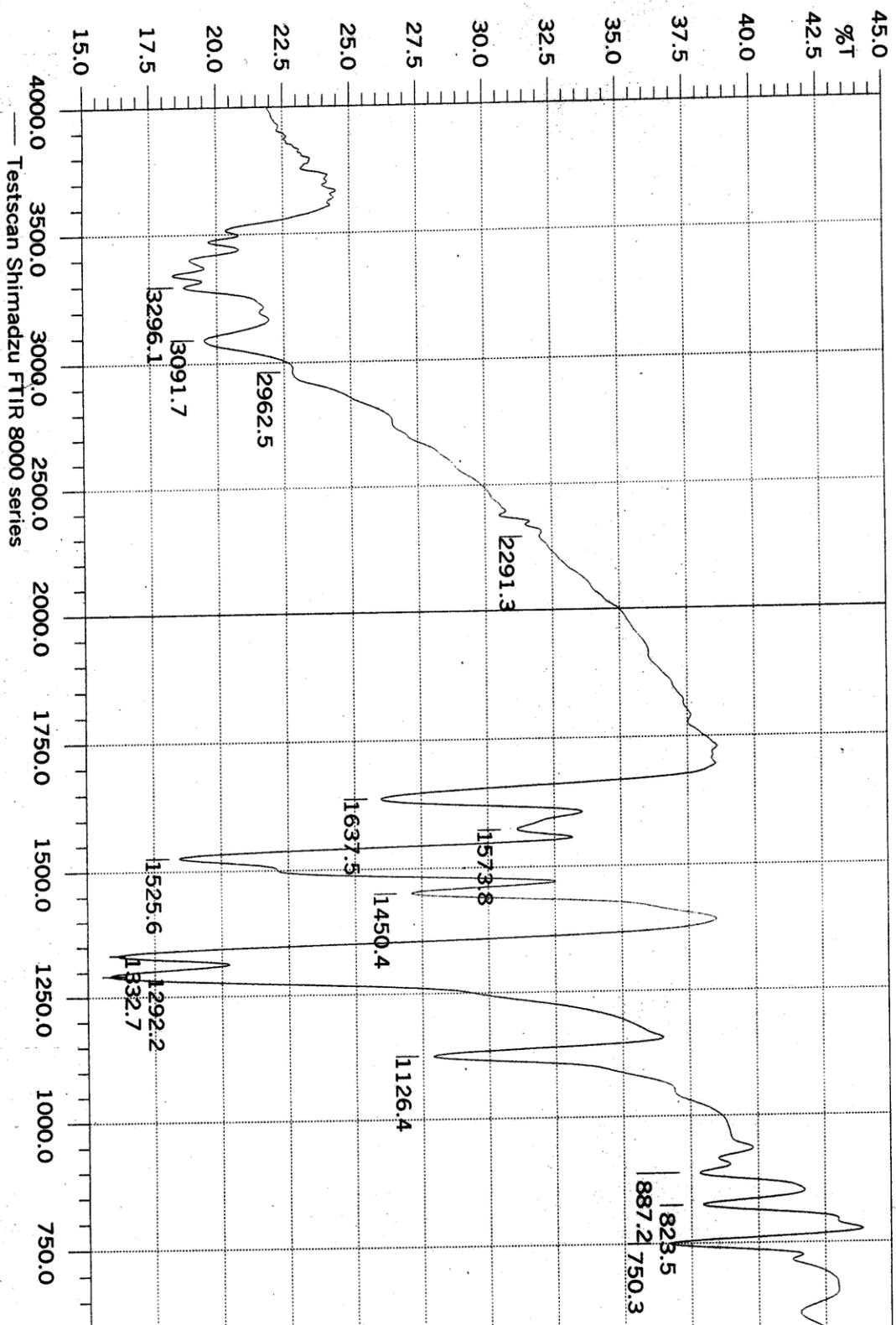


نمونة تحت الحرارة لمعدن الخارصين

Testscan Shimadzu FTIR 8000 series



الشكل (22-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكاديوم



الشكل (3-23) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدن الزئبق

### 3-7-3 التوصيلية المولارية

تستعمل التوصيلية المولارية بشكل واسع في الكيمياء التناسقية للتعرف على صيغ المركبات أكانت أيونية ام لا، اذ قيست التوصيلية المولارية للمعقدات عند التركيز  $(1 \times 10^{-3})$  مولاري وعند درجة حرارة (25) م باستعمال مذيبي الأستون والايثانول ، الجدول (3-15).

الجدول (3-15) التوصيلية المولارية لرواسب المعقدات في مذيبي الأستون والايثانول

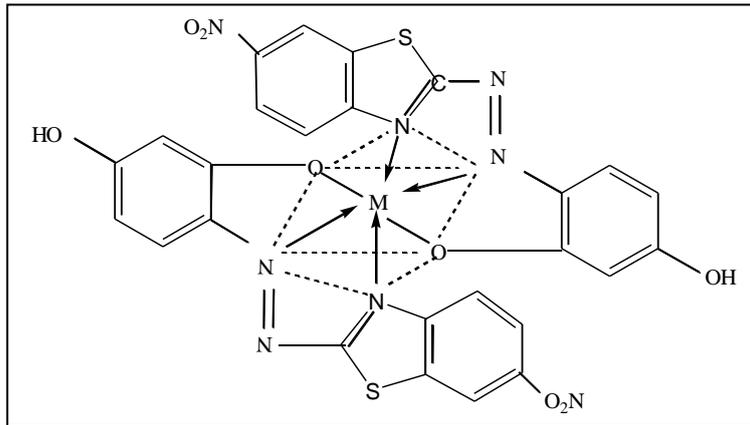
التوصيلية المولارية (سم <sup>2</sup> . اوم <sup>-1</sup> . مول <sup>-1</sup> ) باستعمال		المركب
الايثانول	الأستون	
73.5	182	معقد الخارصين
75	178	معقد الكادميوم
84.3	171.5	معقد الزئبق

لقد أعطت نتائج التوصيلية المولارية في الجدول اعلاه دعماً لنتائج تكافؤية المعقدات (نسبة الايون الفلزي الى الكاشف) ، اذ ان القيم المستحصلة في مذيبي الأستون والايثانول تتفق مع ما ورد في الأدبيات<sup>(174)</sup>.

ومن قيم التوصيلية المولارية للمعقدات الثلاثة في الجدول اعلاه نستنتج ان المعقدات تكون ضمن نسبة (1 : 2) من الفلز الى الكاشف.

### 8-3 اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المتكونة

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها ، وهي نسبة الفلز الى الكاشف، والتوصيلية المولارية، وأطياف الاشعة تحت الحمراء وشحنة المعقدات الناتجة، واعتماداً على خصائص مركبات الثيازول ازو، لذا يمكن اقتراح الصيغ التركيبية الآتية للمعقدات المتكونة .



### 3-9 التطبيقات

قُدِّرَ تركيز كل من الخارصين والكادميوم في نموذج الراسب طين شط الحلة باستخدام هذه الطريقة الطيفية والمتبعة في هذا البحث مع الكاشف (6-NO<sub>2</sub>-BTAR)، فكان التركيز مساوياً الى 124 مايكروغرام. غرام<sup>-1</sup> و 112 مايكروغرام. غرام<sup>-1</sup> لكل من الخارصين والكادميوم، وتحت مقارنة نتائج التحليل بهذه الطريقة بإجراء تحليل هذين العنصرين في النموذج نفسه باستخدام تقنية الامتصاص الذري اللهبى فكانت النتائج هي 132 مايكروغرام. غرام<sup>-1</sup> و 121 مايكروغرام. غرام<sup>-1</sup> لكل من الخارصين والكادميوم على التوالي، وهي نتائج متقاربة مع نتائج الطريقة الطيفية التحليلية المتبعة، مما يدل على امكانية استخدام هذه الطريقة في التقدير الطيفي في عينات ذات مناشئ مختلفة.

### 3-10 الاستنتاجات والآفاق المستقبلية

من خلال النتائج التي توصلنا اليها في هذا البحث نرى انه يمكننا استخدام الكاشف (6-NO<sub>2</sub>-BTAR) في التقدير الطيفي للكثير من العناصر الفلزية حيث يَكُون معقدات ملونة لمحاليلها او لرواسبها وامتلاكها قمم امتصاص يمكن من خلالها تقدير هذه الايونات كميّاً للتركيز التي تقع ضمن مدى منحنى المعايرة، اذ بلغ المدى التركيزي للخارصين (0.2-3) جزء بالمليون والكادميوم (0.4-4) جزء بالمليون والزئبق (0.2-3) جزء بالمليون.

وقد تم تعيين الظروف المثلى لكل معقد مثل ( حجم محلول الكاشف، الدالة الحامضية والمدة الزمنية ودرجة الحرارة) فضلا عن نسبة الفلز الى الكاشف ودرجة التفكك وثابت الاستقرارية ومعامل الامتصاص المولاري والانحراف القياسي النسبي المئوي والضبط وقد دلت النتائج المستحصلة على ان الطريقة التحليلية المستخدمة قيد البحث سهلة وسريعة وذات دقة وضبط جيدين، فضلا عن كونها لا تتطلب أي تعقيدات او تحضيرات مسبقة مثل الفصل، التبادل الايوني..... الخ.

نقترح انه تعالج البحوث المستقبلية لمثل هذه الدراسات التطبيقات للمعقدات المحضرة واستخدامها في مجالات الصناعة والطب او كمبيدات حشرية.

