التقدير الطيفي لايونات الكروم(VI) والمولبيدنيوم(VI) والتنكستن (VI) باستعمال الكاشف الجديد

ﻫ-[(ﻫ-مثيل-ﻫ-بنزوثيازوليل) ازو]- ﻫ-كلورو فينول

رسالة تقدم بها

عقيل مهدي جريو

إلى مجلس كلية العلوم – جامعة بابل

وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير

في علوم الكيمياء

بكالوريوس علوم كيمياء– جامعة الكوفة

2002

الخلاصة

تضمن البحث تحضير الكاشف العضوي الجديد (2- (6- مثيل – 2 – بنزو ثيازوليل آزو) - 4 – كلورو فينول (6-MeBTACLP) ، وقد دعمت الصيغة الجزيئية للكاشف المحضر بإجراء الدراسات الطيفية مثل I.R و Uv-vis .

أجريت دراسة أولية لتفاعل الكاشف (6-MeBTACLP) مع (24) أيون فلزي واستحداث دراسة طيفية لتقدير كل من الكروم (VI) والمولبيدنيوم (VI) والتنكستن (VI) . الطول الموجي للامتصاص الأعظم للكاشف (430) نانومتر ، أما المعقدات المتكونة فكان (517 و 376 و 524) نانومتر لكل من الكروم والمولبيدنيوم والتنكستن على التوالي . تم تحديد الظروف الفضلى لقياس هذه الأيونات بهذا الكاشف و تشمل كمية محلول الكاشف والفترة الزمنية ودرجة الحرارة والدالة الحامضية للمحلول .

حدد منحني المعايرة لكل من هذه الأيونات مع الكاشف فكان بالنسبة للكروم (VI) يقع ضمن مدى (0.3 – 12.0) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط (r=0.9987) وقيمة معامل الامتصاص المولاري ε تساوي (2860) لتر . مول $^{-1}$. سم $^{-1}$ وحساسية ساندل (S = 0.0018) ميكروغرام . سم $^{-2}$ و للمولبيدنيوم (VI) يقع ضمن المدى (0.2 – 8.0) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط (r=0.9997) وقيمة ε تساوي (4151.5) لتر . مول $^{-1}$. سم $^{-1}$ وحساسية ساندل (S = 0.0023) ميكروغرام . سم $^{-2}$ أما بالنسبة للتنكستن (VI) فكان منحني المعايرة ضمن المدى (0.3 – 15.0) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط (r=0.9958) وقيمة ε تساوي (3061.8) لتر . مول $^{-1}$. سم $^{-1}$ وحساسية ساندل (S = 0.0060) ميكروغرام . سم $^{-2}$.

درست هذه المعقدات الذائبة المتكونة من خلال إيجاد نسبة الأيون الفلزي للكاشف (L:M) باستعمال طريقتي التغييرات المستمرة والنسبة المولية فكانت (2:1) عند (pH=7.4) لمعقد الكروم و (1:1) عند (pH=3.4)لمعقد المولبيدنيوم و (2:1) لمعقد التنكستن عند (pH=6.9).

تم حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية (K_{sta}) للمعقدات المتكونة فكانت قيمتها بالنسبة لمعقد الكروم (α =0.141 و $K_{sta} = 7.669 \times 10^9$ لتر ^{2} مول$^{-2}$) ولمعقد المولبيدنيوم (α =0.155 و $K_{sta} = 0.351 \times 10^6$ لتر مول$^{-1}$) ولمعقد التنكستن (α =0.130 و $K_{sta} = 0.990 \times 10^{10}$ لتر^2 مول$^{-2}$) . مما يدل على الاستقرارية العالية للمعقدات .

حدد ضبط الطريقة التحليلية المتبعة و دقتها باستعمال محاليل قياسية من هذه الأيونات مع تركيز قياسي للكاشف . فكانت بالنسبة إلى تركيز (10) جزء بالمليون كروم (VI) (R.S.D % = 0.4) و (Erel % = 2.25 -) و (Re % = 97.75) و(D.L=0.12)

ولتركيـز (5) جـزء بـالمليون مولبيـدنيوم (VI) كانـت (R.S.D % = 0.71) و (Erel % = 1.8) و (Re % = 101.8) و (D.L=0.106) ولتركيز (10) جزء بالمليون تنكسـتن (VI) كانـت (R.S.D % = 1.22) و (Erel % = 1.5) و (Re % = 101.5) و(D.L=0.36) .

عينت شحنة المعقدات الذائبة بإمرارها على مبادل أيوني موجب وآخر سالب فكانت المعقدات متعادلة الشحنة .

حددت منحنيات المعايرة لكل من هذه الأيونات مع الكاشف في مذيب الكلوروفورم فكانت قيمة معامل الامتصاص المولاري (7720 و 12051.5 و 10544.6) لتر . مول $^{-1}$. سم $^{-1}$ لكل من الكروم والمولبيدنيوم والتنكستن على التوالي .

درست التداخلات المحتملة لأيونات (Cu^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}, Ni^{+2}) زيادة على الأيونات قيد الدراسة إذ تم الحجب باستعمال عوامل حجب مناسبة .

تمت دراسة رواسب المعقدات من خلال تحديد بعض الصفات الفيزيائية لها مثل درجة الانصهار وقابلية الذوبان والتوصيلية المولارية بالإضافة إلى قياس طيف الأشعة تحت الحمراء مع اقتراح الصيغة التركيبية للمعقدات المتكونة .

و أخيراً أجري تطبيق للطريقة المتبعة, وقورنت النتائج مع نتائج مطياف الامتصاص الذري.

الفصل الأول

المقدمة Introduction

1-1 مقدمة عامة[1-3]

الكواشف العضوية هي مركبات كيميائية تتفاعل مع عنصر او مجموعة من ايونات عناصر الجدول الدوري فتكون معقدات مخلبية ملونة من خلال ارتباط العناصر بالمجاميع الفعالة للكاشف العضوي.و استخدمت الكواشف العضوية في التحليل الكمي الوزني للكثير من الايونات نظرا للاستقلالية عن الترسيب المصاحب, و انتقائيتها العالية لبعض الايونات الفلزية,و تكوينها رواسب ملونة عند تفاعلها مع الايونات الفلزية فضلا عن ذوبانها في المذيبات العضوية لما تمتلكه من طبيعة تساهمية.

اكتشف اول نوع من الكواشف العضوية عام 1856 عندما استطاع العالم Perkinمن تحضير اول صبغة تعرف Mauvine ,عندما كان يحاول تحضير الكيونين من اكسدة الانيلين,اذ لاحظ تكون راسب اسود و منه فصل مركبا بنفسجي اللون استعمله في صبغ الاقمشة الصوفية.

1-2 اصباغ الآزو [4-6]

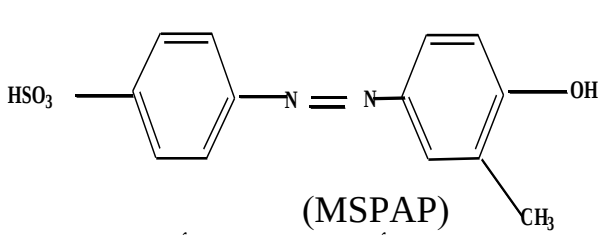
تعد أصباغ **الآزو** ذات الانتشار الواسع والتي جذبت اهتمام الكثير من الباحثين. وأصباغ **الآزو** مركبات لا توجد في الطبيعة ألا انه يمكن الحصول عليها من التحضير الكيميائي. إذ تتميز بسهولة التحضير والتنقية وذات ألوان غامقة ومميزة ولها استخدامات متعددة مثل استخدامها ككواشف لونية حساسة وعوامل تعقيد مهمة في التقديرات اللونية للايونات الفلزية بسبب حساسيتها وانتقائيتها العاليتين عند مدى واسع من الدالة الحامضية.