## الفصل الثاني

### Experimental

### الجزء العملي

#### 1-2 الأجهزة المستعملة

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

1- Cinter s GBC sc : entif : e Equement

2- Sp 8- 100, pye un :cam , Englad .

إذا استخدم الأول لمسح أطياف كل من محلول الكاشف والأيونات الفلزية ومعقداتها وكذلك في بناء منحنيات المعايير , أما الثاني فقد استعمل في عموم التجارب لقياس امتصاص المحاليل .

2 – جهاز قياس الدالة الحامضية

PH mcter , Pw , 421 , PH:lips , England

3 – جهاز قياس درجة الأنصهار

Electro thermal Melting point , Gowllands , England .

4 - جهاز قياس التوصيلية

Digital condeetivi tmeter (Alpha – 800 , courtclouel ltd , in Dorr – England ) .

5- ميزات حساس الكتروني ذو أربع مراتب عشرية

BP Bols , Sartorius , Germang .

6- فرق تجفيف بمدى حراري ( 0 – 300 )<sup>o</sup>C

Oven Bs Size two , Gollen Kamp , England .

7- حمام مائي

Water Bath 90 , Hambury , England .

8- مطياف الامتصاص الذري اللهب

Atowic Ablorption Speetropho toweter – 5000 , pexkin – elmer , U,S,A .

9- مطياف الأشعة تحت الحمراء

Testscan shimadzu FTIR 8000 series .

### chemical Material

### 2 – 2 المواد الكيميائية المستعملة

ان جميع المواد الكيميائية المستخدمة كانت بدرجة عالية من النقاوة وفيما يأتي جداول بالمواد الكيميائية وشركات تعبئتها ودرجة نقاوتها .

أ – المواد المجهزة من قبل شركة **MERCK**

النقاوة	الوزن الجزيئي	الصيغة	المادة	ت
---------	---------------	--------	--------	---

			glmot	
1	Ammonim thiocganate	NH <sub>4</sub> scn	76.12	
2	Arseuic oxide	AS <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	197.84	99.90%
3	Ascorbic acid	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	176.12	99.00%
4	Brominc	Br <sub>2</sub>	159.82	98.00%
5	Resorcinol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	110.11	98%
6	Cobalt nitrate hexahydrate	Co(no <sub>s</sub> ) <sub>2</sub> .611 <sub>20</sub>	291.03	99.99%
7	Zine chloride	Zncl <sub>2</sub>	136	99.90%

ب - المواد المجهزة من قبل شركة BDH

ت	المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي glmot	النقاوة
1	Acetone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58.08	99.90%
2	Amberlite Resin iR-120(na)	-	-	Standaerd grade
3	Amberlite Resin IRA-400(a)	-	-	Standaerd grade
4	Carbon tetrachloride	eel <sub>4</sub>	153.82	99.90%
5	Citric acid	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	192.12	99.50%
6	Dioxan	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.11	99.50%
7	Glacil acelicaeid	CH <sub>3</sub> Co <sub>oo</sub> 14	60.05	99.00%
8	Sodium nitrate	Nado <sub>2</sub>	69.0	96.00%
9	P.nitro Aniline	No <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .NH <sub>2</sub>	138.13	
10	Potassium chromate	K <sub>2</sub> cro <sub>4</sub>	194.20	97.00%

ج - المواد المجهزة من قبل شركة Fluka

ت	المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي glmot	النقاوة
1	Sodium hydroxide	Naoh	40.0	97.00%
2	Tartaric acid	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	150.09	99.00%
3	Nickel chloride hexahydrate	Nid <sub>2</sub> .6tho	237.71	98.00%
4	Silver nitrate	Agro	169.88	99.00%

د - المواد المجهزة من قبل شركات أخرى

ت	المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي Glmot	النقاوة	الشركة
1	Glac:al aeeticaeid	CH.coooH	60.05	Analar	GCC
2	Cadimium chloride	Eelcl <sub>2</sub> .1120	290.01	Pure	R:edel-DEHaeug

3	Dihydrote Chloroform	Ch <sub>3</sub> el	119.38	99-9904%	Seelze-Hannover FERCK
4	Merearic nitrate Dihgdrate	Hgcro3l2.2 ho	342.62	99%	Hopkin Williams
5	Oxal:c acid	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	120.07	99.9%	Flosons

## 2- 3 تحضير المادة الأولية 2 – اميتو -6- نايتر و نيترويتازول

### 2 – amino –6- nitro benzothiazole

يضاف مزيج يكون من (1.2) ملتر من سائل البروم مذاب في (15) ملتر حامض الخليك الثلجي قطرة قطرة الى مزيج مكون من (3.450) غرام (0.025) مول من بارا نايتر و انلين من حامض الخليك الثلجي يبرد المزيج الى (10 °) م يحرك بشكل مستمر وبعد اكتمال مزيج البروم وحامض الخليك الثلجي يترك المزيج ليستقر لمدة 15 دقيقة ثم يخفف بالماء المقدر البارد وتدرجياً , بعد ذلك يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز والبارد تدريجياً الى المزيج المتفاعل لجعله قاعداً حيث يرسب مشتق التيازول الذي يكون عالقا بالماء بشكل مادة صلبة ذات لون أصفر فاتح, غسل الراسب بالماء المقطر عدة مرات واعيدت بلورته بواسطة الايثانول النقي للحصول على راسب نقي يترك ليحفظ بالهواء .

### 4-2 تحضير الكاشف 4- (6- نايتر و -2- نيزوتيازوليل ازو) ريسورسنول .

#### 4-(6- nitro benzothiozolylozo resorcinol (6- nitro BTAR)

حضر هذا الكاشف لأول مرة سنة 2003 من قبل أزهار (155) ثم أعيد تحضيره في هذا البحث باتباع الطريقة التالية :

اذا تم اذابة (1.950) غرام (0.010) مول من مشتق النيازول المحضر في الفقرة (2-3) في مزيج متكون من (5) مليلتر حامض الهيدروكلوريك المركز و (20) مليلتر من حامض الخليك الثلجي و (25) مليلتر ماء مقطر وبرد المزيج الى درجة (0) م , ثم أضيف محلول نترت الصوديوم المحضر من اذابة (0.69) غم (0.010) مول من نترت الصوديوم في (5) مليلتر مقطر قطرة فقطرة الى المزيج مع التحريك مع ملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق الصفر المئوي بعد ذلك يترك المحلول لمدة (5) دقائق لأتمام عملية الديرزة , ثم يضاف محلول ملح الدايترونيوم هذا قطرة فقطرة الى المحلول المكون من (1.100) غرام (0.010) مول من الرسورسنول (1.000) غرام هيدروكسيد الصوديوم المذابان في (50) مليلتر ماء مقطر والمعد دون الصفر المئوي عندها لوحظ تلون المزيج باللون البرتقالي وبعد اتمام الاضافة بساعتين تضاف كمية من الماء المقطر ويتم جعل الوسط عند PH =6 ثم يترك المحلول لمدة (24) ساعة اذ يترسب الكاشف العضوي ذو اللون البرتقالي رشح وغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم اعيدت بلورته بواسطة الايثانول وضعفت فوق كلوريد الكالسيوم وتم التأكد من نقاوته بواسطة كروغرافيا الطبقة الرقيقة TLG .

## 2- 5 تحضير المحاليل القياسية (156)

أ – محلول أيون الخارصين (11) القياسي الخزين (100) جزء بالمليون حضر باذابة (0.0208) مليلتر ثم الحمل الحميم الى حد العلامة , ومن هذا الجدول القياسي تم تحضير المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر .

ب – محلول أيون الكاديوم القياسي الخزين (100) جزء بالمليون حضر باذابة (0.0179) غرام من كلوريد الكاديوم المائي  $CdCl_2 \cdot H_2O$  بالماء المقطر في قنينة مجمة سعة (100) مليلتر ثم الحمل الحجم الى حد العلامة ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل القياسية الأخرى بالتحقيق المتعاقب بالماء المقطر .

ج - محلول أيون الزئبق القياسي الخزين (100) جزء بالمليون حضر باذابة (0.0135) غم من كلوريد الزئبق  $HgCl_2$  بالماء المقطر في قنينة مجمة سعة (100) مليلتر ثم الحمل الحجم الى حد العلامة , ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل القياسية الأخرى بالتحقيق المتعاقب بالماء المقطر .

د- تحضير محاليل الكاشف (4) - (6) - نايتر و -2- نيروتانول ازو) وسيوسنول

1- محلول الكاشف (0.001) مولاري

أذيب (0.0791) غرام من الكاشف الصلب النقي بمحلول الايتانول بحجم 250 مللتر في قنينة مجمة سعة (250) مللتر الكحول ورج المحلول .

2- محلول الكاشف بتركز (10×1) مولاري

نقل (25) مللتر من محلول الكاشف المحضر أعلاه الى قنينة مجمة سعة (205) مليلتر ثم أكمل الحجم لحد العلامة بواسطة كحول الايتانول .