يطلق اسم مركبات الازو على تلك التي تحتوي على مجموعة الازو(N=N) .و لهذه المركبات الوان كثيرة منها ثابت تماما تجاه الضوء و عوامل التنظيف,و لتحضير احدى صبغات الازو يختار امين اولي اروماتي وتجري عليه عملية الديزة ثم تفاعل الازدواج مع مركب اوروماتي اخر.

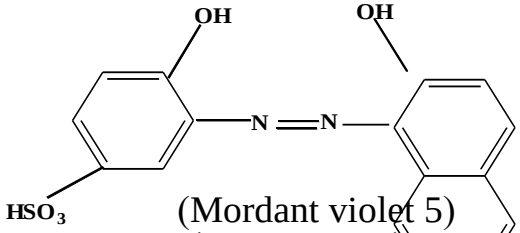
1-3 بعض استخدامات أصباغ **الآزو:**

لإصباغ الإزو استخدامات كثيرة فاستخدامها دلائل فلزية لونية[7] وملونات للكازولين والوقود وزيوت الديزل[8] وفي صبغ الأنسجة حيث يعتمد على طبيعة الاوكسوكروم (Auxochrome) الحامضية أو القاعدية المرتبطة بالحلقة المجاورة لمجموعة الإزو[9]. لذا هي تعد المجموعة الأكبر للملونات المستخدمة في الصناعة[10] زيادة على استخدامها في صناعة الأغشية للاقطاب الكهروكمياوية[11] وصناعة الأقطاب البصرية[12].

لمركبات الأزو فعالية بايولوجية من خلال مقاومتها للتحلل البكتيري الهوائي[13,14] حيث استغلت هذه الخاصية في استخدامها كعقارات مضادة للقرحة والسرطان والبكتريا [15], ومن هذه المركبات الكاشف (MSPAP) 2- Methyl- (4-sulfophenyl-azo-4-) phenyl [16] والكاشف المسمى (Mordant violet 5) [17]. والمبنية صيغتيها في أدناه.



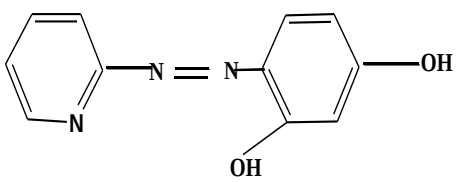
(MSPAP)

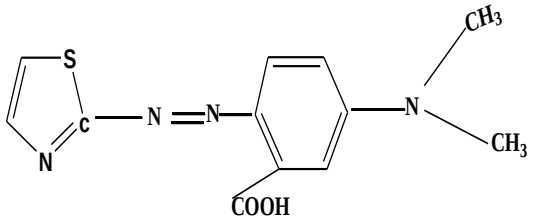


(Mordant violet 5)

كما استخدم الأخير في تقدير الألمنيوم بنسبة (2:1) عند pH=4.5. أن المركبين في أعلاه يدخلان في صنف مركبات الازو المتجانسة الحلقة نظرا لعدم احتواء هذا الصنف من المركبات على ذرات هجينة مثل الكبريت والنتروجين في الحلقات الواقعة على طرفي مجموعة الازو الجسرية.

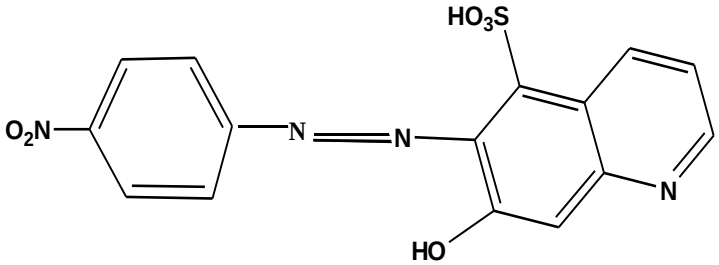
هنالك صنف آخر من مركبات الازو هو مركبات الازو غير متجانسة الحلقة حيث تحتوي على ذرات هجينة مثل النتروجين والكبريت في إحدى حلقاتها أو كلتيهما [18]. ومن أمثلتها:





4-(2-Pyridylazo)Resorcinol (PAR)

2-(2-Thiazolylazo)-5- dimethyl amino benzoic acid (TAMB)



6- (4-Nitrophenylazo)-7-hydroxy quinoline-5- sulphonic acid (P- NIAZOXS)

أن هذه المركبات تحتوي على اكثر من مجموعة فعالة واحدة لها القابلية على تكوين معقدات تناسقية من النوع المخلبي مع الايونات الفلزية المختلفة [20,19]. إذ استعمل الكاشف PAR لتكوين معقدات ملونة مع بعض عناصر اللانثيدات[21] وفي تقدير الخارصين [22].

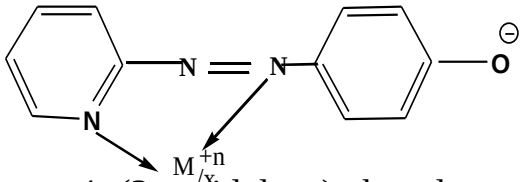
أما الكاشف (TAMB) استعمل لتقدير النيكل والفناديوم والمنغنيز والحديد والكوبالت والنحاس والخارصين والكالسيوم والبلاد يوم واليورانيوم [23,24], كما استعمل الكاشف (P-NIAZOXS) في التقدير الطيفي لايون الخارصين في نماذج من سباك النحاس والمستحضرات الصيدلانية ولتراكيز تصل إلى 0.015 جزء بالمليون [26].

4-1 العوامل المؤثرة في تناسق كواشف الازو:

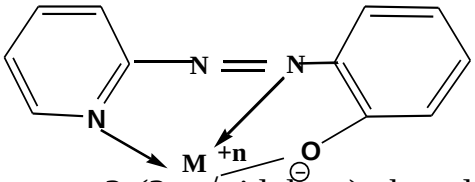
تعتمد استقرارية معقدات الازو مع الايونات الفلزية على عدد المجاميع الفعالة و نوعيتها و موقعها في الكاشف التي لها القابلية على الارتباط بالايون الفلزي مكونه حلقات مخلبية خماسية أو سداسية. إذ تزداد استقرارية المعقدات مع زيادة الحلقات المكونة[27] ,اضافة الحجم هذه المجاميع و قاعديتها،و هنالك عوامل اخرى تتعلق بالايون الفلزي مثل (الشحنةونصف القطروالكهروسالبية)[28].

فمثلا وجود مجموعة الهيدروكسيل في الموقع اورثو للحلقة المرتبطة بمجموعة الازو هي الأكثر أهمية إذ تشترك في التناسق مع الايونات الفلزية لتكوين حلقة خماسية , حيث أنها تعد من المجامع الواهبة للاليكترونات لاحتوائها على زوجين من الالكترونات غير المتاصرة التي يمكن أن ترتبط مع الايونات الفلزية عن طريق أواصر تساهمية أو تناسقية [29-31].

أما إذا كانت مجموعة الهيدروكسيل في الموقع بارا للحلقة المجاورة لمجموعة الازو في الكاشف العضوي فأنها تعطي معقدات ذات استقرارية اقل مما هو عليه عندما تكون في الموقع اورثو, لذلك تكون الكواشف المعوضة في الموقع اورثو ثلاثية السن Tridentate بينما المعوضة في الموقع بارا تكون ثنائية السن Bidentate كما موضح في المثالين الآتيين. [32,33]



4- (2-pyridylazo) phenol
P –PAP



2-(2- pyridylazo) phenol
O- PAP

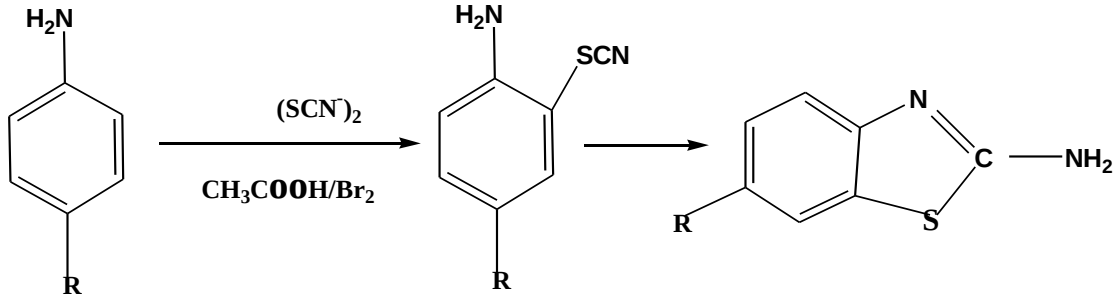
كما أن مجموعة الهيدروكسيل في الموقع اورثو يمكن أن تكون أواصر هيدروجينية جزئية ضمنية Intra molecular hydrogen bonds مع النتروجين مجموعة الازو الجسرية المجاورة للحلقة مما يزيد استقرارية الصيغة. وقد برهن على وجود هذا النوع من التاصر من خلال دراسة ثابت

التفكك لمجموعة الهيدروكسيل pKOH فقد وجد أن لمجموعة الهيدروكسيل في الموقع بارا اقل بكثير من pKOH لمجموعة الهيدروكسيل في الوقع اورثو مما يدل على تأثير أصرة الهيدروجين الضمنية و وجودها [34].

5-1 تحضير مركبات الثيازول الملتحمة الحلقة بطريقة الثايوسيانوجين[35, 36]

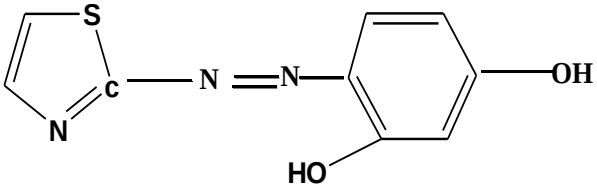
هنالك طرائق عديدة لتحضير هذا النوع من المركبات منها طريقة الثايوسيانوجين (Thiocyanogen synthesis) التي اتبعت في هذه الدراسة . إذ تتضمن إدخال مجموعة من الثايوسيانات (SCN^-) في الموقع اورثو في الامينات الاوروماتية المعوضة في الموقع بارا في وسط حامضي من حامض ألخليك الثلجي باستعمال ماء البروم المخفف بحامض الخليك الثلجي وبتفاعل ثانوي بين مجموعة الامينو (Amino group) ومجموعة الثايوسيانو(Thiocyano) يتم الغلق الحلقي وتكوين مشتق الثيازول المقابل كما مبين في المعادلة العامة الاتية :

R= CH_3 , - OCH_3 , - Br , - Cl , - No_2 .

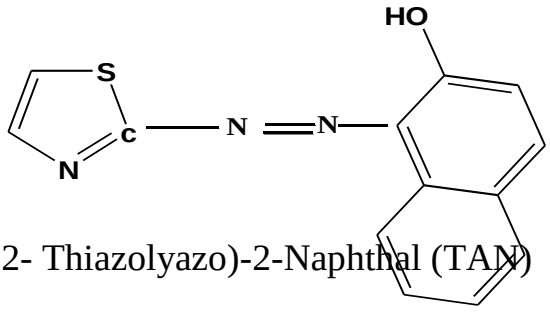


6-1 مركبات الثايوزوليل آزو

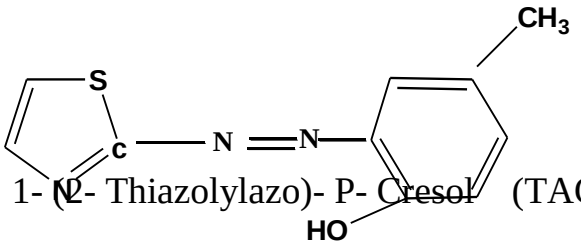
ينتمي هذا الصنف من المركبات إلى صنف أصباغ الازو غير متجانسة الحلقة إذ تحتوي الحلقة غير المتجانسة على ذرتين هجينتين هما النتروجين والكبريت ويشكل هذا النوع من المركبات أهمية كبيرة في مجال التحاليل الكيميائية لاحتوائها اكثر من مجموعة فعالة لها القابلية على تكوين معقدات تناسقية من النوع المخلبي مع الايونات الفلزية المختلفة [36, 37] ومن هذه المركبات :



4- (2- Thiazolylazo)- Resorcinol (TAR)



1- (2- Thiazolyazo)-2-Naphthal (TAN)

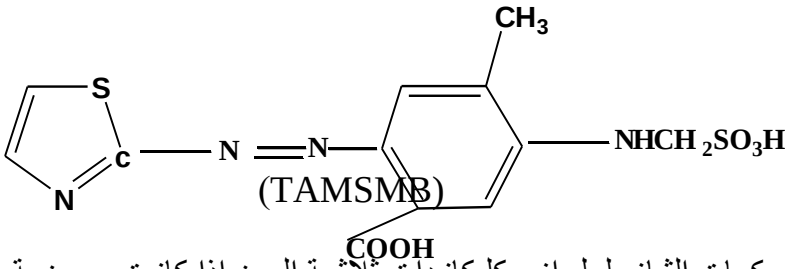


1- (2- Thiazolylazo)- P- Cresol (TAC)

ويعد المركبان TAN,TAR الصنفان الرئيسيان لهذا النوع من المركبات . ومنها حضر عدد من المشتقات التي وجد لها مجال في التطبيقات الكيميائية والبايولوجية [38].