## هـ- تحضير الأحماض العضوية

ت	المادة	التركيز (مولاري)	الوزن (غرام)	حجم الاذابة بالماء المقطر
1	محلول حامض الثارتيرك	0.010	0.1500	100
2	محلول حامض الاوكزاليك	0.010	0.0910	100
3	محلول حامض الستريك	0.010	0.2100	100

100	0.1761	0.010	محلول حامض الاسكوربيك	4
100	0.2350	0.010	محلول حامض 5-سلفوسالسيك	5
100	0.1800	0.010	1.10 فيغوانترولين	6
100	0.0420	0.010	محلول فلوريد الصوديوم	7

### و- تحليل المحاليل المنظمة (157)

تم تحضير محاليل منظمة ذات ph مختلفة يخرج مجموع مختلفة من (0.10) مولاري حامض الستريك (المحضر من اذابة (1.9200) غرام في 100 مليلتر ماء مقطر) و(0.20) مولاري  $Na_2HPO_4$  (المحضر من اذابة (2.8300) غرام في 100 مليلتر ماء مقطر ) بحيث يكون الحجم النهائي (20) مليلتر كما موضح في الجدول التالي :

PH	X $Na_2HPO_4$	Y Citric acid
2.2	0.40	19.60
3	4.10	15.90
4	7.70	12.30
5	10.30	9.70
6	12.60	7.40
7	16.45	3.55
8	19.40	0.60

### 6-2 دراسات تمهيدية وأطياف الامتصاص

أ- دراسة امتصاصية الكاشف :

أخذت محاليل الكاشف المحضرة وأجري عليها مسح طبقي في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية مقابل المذيب كرجع بأستعمال مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ثنائي الشعاع وبأستعمال خلايا من الكوارتز ذات ممر خوئي سعة (1) سم .

ب- دراسة تأثير الدالة الحامضية على محلول الكاشف :

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر وأضيف في كل منها (3) مليلتر من الكاشف وأضيف الى هذه القناني ماليل منظمة ذات  $PH=2-8$  على التوالي وأخذ لها مسح طبقي في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية مقابل المذيب كمرجع بأستعمال مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ثنائي الشعاع .

### 7-2 دراسة طبقية للكاشف مع أيون الخارصين (II) والكاديوم (II) والزنبق (II) .

تم أخذ ثلاث طبقات من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر ووضع في الأولى (1) مليلتر في محلول (1000) جزء بالمليون خارصين II وفي الثانية (1) مليلتر من محلول (1000) جزء بالمليون زئبق II وأضيف لكل منها (3) مليلتر من محلول الكاشف بتركز (0.001) مولاري والحل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة وبعدها تم إجراء مسح

طبقي لهذه المحاليل في المنطقة (180-1100) ثانوميتر مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها في خلية المرجع , كذلك تم إجراء مسح طبقي ضمن المدى نفسه في الأطوال الموجية لمحاليل الأيونات والكاشف على انقاد مقابل محاليل المرجع لكل منها ومن هذه الدراسة تم تعيين الطول الموجي للأستعمال الأعظم لكل معقد .

### 2-8 تحديد الظروف الفضلى للمعدات

لقد تبين من الفقرة السابقة ان تم الامتصاص الأعظم هي (462.5 , 448.5 , 560) ناتوثير لكل من مقصج الخارصين والكاديوم والزنابق مع الكاشف على التوالي وبعدها استكملت التجارب الاتية لتحديد الظروف الفضلى لكل معقد وكما يلي :-

### 2-8-1 حجم الكاشف المضاف :

أ- اخزن مجموعة من القناني الحجمة سعة (10) مليلتر وأضف الى كل منها (1) مليلتر من (2) جزء بالمليون من محلول أيون الخارصين II ثم أضف اليها على التوالي مجموع مختلفة من محلول الكاشف بتركز (0.001) مولاري تراوحت من (0.1 الى 4) مليلتر ثم الحمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وسجل الامتصاص عند الطول الموجي لأمتصاص الأعظم (462.5) ناتوميتر ولكل محلول مقابل محلول الكاشف كمرجع ولكل المحاليل المقاسة .

ب- أعيدت طريقة العمل نفسها المتبعة في الخطوة أ لتحديد حجم الكاشف اللازم لأتمام التفاعل مع أيون الكاديوم وسجل الامتصاص عند الطول الموجي (448.5) لقصد الكاديوم وعند الطول العرضي (560) ثانوميتر لقصد الزنبقة .

### 2-8-2 استقرارية المعدات المتكونة مع الزمن :

أخذت ثلاث قناني مجممة سعة (10) مليلتر ووضع في الأولى (1) مليلتر من تركيز (2) جزء بالمليون من محلول أيون الزنك وفي الثانية (1) مليلتر من تركيز (1) جزء بالمليون من محلول أيون الكاديوم وفي الثالثة (1) مليلتر من تركيز (3) جزء بالمليون من محلول أيون الزنابق , ثم أضيف اليها الحجم الفضلى وأكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر ثم قيس الامتصاصية لهذه التحاليل عن max لكل معقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع وفترات زمنية تراوحت من خمس دقائق ال 24 ساعة .

### 2-8-3 تأثير درجة الحرارة

أخذت ثلاث قناني مجممة سعة (10) مليلتر ووضع في الأولى (1) مليلتر من تركيز (2) جزء بالمليون من محلول أيون الخارصين II وفي الثانية (1) مليلتر من تركيز (3) جزء بالمليون من محلول أيون الزنابق II ثم أضيف لكل من الحجم الفضلى من الكاشف وامل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر بعدها وضعت في حمام مائي تراوحت فيه درجة الحرارة من (20-80) ° لمدة عشر دقائق وقيس الامتصاص عند max لكل معقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع .

### 2-8-4 تأثير الدالة الحامضية

أ- دراسة تأثير الدالة الحامضية على معقد الخارصين :

أخذت قنيتان مجميتان سعة (10) مليلتر ووضع في كل منها (1) مليلتر من تركيز (2) جزء بالمليون من محلول أيون الخارصين II ثم أضيف إليها 3 مليلتر من الكاشف بعدها أضيف إلى القنينة الأولى حجوم مختلفة من محلول (0.1) مولاري حامض الهيدروكلوريك وفي القنينة الثانية أضيف حجوم مختلفة من محلول (0.1) مولاري هيدروكسيد الصوديوم وبهذا تم الحصول على مدى من الدالة الحامضية يتراوح ما بين (3-9.5) تقريباً والحمل الحجم إلى حد العلامة بالماء المقطر بعدها قيس الامتصاص عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم للمعد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها لكل محلول في خلية المرجع .

#### ب- دراسة تأثير الدالة الحامضية على معدد الكاديوم والزنبيق :

التجربة (أ) في أعلاه أعيدت نفسها مع معدد الكاديوم والزنبيق وباستخدام تركيز (1) و(4) جزء بالمليون على التوالي لكلا المعددين وسجل الامتصاص عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم لكل معدد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع.

### 9-2 بناء منحنيات المعايرة construction of calibration curve

#### منحني المعايرة لمعدد الخارصين

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر وأضيف إليها (1) مليلتر من تراكيز مختلفة تراوحت بين (0.1-6) جزء بالمليون من محلول أيون الخارصين II ثم أضيف إليها (3) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (0.001) مولاري مع اتباع الظروف الفضلى الأخرى المثبتة ثم أكمل الحجم بالماء المقطر إلى حد العلامة وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (462.5) نانوميتر .

#### 2-9-2 منحني المعايرة لمعدد الكاديوم

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر وأضيف إليها (1) مليلتر من تراكيز مختلفة تراوحت بين (0.1-10) جزء بالمليون من محلول أيون الكاديوم ثم أضيف إليها (3) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (0.001) مولاري مع اتباع الظروف الفضلى الأخرى المثبتة ثم أكمل الحجم بالماء المقطر إلى حد العلامة وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (448.5) نانوميتر .

#### 3-9-2 منحني المعايرة لمعدد الزنبيق

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر وأضيف إليها (1) مليلتر من تراكيز مختلفة تتراوح بين (0.1-5) جزء بالمليون من محلول أيون الزنبيق II ثم أضيف إليها (3) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (0.001) مولاري مع اتباع الظروف الفضلى المثبتة ثم أكمل الحجم بالماء المقطر إلى حد العلامة وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (560) نانوميتر .

#### 10-2 دراسة طبيعة المعقدات الذائبة

خلال هذه الدراسة تم إيجاد نسبة الأيون الفلزي إلى الكاشف للمعقدات المتكونة في المحلول وبأستعمال طريقتي التغيرات المستمرة والنسبة المولية .

## 2-10-1 طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) (158)

### Continous variations (Jobs) method

أخذت ثلاث مجاميع من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر ووضعت حجوم مختلفة تراوحت ما بين (0.5 الى 4.5) ليلتر من تركيز  $(1 \times 10^{-4})$  مولاري من محلول أيون الخارصين II في المجموعة الاولى ومن محلول أيون الكادميوم II وبالتركيز نفسه في المجموعة الثانية ومن محلول أيون الزئبق II وبالتركيز نفسه في المجموعة الثالثة ثم أضيف إليها حجوم مختلفة تراوحت ما بين (4.5 الى 0.5) مليلتر من الكاشف بتركيز  $(1 \times 10^{-4})$  مولاري بحيث يصبح الحجم في جميع القناني متساوي مع الاختلاف بنسب الاضافات مع اتباع الظروف الفضلى لكل معقد ثم أكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وسجل الامتصاص عند max لكل معقد مقابل محاليل الكشاف المحضرة بالطريقة نفسها كمحلول مرجع .

## 2-10-2 طريقة النسب المولية (159) mole ratio method

أخذت ثلاث مجاميع من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر ووضع في كل مجموعة (2.5) مليلتر من تركيز  $(1 \times 10^{-4})$  مولاري من محاليل أيونات الخارصين II والكادميوم II والزئبق II على التوالي , ثم أضيف إليها مجموع مختلفة من الكاشف ذي التركيز  $(1 \times 10^{-4})$  مولاري تراوحت ما بين (0.5-7) مليلتر ثم أتبعته الظروف الفضلى المثبتة لكل معقد واکمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وقيس الامتصاص لكل مجموعة عند max لكل معقد .

## 2-11 تعيين شحنة المعقد (160)

### أ – معقد الخارصين :

تم تعيين شحنة المعقد بطريقة كروماتوغرافيا التبادل الأيوني باستعمال مبادل سالب نوع Amber lite Resin IRA – 400 (cl) وآخر موجب نوع (Na) Amber lite Resin IR -120 اذ تم اجراء عملية الانتفاخ للمبادل بوضعه في الماء المقطر لمدة 24 ساعة مع اتباع بقية العوامل الأخرى لتحضير المبادل , ثم أخذت سماتان قطر الواحدة منها (2) سم ووضع أسفلها صوف زجاجي بعدها تملأ السمامة بالمبادل وبارتفاع (3) سم مع الأخذ بنظر الاعتبار عدم ترك مسافات بين حبيبات المبادل وان يغطي السطح العلوي للمبادل بالماء المقطر اللاأيوني بمسافة (2) سم بعدها أخذت قنيتان حجميتان سعة (25) مليلتر ووضع في كل منها (2.5) مليلتر من محلول أيون الخارصين بتركيز (10) جزء بالمليون ثم أضيف لها (7.5) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (0.001) مولاري وبعدها اكمل الحجم بالماء المقطر اللاأيوني لغاية العلامة ثم سكبت احدهما في العمود الذي يحتوي مبدلاً أيونياً سالباً والاخرى في السمامة التي تحتوي مبدلاً أيونياً موجباً وعلى أربع دفعات ثلاث دفعات (5) مليلتر والأخيرة (10) مليلتر ثم قيس الامتصاص عند 462.5 نانوميتر لمعقد الخارصين .

### ب- معقد الكادميوم والزئبق

أعيدت طريقة العمل نفسها في أعلاه لكل من معقدي الكادميوم والزئبق وقيس الامتصاص عند الطول الموجي 448.5 و560 نانوميتر على التوالي .

## 2-12 الدقة Precision

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

## 13-2 الضبط Accuracy

عين ضبط الطريقة المتبعة لتقدير هذه الأيونات الفلزية مع الكاشف المحضر بتطبيق الظروف الفضلى لمنحنيات المعايرة التي تم الحصول عليها من التجارب السابقة فقط تم احتساب الخط النسبي المئوي (%Era) من العلاقة

$$\text{Era \%} = \frac{d}{M} \times 100 \quad \text{--- (1 (2-1))}$$

اذ ان :

D = الفرق بين القراءة التحليلية والحقيقة

M = القيمة الحقيقية

كذلك تم احتساب النسبة المئوية للاستيعادية %Re من العلاقة

$$\text{Re\%} = 100 \pm \text{Era \%} \quad \text{(2-2)}$$

## 14-2 الحجب Masking

### 1-14-2 حجب الأيونات التي يمكن أن تتداخل مع أيون الخارصين II .

1- أخذت قنينة حجمية سعة (10) مليلتر ووضع فيها (1) مليلتر من تركيز (3) جزء بالمليون من محلول أيون الخارصين وأضيف إليها (3) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (0.001) مولاري واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد الزنك وأكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (462.5) ناتوميتر مقابل محلول الكاشف في خلية المرجع .

2- أخذت مجموعة من القننات الحجمية سعة (10) مليلتر وأضيف لكل منها (1) مليلتر من محلول أيون الخارصين بتركيز (3) جزء بالمليون تبعها اضافة (1) مليلتر من محاليل الأيونات المتداخلة كلاً على انفراد ثم أضيف (3) مليلتر من محلول الكاشف (0.001) مولاري ورفعت قيمة الدالة الحامضية الى (7) واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد الخارصين وأكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (462.5) ناتوميتر مقابل محلول المرجع , والغرض من هذه الدراسة لمعرفة تأثير الأيون المتداخل على امتصاصية معقد الخارصين .

3- أخذت مجموعة من القننات الحجمية سعة (10) مليلتر ووضع فيها (1) مليلتر من تركيز (3) جزء بالمليون من محلول أيون الخارصين ثم أضيف (2) مليلتر من (0.01) مولاري من عوامل الحجب المختلفة عند PH=7 والعوامل هي حامض التاتاريك ,

حامض الاوكزاليك , حامض الستريك , حامض الاسكوريك , ماء سلفوسالسليك وفلوريد الصوديوم كلاً على انفراد بعدها تم اضافة (3) مليلتر من محول الكاشف (0.001) مولاري ثم تنظم الدالة الحامضية الى (7) واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد الخارصين وأكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند (462.5) ناتوميتر مقابل محلول المرجع اذ ان الغرض من هذه الدراسة هو تحديد مدى تأثير عوامل الحجب على امتصاصية لمعقد قيد الدراسة .

4- تم تكوين مزيجين مزيج رقم (1) يتكون من (0.01) مولاري عند  $PH=7$  من كل من حامض الستريك , فلوريد الصوديوم و 10.1 فينوانترولين , اما المزيج رقم (2) فيتكون من (0.01) مولاري عند  $PH=7$  من كل من حامض الثارتريك و حامض الأوكزاليك , ثم أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر وضع فيها (1) مليلتر من تركيز (3) جزء بالمليون من محلول أيون الخارصين ثم أضيف اليها مجموع مختلفة من أحد المزيجين مع تثبيت حجم المزيج الآخر , كما مبين في الجدول رقم (3-4) .

#### 2-14-2 حجب الأيونات التي تتداخل مع أيون الكادميوم II :

أ- تعاد نفس طريقة العمل المتبعة في النقاط (1, 2, 3) من الفقرة السابقة (2-14-1) ولكن بتغيير تركيز الأيون الفلزي وجعله (5) جزء بالمليون من محول أيون الكادميوم وتثبيت الدالة الحامضية عند  $PH=6.5$  والقياس عند max لمعقد الكادميوم .

ب- تم تكوين مزيجين المزيج رقم (1) يتكون من (0.01) مولاري عند  $PH=6.5$  من كل من حامض الأوكزاليك و حامض الستريك , اما المزيج رقم (2) فيتكون من (0.01) مولاري عند ( $PH=6.5$ ) من حامض التارنريك و حامض الاسكوريك , ثم أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر ووضع في كل منها (1) مليلتر من تركيز (5) جزء بالمليون من محول أيون الكادميوم ثم أضيف اليها حجوم مختلفة من أحد المزيجين مع تثبيت حجم المزيج الآخر , كما مبين في الجدول رقم (3-8) .

#### 2-14-3 حجب الأيونات التي تتداخل مع أيون الزئبق II

أ- تعاد نفس طريقة العمل المتبعة في النقاط (1, 2, 3) في الفقرة (2-14-1) ولكن بتغيير تركيز الأيون الفلزي وجعله (3) جزء بالمليون من محلول أيون الزئبق II وتثبيت الدالة الحامضية عند  $PH=8$  وقياس الامتصاص عند max لمعقد الزئبق .

ب- تم تكوين مزيجين , المزيج رقم (1) يتكون من (0.01) مولاري عند  $PH=8$  من كل من حامض الستريك و حامض التارنريك , أما المزيج رقم (2) فيتكون من (0.01) مولاري عند ( $PH=8$ ) من حامض الأوكزاليك و 10.1 فينوانتروليت , ثم أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر ووضع فيها (1) مليلتر من تركيز (3) جزء بالمليون من محلول أيون الزئبق ثم أضيف اليها حجوم مختلفة من أحد المزيجين مع تثبيت حجم المزيج الآخر , كما مبين في الجدول رقم (3-12) .

## 2-15 ترسيب المعقدات

### 2-15-1 ترسيب معقد الخارصين

تم تحضير معقد الخارصين بنسبة 1:-2 من أضافة (0.317) غرام من الكاشف المذاب في الايثانول بصورة تدريجية مع التحريك الى (0.068) غرام من كلوريد الخارصين المذاب في الماء المقطر حيث لوحظ تكون راسب بني محمر عند ترك المحلول ليستقر الى اليوم التالي . رشح المحلول وغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم بالاستيون وترك ليجف .

### 2-15-2

تم تحضير معقد الكاديوم بنسبة 1:-2 من أضافة (0.314) غرام من الكاشف المذاب في الايثانول بصورة تدريجية مع التحريك الى (0.1005) غرام من كلوريد الكاديوم المائي المذاب في الماء المقطر حيث لوحظ تكون راسب قهوائي عند ترك المحلول ليستقر الى اليوم التالي . رشح المحلول وغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم بالاستيون وترك ليجف .

### 2-15-3

تم تحضير معقد ال بنسبة 1:-2 من أضافة (0.317) غرام من الكاشف المذاب في الايثانول بصورة تدريجية مع التحريك الى (0.136) غرام من كلوريد الزئبق المذاب في الماء المقطر حيث لوحظ تكون راسب قهوائي غامق عند ترك المحلول ليستقر الى اليوم التالي . رشح المحلول وغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم بالاستيون وترك ليجف .

## 2-16 دراسة ذوبانية الرواسب

بعد أن تم تنقية رواسب المعقدات الثلاثة باستعمال كحول الايثانول المطلق , تم اجراء دراسة لمعرفة ذوبانية هذه الرواسب في بعض المذيبات القطبية وغير القطبية الايثانول , الاستيون , الايثر , الداويكسان , الكلوروفول , البنزين , كلوريد الكربون والماء المقطر , وذلك بأخذ كمية صغيرة ثابتة من الرواسب في بيكر سعة (25) مليلتر واطافة (5) مليلتر من المذيب المستعمل في كل مرة وتسجيل الملاحظات من الاذابة أو عدمها .