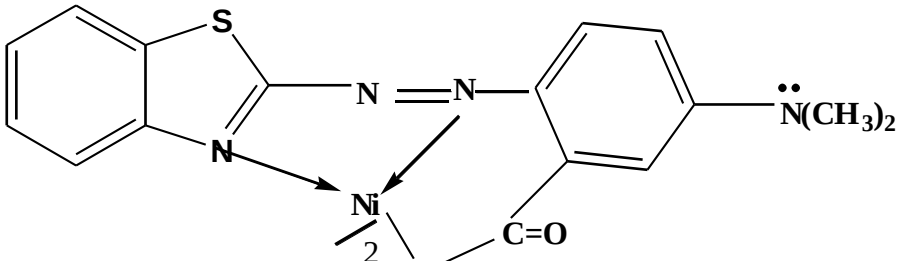
تمتاز هذه المركبات بكونها ملونةبدرجة عالية [39] ولها قابليات ذوبان مختلفة في المذيبات العضوية المختلفة[40]. واغلبها شحيحة أو عديمة الذوبان في الماء مثل الكاشف(TAR) [41] والكاشف(TAC) 2-(2-Thiazolylazo)-4- إلا أن بعضها يذوب في الماء مثل الكاشـــــــــــــف [42],

2-(2- والكاشف methyl-5-(sulfo propyl amine)Benzoic acid (TAMSPAB).
Thiazolylazo)-4-Methyl-5-(Sulfomethylamine)benzoic acid (TAMSMB) نظرا لوجود مجموعتي السلفونيل (SO_3H) والكربوكسيل (COOH) في تركيبها وقد استخدم الأخير ككاشف لوني عالي الحساسية لتقدير ايونات النحاس والكوبلت والنيكل والحديد و البلاد يوم[44] , حيث يكون معقد مخلبي مع الكوبلت بوجود (KIO_4) عند الطول ألموجي للامتصاص الأعظم (655) نانومتر ومعامل الامتصاص المولاري (11.3×10^4 لتر.مول $^{-1}$.سم$^{-1}$) [45].



(TAMSMB)

تتصرف مركبات الثيازوليل ازو كليكاندات ثلاثية السن إذا كانت معوضة بمجموعة واهبة للالكترونات مثل النتروجين والأوكسجين في موقع اورثو حيث يرتبط الفلز بثلاثة مواقع للتناسق لأول مجموعة الازو الجسرية والثاني ذرة النيتروجين في الحلقة غير المتجانسة والثالث المجموعة المعوضة في الموقع اورثو بعد إزاحة بروتونها ألحامضي مؤديا هذا التناسق إلى تكوين حلقتين مخلبيتين خماسيتين مستقرتين كما في معقد النيكل الثنائي مع الكاشف (5-MeBTAMB) [46] 2- (5-Methyl benzothiazolylazo)-4-dimethyl amino benzoic acid



حيث يتمتع هذا المعقد باستقرارية عالية(Kst= 7.76×10^{12}) و معامل امتصاص مولاري (1.32×10^5 لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$) عند الطول ألموجي (640)نانو متر.

7-1 الاعتبارات العملية لكواشف الثيازوليل ازو ومعقداتها

لقد أشارت البحوث الحديثة إلى إمكانية استعمال هذه الكواشف ومعقداتها في عدة تقنيات[47] بالإضافة إلى استعمالاتها المعروفة ككواشف مولدة للصبغة Chromogenic reagents ودلائل فلزية لونية Metallo chromic indicators وكذلك في صباغة الأنسجة والنايلون[48].

ففي دراسة حديثة أجراها Teixeirra جماعته [49] استخدم الكاشف TAC في التقدير الطيفي لليورانيوم عند (pH= 6.5) وبمعامل امتصاص مولاري (1.31×10^4 لتر. مول$^{-1}$. سم $^{-1}$) وبحد كشف (0.029) جزء بالمليون .

استعمل TAN من قبل Y.Sumi وجماعته[50] في كشف عناصر الأتربة النادرة و تقديرها (Lu, Ho, Dy, Tb, Pr, La) في الانسجة الحيوية في نماذج من كبد الفئران بعد حقنها بهذه العناصر , اذ كانت تتلون بالوان مختلفة واعطت هذه الكواشف حساسية توازي مثيلاتها من كواشف البريديل ازو .

قام Zhao وجماعته [51] بتقدير النيكل الثنائي طيفيا باستعمال الكاشف (BTDAB) (2-Benzothiazolylazo)-Diamino Benzoic acid -4) عندpH= 9.4 وبنسبة 1:3 ومعامل امتصاص مولاري (1.96×10^5 لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$) وبمدى من التراكيز (0.7 - 25.0) جزء بالمليون.

استعمل Lemos وجماعته [52] رغوة من البولي يورثان المحمل بالكاشف (4-(BTAC) (2-Benzothiazolyl azo)-Cresol) لتقديرايون الرصاص من خلال الامتزاز الكيميائي لايون الرصاص الثنائي على عمود دقيق مغلف برغوة من البولي يورثيان الممزوج بالكاشف (BTAC) ومن ثم تقديره بتقنية الامتصاص الذري اللهبي.

قام Otoniel وجماعته [53] بتقدير الرصاص الثنائي بواسطة تقنية الامتصاص الذري الكهروحراري(ETAAS)المعتمد على تقنية جديدة للمواد الصلبة باستخدام رغوة البولي يورثيان الممزوج بالكاشف(TAC)والمستخدم لامتصاص الايون الفلزي من محلول النموذج ضمن وسط منظم عند(pH= 10) والطريقة تعتمد على التهيج بين الطور السائل والطور الصلب.

قام كل من Vanura وMakrlik [54] بدراسة حول الكاشف(TAN) في نظام استخلاص ماء - نترو بنزين وإيجاد بعض المعلمات الترموديناميكية منها ثابت التوزيع للكاشف بين الطورين (Log Kd(HA)= 3.9) وثوابت التفكك للكاشف حيث وجد أن الكاشف يمتلك قيم وثوات تفكك في الماء أعلى من النتروبنزين ويرجع السبب إلى القاعدية العالية وقوة الإذابة للماء مقارنة بالنايتروبنزين

استخدم korn وجماعته [55] الكاشف TAN في التقدير الكمي التعاقبي للنحاس باستعمال تقنية الانبعاث الذري في البلازما المقترنة بالحث - الحقن لجرياني (FIA –ICP/AES) في نماذج من سبائك النحاس فكانت قيمة الانحراف النسبي المئوي 4% وبمعامل ارتباط (r=0.9994) .

قام كل من Puri وBhalotra [56] باستعمال طريقة المشتقة الأولى للطريقة الطيفية First derivative spectroscopy (FDS) لتقدير كل من البلاد يوم والنيكل بطريقة بسيطة وسريعة وانتقائية وحساسة باستعمال الكاشف(BTAMB)

2- (Benzothiazolyl azo)-5- dimethyl amino benzoic acid.فكانت قيمة الانحراف النسبي المئوي1.2% و 0.9% , والاستجابة الخطية (0.12– 1.75) و (0.07 – 1.6) جزء بالمليون على التوالي.

و استطاع نفس الباحثين [57] من استخدام المشتقة الثانية للطريقة الطيفية SDS لتقدير التراكيز النزرة من ايون السكانديوم في النماذج البايولوجية باستعمال الكاشف TAN بعد تركيز النماذج بواسطة عمود معبا بمادة (ATPB-nophthaline- ammonium tetraphenyl borate)حيث يمتز المعقد الناتج على هذه المادة والذي يذاب في ما بعد في DMF فكان حد الكشف (0.024 – 0.003) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط (r = 0.9998) وقيمة الانحراف النسبي المئوي (0.92%) اما نسبة الاستيعادية 0.97% .