## 2-17 قياس التوصيلية المولارية لرواسب المعقدات

تم تحضير محلول لكل معقد صلب بتركيز (0.001) مولاري في مذبي الاستيون والايثانول اذ أخذ بيكر سعة (25) مليلتر ووضع فيه (0.069) غرام من راسب معقد الخارصين وأذيب باضافة (10) مليلتر من الاستيون , بعدها قيست توصيلية المحلول بجهاز التوصيلية , وأعيدت نفس طريقة العمل بالنسبة لراسب الكاديوم والزنبق ولكن بأخذ (0.074) و(0.083) غرام من راسبي المعقدين على التوالي .

## 2-18 أطياف ال FT-IR للكاشف المحضر ولرواسب المعقدات

سجلت أطياف ال FT-IR للكاشف BTIR 6-NO<sub>2</sub> ولرواسب المعقدات بأستعمال جهاز قياس أطياف ال FT-IR وبواسطة قرص بروميد البوتاسيوم ((1-3), (21-3), (22-3) , ((23-3) .

## 2-19 التطبيقات

تم إجراء تطبيق للطريقة التحليلية المتبعة في البحث بأخذ من عينة راسب طين شط الحلة لتقدير أيونين كالخارصين والكاديوم فيه باتباع طريقة العمل الآتية (169) :-  
جففت عينة الراسب بدرجة حرارة (105)م لمدة 48 ساعة بعد ازالة الأجزاء الصلبة منها ,  
ومن ثم طحنت بهاون خزفي بعدها أخذ (1.00) غرام من العينة الجافة في بيكر سعة (100)  
مليلتر وأضيف إليه (20) مليلتر من حامض النتريك المركز وسخن المزيج الى ان يذوب  
جزء كبير من الراسب ثم ترك البيكر ليبرد وأضيف بعدها قليلاً من الماء المقطر اللأأيوني  
ومن ثم رشح المحلول بواسطة ورق ترشيح نوع (1-Whtaman) وبعدها أكمل المحلول  
الراشح الى (50) مليلتر وبذلك يكون جاهزاً للتحليل بعد ذلك قس م المحلول الى ثلاثة أقسام

### 2-19-1 تقدير أيون الخارصين

أخذت قنينة حجمية سعة (10) مليلتر ووضع فيها (1) مليلتر من الراشح (القسم الأول)  
ويضاف له (3) مليلتر من الكاشف بتركيز (0.001) مولاري كما وتم اضافة الحجم  
الفضلي من المزيجين رقم (1) و(2) من عوامل الحجم (2-14-1) ثم اكمل الحجم لحد  
العلامة بالماء المقطر مع ضبط الدالة الحامضية عند  $PH=7$  وقياس الامتصاص عند الطول  
الموجي للأمتصاص الأعظم لمعقد الخارصين مقابل محلول المرجع .

### 2-19-2 تقدير أيون الكاديوم

يعاد نفس العمل في الفقرة (2-19-1) ولكن باضافة الحجم الفضلي من المزيجين (1) و(2)  
من عوامل الحجب (2-14-2) وضبط الدالة الحامضية عند  $PH=6.5$  وقياس الامتصاص  
لمعقد الكاديوم عند الطول الموجي للأمتصاص الأعظم لمعقد الكاديوم (القسم الثاني من  
المحلول) .

### 2-19-3 تقدير أيون الخارصين والكاديوم بواسطة مطيافية الأمتصاص الذري اللهب

أخذ القسم الثالث من محلول الراشح المحضر في الفقرة (2-19) أعلاه وتم تقدير أيوني  
الخارصين والكاديوم بأستعمال جهاز الامتصاص الذري اللهب نوع Perkin-Elmer ذي  
لهب .

- 1 -
- 2 - H.F. Walton , principles and method of chemical analysis , 2<sup>nd</sup> Edition , Ince , Englewood cliffs , N.J . , (1964) , P.89.
- 3 - O.M. Ramathan , and K.A. AL – Ghannam , the industrial chemistry and industrial pollution , Mousul university , (1991) , P.151.
- 4 - S.P. Liu , and Q. Liu , Anal . sc : (2001) , 17 , 239 .
- 5 - S . viceute , Z.F. Quciroz , and E.A.G. zagatto , talanta , (2002) , 57 , 475 .
- 6 - R.W. Stanley , and G.E. chancy , Talanta , (1966) , 13 , 1619.
- 7 - U.G. Gaokar , and M.G. Eshwar , Analyst , (1986) , 111 , 1393.
- 8 - O. Navratil , and R.Frei , Anal , chim . Acta , (1970), 52 , 221.
- 9 - A. Bhalotra , and B.K. puri , Analy . sci , (2000) , 16 .
- 10 - X. Fan , and c . zhn , Analyst , (1998) , 123 , 109 .
- 11 - A.A. Gasam , M.sc. Thesis , (2005) , Babylon university.
- 12 -
- 13 - J.J. Kim , and K.Funabiki , First published as an Advance article on the web , (2001) .
- 14 - G.W. hotimer , Talanta , (1968) , 15 , 2 .
- 15 -
- 16 - M. wang , K. funabiki , and M.matsui , Dyes and pigment , (2003) , 57 , 77 .
- 17 -
- 18 - S. oszwaldowski , and M.jarosc , Review of Anal . chem. , (1992) , 42 , 739 .
- 19 - S. shibuta , M . furukawa , and K.Toel , Anal . chim . Acta , (1973) , 66 , 397 .
- 20 - Budesinsky , and Barnard , "cheletes in Analytical chemistry" (1969) , z .

- 21 - T.E. moore , N.G. Rhod , and R.E. Williams , J. phus .  
ehem ., (1958) , 62 .
- 22 – H. wada and G.nakagawa , Anal . chim . Acta , (1982) ,  
140 , 291 .
- 23 - S.J. Tsai and J.J Hsu , Analyst , (1994) , 119 , 403 .
- 24 - S.J. Tsai and Y. lee , Analyst , (1991) , 116 , 615 .
- 25 - H.G. Hamiltion and H. freiser , Anal . chem. . , (1969) ,  
41 , 1310 .
- 26 – H. wotanabe and K. Akatsuka , Bull . chem. , soc . ,  
(1968) , 41 , 620 .
- 27 – A. corsin , I.M. yihi , and H. Freiser , Anal . chem. ,  
(1962) , 34 , 1090 .
- 28 - A.D. Garnovski , A.I. uracv , and V.I. minkin , Arkivoc ,  
(2004) , 29 .
- 29 - H.R. Havoind , Analyst , (1975) , 100 , 769 .
- 30 - A.G. knat , M.sc . Thesis .
- 31 - A.Geronikaki and G.soloupis molecules , (2003) , 8 , 472  
.
- 32 -
- 33 - L.C. feweira and A.S Queiros , chem. , Soc , (1977) , 8, 6  
, 621.
- 34 – M.A. Taner and M.shams , Anal. Sci , (2003) , 19 .
- 35 – T. ponnuswamy and o.chyna , Anal. Sci , (2002) , 18 .
- 36 – N. uenara , K.Fukuda , and Y.shigo , Anal . sci , (1998) ,  
14.
- 37 – N. Kuramoto , Dyes and pigments , (1993) , 21 , 159 .
- 38 – S.L.C. Feweira and C.F. Debrito , Anal . sci . , (1999) ,  
15.
- 39 – A. Bhalotra and B.K. puri , mikro chim . Acta , (2000) ,  
134 , 139 .
- 40 – T. Ishizaki , H. wada , and G. naka Gawa , Anal. Chim .  
Acta , (1988) , 22 , 253 .
- 41 – L. mangsup and N.cha: chit , Anal . sci . , (2003) , 19 .

- 42 – L.S.G . Teixeira , A.S. Queiroz , and R.L.C. Ferreira , mikro chim . Acta , (1998) , 129 , 103 .
- 43 – M.J. Ahmed , I.Jahan , and S.Banoo , Anal . sci , (2002) , 18 .
- 44 – G.Y. sarkis and S.AL-Azawi , J. chem. Eng . data , (1972) , 17 , 4 , 516 .
- 45 – D. Simor and T.Deligeorgier , J.prakt chem. , (1984) , 326 , 152 .
- 46 – L. sommer and V.M. Ivanov , Talanta , (1967) , 14 , 171 .
- 47 – E. ohyoshi , polyhedron , (1986) , 5 , 6 , 1165 .
- 48 – J. Dolezai and L.Sommer , (1994) , 59 .
- 49 - M. Langoya and L. sommer , Talanta , (1969) , 16 , 681.
- 50 – V.M. Ivanov and O.V. Kuzuetsova , Talanta , (1999) , 48 , 1 .
- 51 – Z. yarui , J. wanguan , and L. wei , Indian jor. Of chem. (1996) , 35 , 1009 .
- 52 – M.H. Gandhi and K.C. pothak , Indian jor. Of chem. , 1986 , 25 , 499 .
- 53 – L.S. Gomes , A.C. costa , and M. korn , mikro , chem. Acta , 2001 , 29 , 137 .
- 54 – B. kuswandi and R.naray anar wamy , J. of Environ Monit , 1999 , 1 , 109 .
- 55 – B. subrahmanyam and M.C. Esh war , Anal , chim , Acta , 1976 , 82 , 435 .
- 56 – E.B. Edward , J. of chromatography , 1983 , 25 , 253 .
- 57 – B.K. Reddy and A.V. Reddy , Anal . Sci , 2003 , 19 .
- 58 – V.A. lemos and S.L.C. Ferreira , Talanta , 2002 , 58 , 475 .
- 59 – X. Fan and C. zhu , Michr chemical jori , (1998) , 59 , 284 .
- 60 – L. wuping and L.qiping , Fresenius journal of Anal , chem. , 1994 , 350 , 671 .