قام Teixeirra و جماعته [58] بتطوير طريقة المربعات الجزيئية الصغرى و مطيافية الحالة الصلبة-الحقن الجرياني(FI-SPS) لتقديرالايونات الفلزية(الحديد,النيكل ,الخارصين) باستعمال الكاشفTAN ,اذ ان المعقدات الناتجة تثبت علىC18 المسند على هلام السليكا عندpH=6.4 .

تمكن Teixeirra [59] من تقدير ايون الفناديوم الرباعي باستعمال لكاشفTAC عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (525) نانومتر ووجد ان قيمة معامل الامتصاص المولاري ($2.11x10^4$لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$) عند (pH = 6.4) وبحد كشف (0.002) جزء بالمليون.

استحدث Goa وجماعته [60] طريقة طيفية بسيطة لتقدير كل من ايون الحديد الثنائي والنيكل الثنائي بواسطة الكاشف (BBTAN) 2- (5- Bromo – 2- (Benzothazolylazo)- Naphthol), لكونه كاشفا ملونا بوجود مواد خافضة للشد السطحي مثل (Triton x -100) و (SDBS) حيث كانت قيمة ثوابت الاستقرارية للمعقدات هي (7.91×10^{22} و 3.95×10^{9}) عند الاطوال الموجية للامتصاص الاعظم (450 و 580) نانومتر على التوالي في عينات من الماء والشعر والتبغ, كمااستعمل الكاشف نفسه لتقدير ايون الكادميوم بالامتزاز المنشط بواسطة TMB مع KIO_4 بعد تركيز المحاليل المائية على صفائح من السيليكا او مرشحات ورقية محورة مع (BBTAN)بحد كشف (0.002 و 0.03) جزء بالمليون على التوالي في نماذج من الماء الاعتيادي ومستخلصات التربة[61].

كما قام الباحث نفسه و جماعته [62] بدراسة لتقدير الايونات الفلزية (Cd^{+2},Co^{+2}) و دراسة خواص هذه المعقدات باستعمال الكاشف نفسه.

استخدمت Azhar [63] الكاشـــــــــــــف (6 – NO2 BTAR)

(4- (6- Nitro-2 Benzothiazolylazo)- Resorcinol), لتقدير ايوني الكروم والموليبدنيوم السداسي عند الطولين الموجيين (460 و 384) نانومتر لمعقدي الايونين على التوالي ووجد ان قيمة معامل الامتصاص المولاري (3423 و 2362.5 لتر . مول$^{-1}$.سم$^{-1}$) وباستجابة خطية (0.5 – 25.0)جزء بالمليون و (0.4 -40.0) جزء بالمليون على التوالي.

كما قام Aymen [64] بتقدير ايوني النيكل والنحاس الثنائيين باستعمال الكاشـــــــــــــف (BrBTACI) 2- (6- Bromo - 2- benzothiazolylazo)-4- Chlorophenol عند الطولين الموجيين (428 و 636) نانومتر لكل من معقدي النيكل والنحاس على التوالي . كانت مدى المطاوعة لقانون بير (0.02 – 0.5) جزء بالمليون و (0.05 – 1.2) جزء بالمليون لكل من الايونين على التوالي . ومعامل الامتصاص المولاري للمعقدين (10^4x0.38) و (10^4x0.8) لتر . مول$^{-1}$. سم$^{-1}$) على التوالي .

1-8 كيمياء الكروم [65-67]

الكروم عنصر فلزي يوجد في كل حالات التاكسد من (-2 إلى 6+) الآ ان الحالات الرئيسية والأكثر انتشارا هي (+2 , +3 , + 6) . الكروم الثنائي غير ثابت في اغلب مركباته ومن السهولة أن يتأكسد إلى الشكل الثلاثي بواسطة الهواء وعلاقة الكروم الثلاثي بالكروم السداسي توصف بالمعادلة آلاتية:

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O + 1.33V$$

فرق الجهد الكهربائي بين حالتي التاكسد يعكس خاصية الاكسدة العالية للكروم السداسي .

سمي الكروم كروما لأنه يعطي ألوانا مختلفة في مركباته و(كروم) كلمة مشتقة من (Chroma) و تعني اللون. الكروم فلز قوي جدا ذو لون ابيض فضي بشكل بلورات خطية ويكون ايونات معقدة ومستقرة . ومن مركباته Cr_2O_3 و هيدروكسيد الكروم $Cr(OH)_3$ الذي يكون ذا صفات امفوتيرية حيث يذوب في الوسط الحامضي والقاعدي.

$$Cr(OH)_3 + 3H^+ \longrightarrow Cr^{+3} + 3H_2O$$

$$Cr(OH)_3 + OH^- \longrightarrow \left[Cr(OH)_4\right]^-$$

الكروم الثلاثي من المحتمل ان يكون معقدات مائية $[Cr(H_2o)_6]^{3+}$ بتفاعلات بطيئة.

1-8-1 وجوده واستعمالاته

يوجد الكروم في الطبيعة بما يقارب ($0.1\ \mu g/m^3$ في الهواء) ومستوياته الطبيعية في الماء غير الملوث بما يقارب (10^{-3} الى 10^{-2}) جزء بالمليون , اما تركيزه في الصخور فهو متغير من معدل ($5\ mg/kg$) في صخور الكرانيت الى ($1800\ mg/kg$) في صخور السربنتين القاعدية . اغلب الترسبات المهمة في الارض يكون الكروم فيها بصيغتة العنصرية أو بحالة التأكسد الثلاثية.

في اغلب الترب يوجد الكروم بتراكيز واطئة من ($2 - 60\ mg/kg$) ألا انه قد يزداد تركيزه إلى ($4\ g/kg$) في الترب الملوثة .

ان جميع النباتات تحتوي على الكروم بتركيز اكثر من ($0.19\ mg/kg$) من الوزن الاساسي الصافي . وينتج الكروم من الأكسدة الصناعية للترسبات المحتوية على الكروم وكذلك من احتراق وقود

المخلفات المتحجرة والغابات والأوراق وغيرها . ويكون الكروم السداسي مستقرا في الهواء والماء النقي [68].

للكروم استعمالات من اهمها ,استعماله في صناعة التعدين حيث يستخدم كعنصر سباكة في الفولاذ اذ يتوزع الكروم لزيادة الصلابة والمقاومة للحرارة والتأكسد[69] كما يستعمل ثنائي كرومات البوتاسيوم مع حامض الكبريتيك المركز في المختبر كمحلول تنظيف للزجاجيات من خلال الفعل المؤكسد القوي لحامض الكروميك.

$$Cr_2O_7^{-2} + 2H^+ \longrightarrow 2CrO_3 + H_2O$$

$$CrO_3 + H_2O \longrightarrow H_2CrO_4$$

و يستعمل مسحوقا يمزج مع أوكسيد المغنسيوم MgO للطين الافران ذات الحرارة العالية.[70] ,وترجع الالوان الموجودة في الجواهر الثمينة والزمرد والمطاط الى احتوائها كميات واطئة من الكروم [71] ,وكذلك يدخل الكروم في صناعة العدد ذات الصلابة العالية في اجزاء المحركات وفي صناعةالأحجارالمقاومةللحوامض والقواعد وفي الاصباغ والزجاج وغيرها [72].

كما استعملت اكاسيد الكروم Cr_2O_5 , Cr_3O_8 ذات الحالة التاكسدية العالية كمواد اساسية في صناعة الأقطاب الموجبة في بطاريات اللثيوم الحرارية ذات الكثافة الطاقية العالية إذ سلك سلوك العوازل الكهربائية حول القطب [73] . يدخل الكروم السداسي من خلال فعاليته البايولوجية في التاثير على العوامل الو راثية وخاصة العامل الو راثي المسمى (ATM) [74] .

1-8-2 سمية الكروم [75-78]**:**

لمعرفة مشاكل السمية من المهم التمييز بين حالات التاكسد المختلفة للكروم ومركباته فالكروم الثلاثي في الحيوانات يؤخذ عن طريق الغذاء الا انه لم يظهر له أي اثار خسارة حتى عندما يؤخذ . بجرعة كبيرة أما التاثيرات السمية الحادة والمزمنة الناتجة بصورة رئيسية من الكروم السداسي والناتج من المخلفات الصناعية الحاوية على الكروم الثلاثي بالاضافة إلى الكروم السداسي . بينما يكون الكروم السداسي عالي السمية لوجوده بشكل حوامض اوكسجينية Oxy acids في مدى (9 - 4 = pH) وبالتالي يكون مضرا بالحيوانات والنباتات وان الحد المسموح به من غبار اوكسيده CrO_3 هو0.1 مليغرام لكل متر مكعب من الهواء.

1-8-3 بعض طرائق تقدير الكروم

1- **طريقة الامتصاص الذري**

قدر كل من Comber, Gardner [79] الكروم السداسي بطريقة الامتصاص الذري الكهروحراري بعد أن تم استخلاصه على شكل زوج ايون Ion-pair مع Diphenyl carbazide إلى Isoamylalcohol بحد الكشف (0.024) جزء بالمليون ونسبة استيعادية (87- 115) % في نماذج من مياه الشرب والانهار والبحار وبين Arpadyon [80] امكانية تقدير الكروم باستعمال أسلوب التذرية اللهبية لحد(10) جزء بالمليون وقد حصل على مقدار انحراف قياسي نسبي (2.8 %) .

استطاع Fan [81] أن يقدر تراكيز مختلفة من الكروم في سبائك من التنكستن التي تراوحت بين (10- 100) جزء بالمليون وحصل نسبة استيعادية 97.6%.

و استعملت الطريقة الكهرو حرارية من قبل Markiewics **[82]** لتقدير الكروم في نماذج من شعر النساء ووجد أن قيمة الانحراف النسبي المئوي 1.9% .

و قدر الكروم ايضا في ماء الشرب وذلك باستخلاصه MIBK/APDC (1%) المائي عند الدالة الحامضية (pH =4 –5) ثم أستعملت تقنية حقن العينات المباشر الدقيق Flow injection Microsampling ووجد أن الحد الاعلى المسموح به في ماء الشرب هو (0.05) جزء بالمليون[83].

قدر BorFuh وجماعته **[84]** الكروم والرصاص والكادميوم والزرنيخ في نماذج مختلفة من الاعشاب باستعمال مطيافية الامتصاص الذري بحد كشف (0.2, 0.45,0.03,0.69) جزء بالمليون على التوالي.

كما قدرCervera وجماعته [85] الكروم السداسي والكروم الثلاثي بواسطة الامتصاص الذري الكهروحراري في نماذج من المياه المعدنية بحد الكشف (5و6*16^{-6}) جزء بالمليون على التوالي.

2- طرائق الكروموتوغرافيا والاستخلاص .

استطاع zhong , lin [86] من فصل الكروم والمولبيدنيوم و تقديرهما على هيأة معقدات مخلبية مع الكاشف (2-(5- Bromo pyridylazo)-5- diethyl aminophenol) بطريقة كروموتوغرافيا السائل ذات الطور العكوس Reversed phase liquid chromatography , إذ يختزل الكروم (VI) إلى الكروم (III) ليكون معقداً بحد كشف يصل إلى (0.066) نانوغرام/مل , بينما يكون المولبيدنيوم (VI) بحد الكشف 0.12 نانوغرام/مل في نماذج من الفولاذ ومياه الفضلات .

و فصل Basyuk [87] مجموعة من الايونات الموجبة منها الزئبق(II) والقصدير(II) والمنغنيز(II) والبزموث(II) والحديد(II) والكروم(III) والفضة(I) والرصاص(II) بواسطة كروموتوغرافيا العمود باستخدام الاثير التاجي (Diazo-18-C16) ومحلول منظم لحامض الخليك وحامض الترتريك عند دالة حامضية(pH = 5.2) ليعطي افضل كفاءة فصل .

ودرس AL- Haideri [88] عملية استخلاص الكروم بهيأة $Cr_2 O_7^{-2}$ بواسطة الايثر التاجي $DB_{18}C_6$ وكان التركيب للصنف المقترح هو $K_2 (DB_{18} C6)_2 – Cr_2 O_7$ بنسبة 2:2:1 كذلك طورت هذه الطريقة من قبل (Motlagh , NoroozíFar)[89] لتقدير الكروم السداسي بطريقة سهلة وانتقائية ورخيصة إذ يستخلص الكروم السداسي على هيئة زوج ايوني (Chromate ion- pair) مع (Tetra butyl ammonium) إلى MIBK تم التركيز المستخلص الناتج مع الكاشف الثنائي فنيل كاربازايد (DPC) لتقديره عند الطول الموجـــــي (548) نانومتر, إذ كانت الخطية بحدود (0.14) جزء بالمليون وبحد كشف (0.0022) جزء بالمليون وانحراف قياسي نسبي مئوي 1.6% في مياه معالجة النبات.

3- الطرائق الكهربائية

قدر Ganjali وجماعته [90] الكروم بطريقة تسحيحية مجهادية potentiometric titration مع EDTA باستعمال قطب انتقائي مصنوع من مادة TTCT إذ أن الطريقة مباشرة لتقدير تراكيز تتراوح بين ($1 \times 10^{-6} – 1 \times 10^{-1}$) مولاري من الكروم في نماذج بيئية كما يمكن تقدير الكروم بهذه الطريقة بوجود العديد من الايونات الفلزية عند(pH = 3 - 5.5) وبميل نيرنستي (19.5) mv/decade وبحد كشف (7×10^{-7}) مولاري عند زمن (15) ثانية , قورنت النتائج مع نتائج مطيافية الامتصاص الذري إذ تم الحصول على توافق جيد للقيم المستحصلة من الطريقتين كلتيهما.

وتم تقديرالكروم بواسطة اقطاب الحالة الصلبة مع مادة Titaniam dichalcogenides بمدى تركيز (5×10^{-5}-1×10^{-1}) مولاري من الكروم بحد الكشف(4×10^{-5}) مولاري وبزمن استجابة (120) ثانية.

و قدر Lin وجماعته[91] الكروم (VI) بطريقة فولتامتري الانتزاع الامتزازي الحساسة على قطب البزموث المغطى بالكاربون الزجاجي , حيث تتم عملية القياس بوجود ثنائي اثلين ثلاثي أمين خماسي حامض الخليك (DTPA) إذ تعتمد الطريقة على تجمع معقد Cr - DTPA على قطب رقيقة البزموث عند جهد(0.8 -) فولت , يتبعها تغير شكل الموجة الفولتامترية ذات الشكل الموجي المربع بالاتجاه السالب العوامل التي تؤثر على انجاز الانتزاع تتضمن تحضير الرقيقة و pH المحلول وتركيز DTPA والنترات وزمن وجهة الترسيب قورنت النتائج مع قياسات متشابهة على قطب الزئبق الدقيق , حد الكشف الناتج بعد 7 دقائق من التركيز المسبق كان (0.3 نانومولاري) من الكروم السداسي طبقت الطريقة على النماذج من ماء النهر.