- 61 – W. lee , cih . lee , and Y.S. kim , Bull . Korean . chem. 2002 , 32 , 8 .
- 62 – E.Y. hashem and S.M. Hussain , spectro chim. Acta , 2002 , part A.
- 63 – C. Tsurumi and H. Kamada , Analyst , 1981 , 106 , 944.
- 64 – C.P. zhang and T. zezhon , Talanta , 1982 , 29 , 1119 .
- 65 – A.A.R. Gasim , M.sc. Thesis , Babylon university , 2005 .
- 66 –
- 67 – L.S. Mohammad , M.sc. Thesis , Baghdad universily , (2001) .
- 68 – M.N, AL- Zakom , the chemistry of transition element , Basrah university , (1986) , p.(286) .
- 69 – E. Barni , P.savarino , and R. lavorere , Dyes and pigments , 1985 , 83 .
- 70 – A.M. jafer , "coordination chemistry" Baghdad university , 1985 , 197 .
- 71 – See ref , 26 , P. 624 .
- 72 – W. sheng , S.N. kui , and Y. Fang , Talanta , (1981) , 28 , 189 .
- 73 – M. Furnkawa and S. shibata , Anal. Chim. Acta , (1982) , 140 , 301 .
- 74 – R.G. Anderson and nickless , Talanta , 1967 , 14 , 1221 .
- 75 – R.Q. Brewster and F.B. Dains , J. Am. Chem. Soc , 1936 , 58 , 1364 .
- 76 – M. Matsui
- 77 –
- 78 – F.A. cotton and J. wllkinson , "Basic inorganic ehemisty" Transaleted by Dr. M.N.AL – Zakom , (1986) , P.549 .
- 59 – See Ref 81 , P. ssz .
- 60 – L. wuping and L. Qiping , Fresenius Jonrnal of Anal , chem. , 1994 , 350 , 671 .
- 61 – W. hee , C.H. lee , and Y.S. kim , Bull . Korean . chem. 2002 , 32 , 8 .

- 62 – E.Y. hashem and S.M. Hussain , spectro chim Acta , 2002 , Part A .
- 63 – C. Tsurumi and H. kamada , Analyst , 1981 , 106 , 944 .
- 64 – C.P. zhang and T.zezhon , Talanta , 1982 , 29 , 1119 .
- 65 – A.A.R. Gasim , M. Sc. Thesis , Babylon university , 2005
- 66 .
- 66 –
- 67 – L.S. Mohammad , M. Sc. Thesis , Baghdad universily , (2001) .
- 68 – M.N. AL – Zakom , "The chemistry of transition element , Basrah university , (1986) , P.(268) .
- 69 – E. Barni , P.savarino , and R.lavorere , Dyes and Pigments , 1985 , 83 .
- 70 – A.M. Jafer , "coordination chemistry" , Baghdad university , 1985 , 197 .
- 71 – See ref. 26 , P. 624 .
- 72 – W. Sheng , S.N. kui , and Y.fang , Talanta , (1981) , 28 , 189 .
- 73 – M. Furnkawa and S.shibata , Anal , chim , Acta , (1982) , 140 , 301 .
- 74 – R.G. Anderson and nickless , Talanta , 1967 , 14 , 1221.
- 75 – R.Q. Brewster and F.B. Dains , J. Am. Chem. Soc. , 1936 , 58 , 1364 .
- 76 – M. Matsu:
- 77 –
- 78 – F.A. cotton and J. wllkinson , "Basic inorganic chemisty" Transaleted by Dr. M.N.AL – Zakom , (1986) , P. 549 .
- 79 – See Ref 81 , P. 552 .
- 80 – E. Shams , A. Babaei , and M. Soltaninezhed , Anal . chim. Acta , (2004) , 501 , 119 .
- 81 – G. Somer .
- 82 – S.S.M. Hassan and M.M. Habib , Analyst , 1981 , 106 , 1281 .

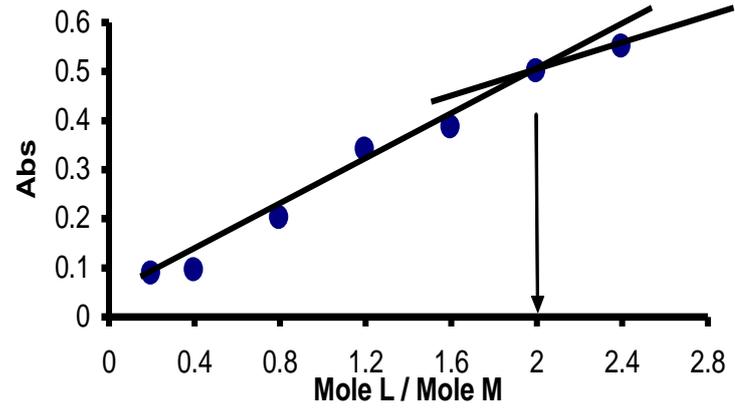
- 83 – M. Kern .
- 84 – S.L.C. Ferreira .
- 85 – K. Lee , Y. Muraoka , and S. motomizu , Anal. Sci. , (2004) , 20 , 183 .
- 86 – R.D. Malinina and I.S. Toropova , J.Article , (1986) , 51 , 9 , 800 .
- 87 – S.A. Kulichenko and V.A. Doroshehuk , J. home , (2002) , 524 , 3 .
- 88 – C. Borfuh , H. Ialin , and H. Tsai , J. of food and dray Anal. , (2003) , 11 , 1 .
- 89 – T. Nakai , Y. sasaki , and S. Tagashira , Anal. Sci , (2004) , 20 .
- 90 – Q. Hu
- 91 – J. stary and J. Ruzika , Talanta , (1996) , 8 , 296 .
- 92 – Z. marczenko , "speetrophotometric Determination of elememt" johan wiley and sons , Inc. , Warsaw , (1976) , 3 .
- 93 – W.H. Evans and C.S. sayers , Analyst , (1972) , 97 , 453.
- 94 – H.W. Goo , Y. Li , and Q. songye , Korean . chem.. Soc , (2001) , 22 , 6 , 236 .
- 95 – N.K. Agnihotri , S. Rathani , V.K. singh , and H.B. singh , Anal. Sci , (2004) , 20 , 955 .
- 96 – L.S.G. Teixeira and A.C.S. costa , J. Braz . chem. Soc , (1999) , 10 , 1 , 46 .
- 97 – Y. Zhu and L. wang , Analyst Abstraet , (1989) , 51 , 5 .
- 98 – H.R. Hovind , Review Analyst , (1972) , 100 , 1196 .
- 99 – H.A.M. Saleh , A.A. AL Kadhumi , and N.A. Fakhri , J.collage of Educ , Salahaldin university , (1990) , 2 , 2 .
- 100 – S.I. Gusev , M.V. zhvalkina , and I.A. kozhevnikova , Zh. Anal. Khim. , (1971) , 26 , 1493 .
- 101 – S.B. Savvin , R.F. Propistova , and E.A. Likhonina .
- 102 - الكيمياء الحيوية للعناصر النادرة , د. سعد عبد محمد , جامعة صلاح الدين  
مديرية دار الكتب والطباعة والنشر و جامعة الموصل .
- 103 – See Ref 102 , P. (101) .