4- الطريقة الطيفية .

تعتمد هذه الطريقة على تطبيق قانون بير في الامتصاصية الذي يتضمن قياس قيمة الامتصاص للمحلول عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم.

تمكن Luciene وجماعته [92] من تطوير طريقة لتقدير الكروم الثلاثي مع الكاشف العضوي TAR من خلال تحفيز التفاعل بالتشعيع باشعة الميكروويف عند(PH = 5.7) يصل الامتصاص إلى اقصاه بزمن تشعيع خمسة دقائق , و كان مدى التركيز (0.05 – 3.0) جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري (2.73×10^4 سم$^{-1}$. مول .لتر) وبحد كشف (0.017) جزء بالمليون وانحراف قياسي نسبي 2% .

قدرت Azhar [63] الكروم السداسي باستعمال الكاشف (6– NO_2BTAR) وكانت مدى الخطية (0.5 – 25.0) جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري (3423 لتر. مول$^{-1}$.سم$^{-1}$)

و استطاع Borges وجماعته [93] من تقدير ايون الكروم الثلاثي بطريقة تستند على تاثير الاكسدة بجذور الكلوريد المتولدة من التحلل الضوئي CCl_4 في المحلول المائي بواسطة الموجات فوق الصوتية Utrasonic waves إذ يؤدي ارتفاع الأس الهيدروجيني للمحلول ويكون الوسط قاعدي بحسب المعادلة الآتية :

$$CCl_4 \longrightarrow \dot{C}Cl_3 + \dot{C}l$$

$$\dot{C}l + H_2O \longrightarrow HCl + \dot{O}H$$

بعد الاكسدة فوق الصوتية يتفاعل ايون الكروم (VI) مع الكاشف1,5 diphenyl canbazide بحد الكشف (0.005) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط (r = 0.9993) اما قيمة الانحراف القياسي النسبي فكانت 1.2%.

درس Mahdi [94] تفاعل الكاشف M – nitrophenuyl- azo – Salcylic acid (NAS) مع الايونات الفلزية Zn (II) , Cd (II) , Cr(III) , Mn (II) , Fe (II) , Co(II) , Ni (II) , Ca(II) إذ يكون معقدات متعادلة غير مشحونة بنسبة 1:1 عدا ايون الكروم (III) تم التفاعل بنسبة 1:2 الذي يمتلك الصيغة $Na[Cr(NAS)_2(H_2O)]$ عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (368) نانومتر وبمعامل امتصاص مولاري (17140) لتر . مول$^{-1}$. سم$^{-1}$

استعمل الكاشف 4- [2- chloro-10H-Phenothiazin-10- yl)propyl]-1-piperazin لتقدير ايوني [Cr(VI), V(V)] عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم لمعقد الكروم (526) نانومتر. وبمعامل امتصاص مولاري (1.87×10^4) لتر. مول$^{-1}$ سم$^{-1}$ وبحد الكشف (0.003) جزء بالمليون وحساسية ساندل (2.8) نانوغرام.سم^2 [95]

وبين الجدول (1-1) بعض الكواشف العضوية التي استعملت في التقدير الطيفي لايون الكروم (VI) مع بعض المعلمات التحليلية.

اضافة إلى الطرائق السابقة فقد تمكن كل من Aldstad , pressman [96] من تقدير ايون الكروم (VI) بطريقة الحقن التتابعي (SI) باستعمال الكاشف 1,5- Diphenyl carbazide بانحراف قياسي نسبي (1.1%) وحد كشف اقل من (0.002) جزء بالمليون من الكروم الذائب في المياه السطحية الحاوية على دقائق كبيرة .

الجدول (1_1): بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي لأيون الكروم (V I) .

ت	الكاشف العضوي المستخدم	الطول الموجي للامتصاص الاعظم (nm λ_{max})	مدى التقدير (ملغم . لتر$^{-1}$)	ε لتر . مول$^{-1}$. سم$^{-1}$	Ref
-1	5- Br-DMPAP	.....	(0.02-0.56)	$10^4 \times 7.8$	97
-2	Br- PADAP	580	(0.2 -4)	$10^4 \times 2.64$	98
-3	Tri Fluoperazine Hydrochloride	505	(2 -18)	$10^4 \times 2.08$	99

-4	2-Me-4-(3,4-dihydroxy-phenyl)-Thiazole Hydrochloride	326.3	(0.5 -40)	10^3 x 1.1	100
-5	Penta methelene bis (Tri phenyl phosphonium)	365	10 -100	10^3 x 1.38	101

1_9 كيمياء المولبيدنيوم

المولبيدنيوم فلز ابيض مطاوع Malleable قابل للطرق والسحب ductile عندما يكون نقيا ولكنه يصبح صلدا وقابلا للكسر عندما يحتوي على شوائب مثل الكاربو ن [102]. للمولبيدنيوم خمس حالات تأكسد من ($^{+}2$ - $^{+}6$) اكثرها شهرة هي الرباعي والسداسي وحالة التأكسد السداسي هي الاكثر استقرارا [103] . المولبيدنيوم يتحد عند التسخين مع الهالوجينات (بأستثناء اليود) ولايتفاعل مع الحوامض المخففة بأستثناء حامض النتريك ؛ إذ يفقد فعاليته الكيميائية في حامض النتريك المركز [104] ويعطي المولبيدنيوم (VI) معقدات مع الفلوريدات والبيروكسيدات والسترات والاوكزالات والكلوريدات ومن مركباته المعروفة ثالث اوكسيد المولبيدنيوم وثالث كلوريد المولبيدنيوم [105] .

1_9_1 وجوده واستعمالاته

يوجد المولبيدنيوم في إلا رض بما يقارب (1.2) جزء بالمليون واهم خام له هو الموليبديت MoS_2 ويتم الحصول على المولبيدنيوم منه وذلك بتحويله إلى ثلاثي اوكسيد المويبدنيوم و من ثم يختزل هذا الاوكسيد بواسطة الألمنيوم أو الكربون .

$$\mathbf{MoS_2} \xrightarrow{\textbf{Oxidation}} \mathbf{MoO_3} \xrightarrow{\textbf{Reduction}} \mathbf{Mo}$$

أما الخامات الأخرى المعروفة فهي الولفنيت $PbMoO_4$ والبولينت $CaMoO_4$ [106].

يوجد المولبيديوم في الحيوانات مرتبطا مع بعض الإنزيمات المؤكسدة (oxomolydo-enzymes) إذ أن له تاثيرا ملازما لاكسدة الزانيثين وتحويل النحاس كما انه يمنع تسوس الاسنان ويوجد بكميات قليلة في الماء والتربة الدور الاساسي للمولبيد نيوم هو تثبيت النتروجين بايولوجيا [107] وللمولبيدنيوم دور مهم في العمليات البايولوجية والتحضيرية وعمليات ازالة مركبات كبريت من البترول [108] .