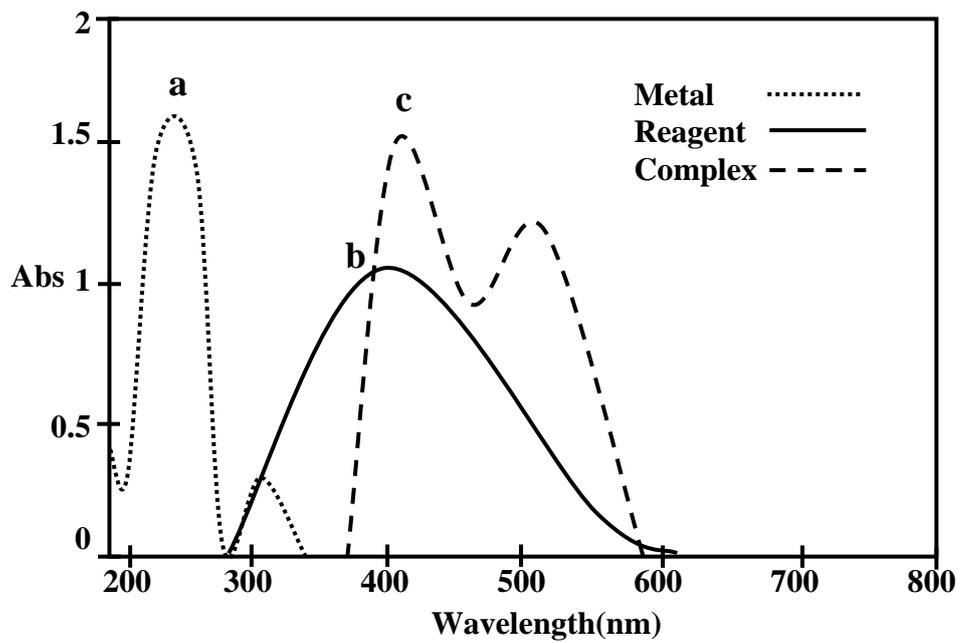
- 104 – H. guchang , Y.H. sung , and S. Dahuang , Analyst , (1999) , 124 , 1695 .
- 105 – See Ref. 99 .
- 106 – C. Barfuh , H. lalin , H. Tsai , J. of food and Drug , Analyst , (2003) , 11 . 1 .
- 107 – W. Matczak , J.monolingnal , (2003) , 2 , 36 .
- 108 – E.N. Iliadou .
- 109 – R.M. Mondragon , A. Baeza , and J.G. Ibanes , Anal . Sci , (2002) , 18 , 191 .
- 110 – Yonsnian , Talanta , (1998) , 47 , P.(137) .
- 111 – C.C. chang and S.J. Jiang , J. of Anal. Atawe spee. , (1997) , 12 , 75 .
- 112 – See Ref. 95 , 477 .
- 113 – Berthelot and .
- 114 – J. stary , Anal. Chem. Acta. , (1963) , 28 , 132 .
- 115 – R. saran and K. Baishga , Indian journal of chem. , (2001) , 40 , 4 , 433 .
- 116 – M.J. Ahmed and M.T.I. chowdhury , Anal. Sci , (2004) , 20 , 987 .
- 117 – A.S. Mahdi , M. Sc. Thesis , Baghdad university , (1994) .
- 118 – K.G. AL- Adely and F.H. Hussein , national Jour. Of chem. , (2001) , 1 , 87 .
- 119 – L.P. Adamovich and N.M. shkabara , Zh. Anal. Khim , (1971) , 26 , 548 .
- 120 – S.B. savvin and E.A. Likhonina , Zh. Anal. Khim , (1970) , 25 , 423 .
- 121 – V. Armeanu and E. Dragusin , Revue Roum. Chim. , (1971) , 16 , 1357 .
- 122 –
- 123 – See Ref 81 , P. (ssz) .
- 124 – J.D. Lee , Anew concise inorganic chemistry , Edition , van nostrand Rein hold , (1977) , 346 , 390 .

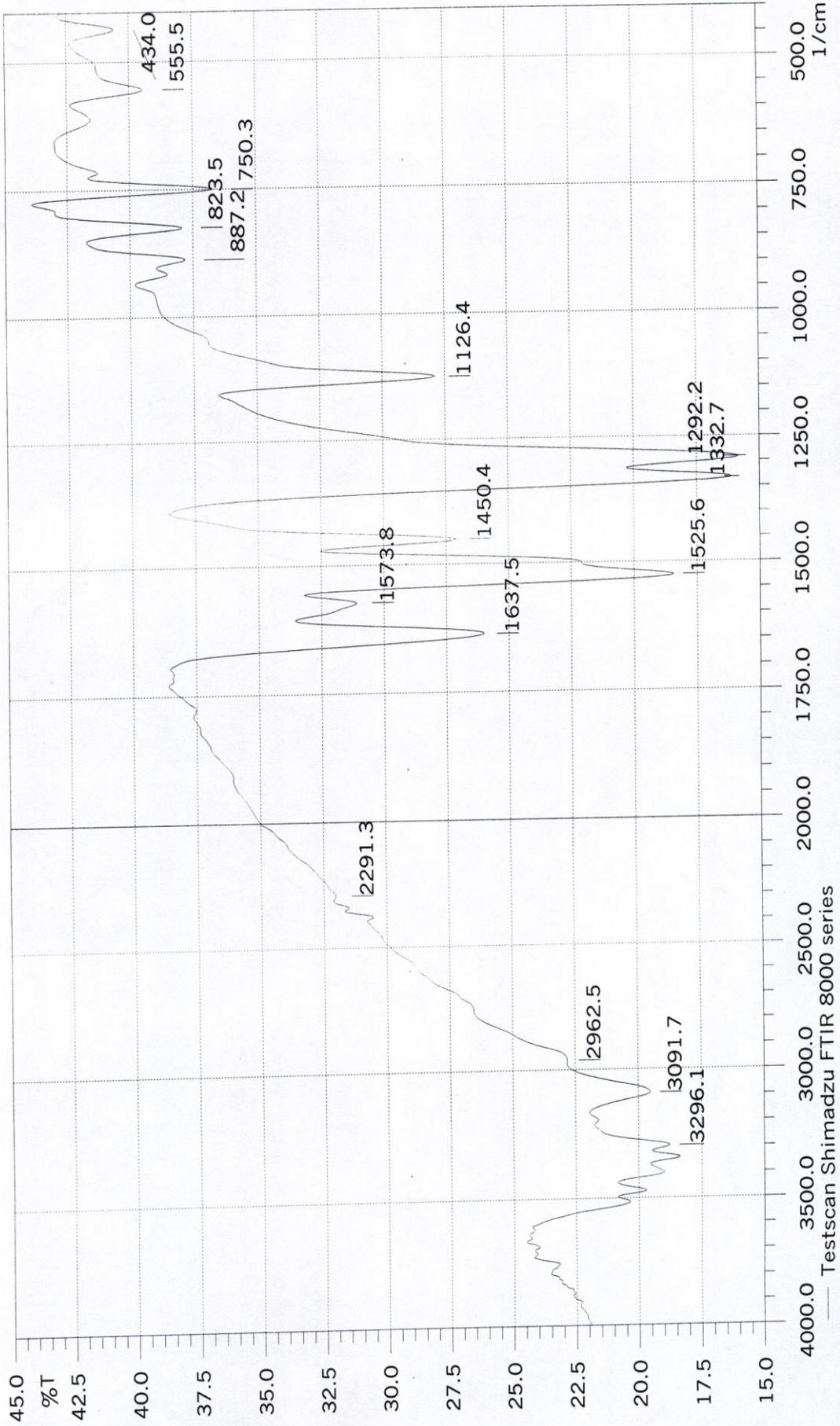
- 125 – S.B. Adeloju , H.S. ohinds , and R.K. Tandon , Anal. Chim. Acta , (1994) , 285 , 35 .
- 126 – T. Takashi , S. Hagao , and Y. norinobu , Anal. Sci. , (1996) , 12 , 477 .
- 127 – R.E. Taljaard , T.F. Vanstaden , J. chem. , (1999) , 52 , 1 .
- 128 – M.J. Sienko and R.A. plane , chemical principle , and properties , 2<sup>nd</sup> Fdition , Me Graw – Itill , Ine (1974) , 9 .
- 129 – C.R. Vekhande , modern Inorganic chemistry , oriet Longman , (1975) , 29 , 315 .
- 130 – V.V. cosofret , P.G. zngravescu , and G.E. Baiulesu , Talanta , (1977) , 24 , 461 .
- 131 – T. Nomura and M. Fujisawa , Anal. Chim. Acta , (1986) , 182 , 267 .
- 132 – H. Khalifa and M. Allan , Anal. Chim . Acta , (1960) , 22 , 421 .
- 133 – C. Faller , N.Y. stojko , G. Henze , and H.Z. Brainina , Anal. Chim. Acta , (1999) , 396 , 195 .
- 134 – T.H. Nguyen , J. Bomon , N. Leermakers , and W. Boeyens , x-ray speet. , (1998) , 27 , 277 .
- 135 – L. Bennun , V.H. Gillette and E.D. Greaves , speetro – chimica Acta , (1999) , 54 , 1291 .
- 136 – L. Balint , I. vedrina , B, sebecic , J. Momirovic , and M. Horvatic , Mikro chimica Acta , (1997) , 127 , 61 .
- 137 – J. vedrina , D. dragogevic , and S. cadez , Anal. Chim. Acta , (1997) , 335 , 151 .
- 138 – V.A. khvostikov , G.F. Telegin , and S.S. Grazhulene , Jour. Home , (2002) , 19 , 3 .
- 139 – H. Sakamoto , T. Tomiyasu , and N. yonehare , Anal , Sci , (1992) , 8 , 35 .
- 140 – Y. okamoto , T. kumamra , S. Hara , H. Matsuo , and M.kiboku , Bull , chem. Soc. , (1987) , 60 , 3053 .

- 141 – L.J. Blamchard and J.D. Robertson , *Analyst* , (1997) , 122 , 1261 .
- 142 – D. Sandhya and M.S. Subramanian , *Radio chimica Acta* , (1994) , 65 , 105 .
- 143 – H.O. chem. , D.C. paschal , D.T. miller , and J.D. morrow , *atom. Spectr.* , (1998) , 19 , 176 .
- 144 – J. pereziglesias , H. secolago , J.M. Fernandezolis , J.M. castrorower , and V. sonzalezrodriguez , *Anal . lett.* , (1997) , 30 , 317 .
- 145 – A. Ramesh , *Analyst* , (1993) , 188 , 945 .
- 146 – N.A.H. Nassar , M.S.C. Thesis , Babylon university , (2003) .
- 147 – K.G.K. Al- Adely , F.H. Hussein , and A.M.A Habiban , *National Jour. Chem.* , (2001) , 3 , 424 .
- 148 – K.J.K. AL- Adely , ph. O. Thesis , Baghdad university , (2000) .
- 149 – H.B. Singh , B. Kumar , R.L. sharma , and M. Katyal , *Analyst* , (1989) , 114 , 853 .
- 150 – A.Y. El – sayeal , *Anal. Lett.* , (1998) , 31 . 1905 .
- 151 – A. Amin and T.ohamed , *jour. Of solution chem.* , (1993) , 22 .
- 152 – K. Hassan , A.N. AL- sharify , and Y.O. Mussa , *jour. Babylon university* , (2002) , 7 , 378 .
- 153 – R.Q. Brewster and F.B. Dains , *J. AM. Chem. Soc.* (1936) , 58 , 1364 .
- 154 – S.I. Gusev , M.V. Zhvakina , and I.A. Kozhevnikov , *zh. Anal. Khim.* , (1971) , 26 , 859 .
- 155 – A.A. Ghali , (1971) , 26 , 859 .
- 156 – I. vogel Arthur , *macro and semimicro Aualitative inorganic Analysis* , (1953) , 64 .
- 157 - See Ref. 156 .

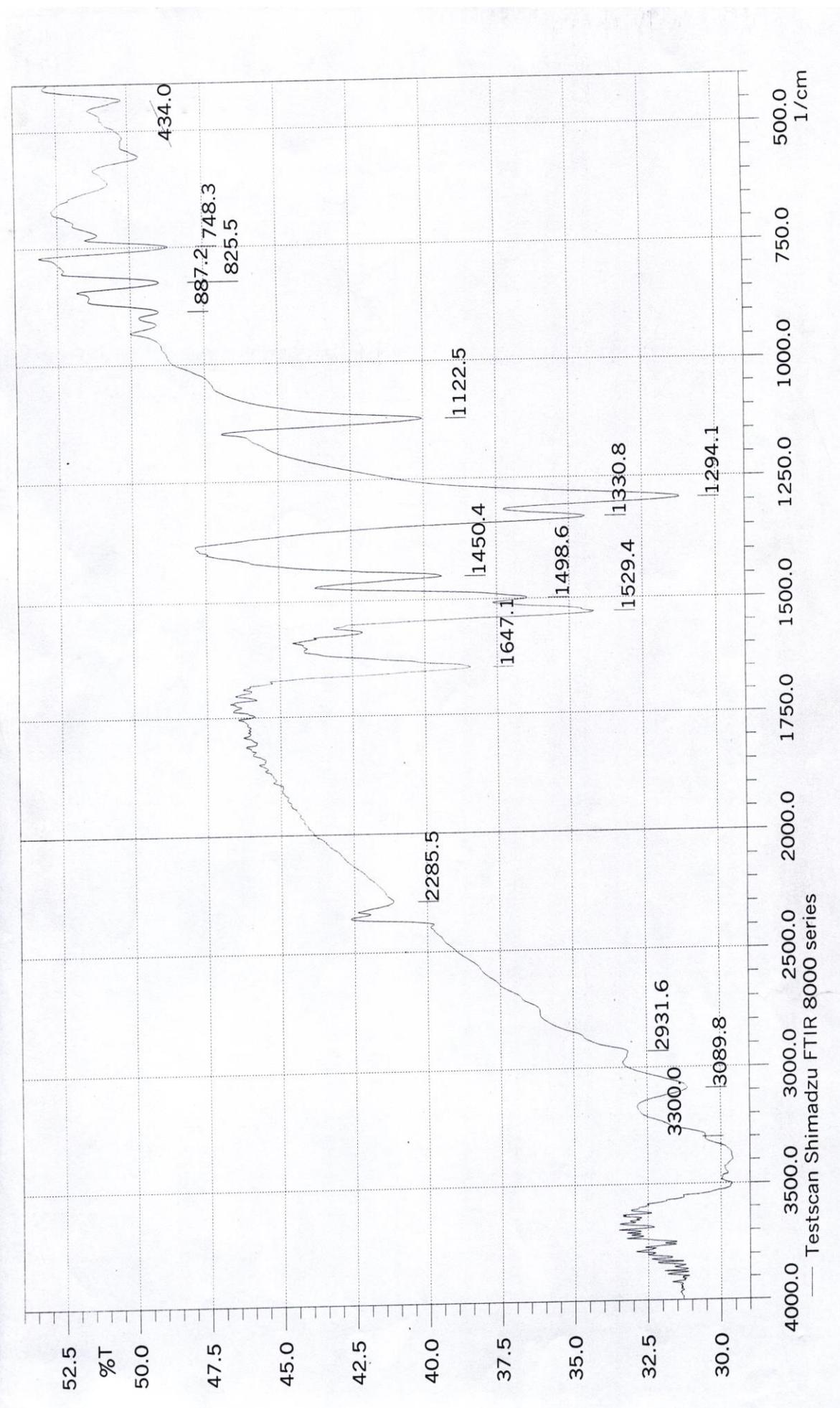
- 158 – W.C. vosburgh and G.R. cooper , J.Am. chem. Soc. , (1941) , 63 , 437 .
- 159 – A.E. Harvey and D.L. Manning , J.Am. chem. Soc. , (1950) , 72 , 4488 .
- 160 – Y.O. Mussa , M.Sc. Thesis , Babylon university (2002).
- 161 – H. shuker , M. Sc. Thesis , mosul university (1992) .
- 162 – W. Abd AL- Azezz , ph. D. Thesis , Mosul university (1990) .
- 163 – M.M.S. AL- Taea , ph.D. Thesis , Babylon university (1999) .
- 164 – M.R. Gonjali , F. Mizania , and M.S. niasari , Anal. Sci , (2003) , 19 .
- 165 – A.G. catchpole , W.B. Foster , and R.S. Holden , Spectro chimica Acta , (1962) , 18 , 1353 .
- 166 – E.D. Faisal , M.Sc. Thesis , Baghdad university (19681).
- 167 – M.R. mohamoud , A.M. Hammon , and S.A. Ibrahim , Zh. Phys. Chem. , (1984) , 265 , 203 .
- 168 – K. veno , J. Amen chem. Soc. , (1957) , 79 , 3066 .
- 169 – B. Shunlichiro , D. carter , and Q. Fernand , chem. Commun , (1967) , 1301 .
- 170 – N.B. colthup , L.H. Daly and S.E. wiberley , Introduction to Infrared and Raman spectroscopy , (1972) , 2<sup>nd</sup> Ed. , Inc .
- 171 – K. Nakamoto , Infrared spectro of Inorganic and coordination compounds , (1970) , 2<sup>nd</sup> Ed. , Ine. , 166 .
- 172 – D. Betteridge and P.john , Anolyst , (1973) , 98 , 377 .
- 173 – M.R. Dack , Solution and solubilities , (1976) , 2 , 3 , 98.
- 174 – W.J. Geary , coord. Chem. Rev. , (1971) , 7 , 81 .







الشكل (3-22) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدن الكاديوم



الشكل (3-21) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدن الخارصين

## Abstract

The research includes the reparation of organic reagent 4-(6-Nitro-2-benzothiazolylazo)resorcinol (6-NO<sub>2</sub>-BTAR), and this reagent identified by using infrared and ultraviolet visible techniques.

A spectrophotometric method for the determination of Zinc II, Cadmium II, and Mercury II with this reagent was developed. The wavelength of maximum absorption for the reagent is (414) nm and for complexes formed between these ions with this reagent was found at (462.5, 448.5, 560) nm 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 (0.2-3.0) ppm for Zinc with a correlation coefficient ( $r=0.9984$ ) and molar absorptivity  $\epsilon= 5846.74 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  and Sandell sensitivity was  $0.0011 \mu\text{g.cm}^{-2}$ , for Cadmium the range was (0.4-4.0) ppm with a correlation coefficient ( $r=0.9925$ ) and molar absorptivity  $\epsilon= 4653.36 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  and Sandell sensitivity was  $0.0024 \mu\text{g.cm}^{-2}$  and for Mercury the range was (0.2-3.0) ppm with a correlation coefficient ( $r=0.9983$ ) and molar absorptivity  $\epsilon= 8944 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  and Sandell sensitivity was  $0.0023 \mu\text{g.cm}^{-2}$ .

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 (2:1) for all complexes at pH=(6, 7, 7.5) respectively.

The degree of dissociation ( $\alpha$ ) and the stability constant ( $K_{\text{sta.}}$ ) of the complexes were calculated. It was equal to ( $\alpha=0.132$ ,  $K_{\text{sta.}}=1 \times 10^8 \text{ L}^2.\text{mol}^{-2}$ ) for Zinc complex, ( $\alpha=0.26$ ,  $K_{\text{sta.}}=1.4 \times 10^7 \text{ L}^2.\text{mol}^{-2}$ ) for Cadmium complex, and ( $\alpha=0.227$ ,  $K_{\text{sta.}}=1.7 \times 10^7 \text{ L}^2.\text{mol}^{-2}$ ) for Mercury complex and this refer to that complexes have a high stability.

Precision and accuracy of the analytical procedure showed for (3, 10, 2) ppm of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) that R.S.D% was equal to (1.6, 1.23, 3)% and ( $E_{\text{rel}}$ ,  $R_e$ )% were found to be (-1.16, -1.3, -1)% (98.84, 98.7, 99)% for these ions, respectively.

All the complexes were found to be equal charged by passing a solution of each complexes through cationic and anionic resin.

The interferences of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  ions, as well as the studied ions were described, and they masked by suitable masking agent.

Finally, 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 three formed complexes with the reagent (6- $\text{NO}_2$ -BTAR).

**Spectrophotometric Determination of  
Zn (II), Cd (II), and Hg (II)  
Using The Organic Reagent  
4-(6-Nitro-2-benzothiazolylazo)Resorcinol**

**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  
Mohammed Kuion Kahloul  
B.Sc. Babylon University 1994**