أن الاستخدام الرئيسي للمولبيدنيوم في التطبيقات الصناعية التعدينية مثل (الفولاذ المقاوم للتاكل وسبائك القوالب الحديدية) [109] .

و يستخدم المولبيدنيوم الازرق في تقدير مادة Novalgin طيفيا في المستحضرات الطبية [110].

1-9-2 سمية المولبيدنيوم[111-113]

أن المولبيدنيوم ومركباته اقل سمية من العناصر المماثلة مثل الكروم , وان بعض مركبات المولبيدنيوم اكثر سمية منه مثل اوكسيداته وكلوريداته وامونيوماته والموليبدات . الحد السمي الاعلى لسيلكات وكربيدات المولبيدنيوم هي **(6)** ملغم لكل متر مكعب من الهواء ,فعندما يكون مستوى المولبيدنيوم اقل من (1) ميكروغرام$^{-1}$ لكل غرام في التربة يؤدي ذالك إلى نقص كفاءته ومن ثم يؤثر على النباتات والماشية .

1-9-3 بعض طرائق تقدير المولبيديوم

1-طريقة الامتصاص الذري

استعمل Terashirna [114] مطيافية الامتصاص الذري الكهروحراري باستعمال الفرن الكرافيتي لتقدير المولبيدنيوم في مواد جيولوجية بحد الكشف (0.01) جزء بالمليون كذلك تم تعيين المولبيدنيوم في

المخصبات الزراعية باستعمال الكاشف(8- Hydroxy Quinolin) ثم يستخلص المعقد الناتج بواسطة الكلوروفورم , وتقاس امتصاصية المولبيدنيوم باستعمال تقنية الامتصاص الذري اللهبي .
قام Matsusaki وجماعته [115] بتقدير Cr , Mo باستعمال الفرن الكرافيتي المبطن بالبورون ويضاف مزيج إلى النموذج مكون من نتريت النيكل والسترانشيوم وحامض البوريك يعمل Matrix modifier,كانت خطية منحني المعايرة بحدود (0.002-0.5) جزء بالمليون وانحراف قياسي نسبي مئوي (2.9%) .

2- طريقة الاستخلاص

تمت دراسة استخلاص ايونات المولبيدات MoO_4^{-2} بواسطة الاثير التاجي$DB_{18}C_6$ في أوساط مختلفة (حامضية وقاعدية ومتعادلة) وان افضل وسط للاستخلاص هو الوسط الحامضي أما الصيغة المحتملة لتركيب المعقد المستخلص للمولبيدنيوم السداسي فهي $[(NH^+DB_{16}C_6)HMoO_4^-]$ بنسبة 1:1:1 بمدى تركيز يطاوع قانون بير (10-100) جزء بالمليون وعند الطول الموجي (465) نانومتر وبمعامل امتصاص مولاري (10^4*2.428) [116].
وفي دراسه حديثة تم الاستخلاص المولبيدنيوم من اوساط الكبريتات والكلوريدات الضعيفة الحامضية بواسطة Bis (2-Ethylhexyl) phosphoric acid, D2EHTPA)Bis (CD2EHPA(2-Ethylhexyl)monathiophosphoric acid والصنف الايوني المستخلص هو $(MoO_2)^{2+}$ [117].
وكذلك امكن استخلاص المولبيديوم السداسي عند (PH= 1- 5.5) مع (8- هيدروكسيد كونيوليت) (0.01) مولاري في الكلوروفورم , الصنف المستخلص هو MoO_2A_2 وكانت امتصاصية المعقد عند (380- 385) نانومتر[118] والاستخلاص مع Methyl oxine -2 في الكلوروفورم فعال ايضا عند (PH = 3.5 – 4.5) إذ أن المعقد يمتص عند (280) نانومتر [119].
وفي دراسة اخرى تناولت استخلاص سائل - سائل اللمولبيدنيوم (VI) على هياة MoO_4^{-2} أو $HMoO_4^-$ بواسطة الاثير التاجي $DB_{18}C_6$ المذاب في ثنائي كلورو المثيان DCM تم تعيين قيم D_{Mo} كدالة لمتغيرات عديدة منها تراكيز المولبيدنيوم والاثير التاجي وقيم الدالة الحامضية واختلاف قطبية المذيب , إذ اظهرت القيم الثرموديناميكية أن عملية الاستخلاص هي ماصة للحرارة Endothermic كما أن تكافؤية المعقدات المستخلصة إلى الطور العضوي هي $[(MDB_{18}C6)_2\ MoO_4^{-2}]$ [120].

3- الطرائق الكهربائية

حضر Gupta وجماعته [121] قطبا انتقائيا لتقدير ايون المولبيدات (MoO_4^{-2}) باستعمال غشاء يتكون من معقد الايون MoO_4^{-2} مع **5,** 10,10, 20,-Tetrakis (4- Methoxy phenyl)porphyrinato cobalt (TMOP-CO)(I) باستعمال مواد ملونه مختلفة مثل DBBP , DOP , DBP, بحد تحسس (10^{-5} x 6 – 10^{-1} x 1) مولاري خلال زمن استجابة (18) ثانية وبميل نيرنستي 32+1 decade/mV.
و تم تقدير Mo(VI) بشكل معقد مع الكاشف BTAC بطريقة فولتامتري الانتزاع الامتزازي المحفز catalytic Adsorptive stripping voltametry باستعمال قطب الزئبق المتقاطر المستقر SDME (static dropping mercury electrode) وبدالة حامضية (pH = 3.5)
وبمدى تركيزي للمولبيدنيوم Mo(VI) يتراوح بين (0.001 -0.01) جزء بالمليون وبحد كشف اقل من (10^{-1} x 6.2) مولاري [122].
واستعمل Sun وجماعته [123] طريقة مباشرة لتقدير المولبيديوم في ماء البحر بواسطة فولتامتري مربع موجة الانتزاع الكاتودي الممتزة Adsorption cathadic stripping square wave voltametry إذ يمتز المولبيديوم مع (8- هيدروكسي كوينولين) على قطب الزئبق المتقاطر وجد ان حد الكشف (0.0005) جزء بالمليون بعد زمن تحليل قدره (60) ثانية , ثم اجريت بعد ذلك مقارنة نتائج هذه الطريقة مع مطافية الامتصاص الذري الكهروحراري , فوجد أن هنالك توافق جيد بين نتائج الطريقتين .

4- طريقة التفلور

توصل AFFan [124] إلى طريقة تحليلية تستند على اخماد تفلور الرودامين عند الطول الموجي (580) نانومتر عن طريق تكوين ثلاثي غير متفلور بين المولبيدنيوم والثايوسيانات والرودامين B إذ امكن تقدير المولبيدنيوم بتراكيز ضئيلة مقدرة الناتوغرام في الاوساط الملحية ووجد أن مدى التركيز الذي يطاوع قانون بير (0.01 – 0.4) جزء بالمليون وقيمة الانحراف القياسي النسبي المئوي فكانت 1.65% والحساسية (2.884×10^{-3}) جزء بالمليون .
ووجد Mori وجماعته [125] أن المولبيدنيوم يكون معقدا (3:1) مع اورثوهيدروكسي كوينون فثالين (Qn - ph) وان المعقد الناتج يخمد طيف تفلور (Qn.ph) في طول الموجه (520) إذ قدر المولبيدنيوم (VI) في عينات الحديد والفولاذ .
كذلك تمكن Kirkbright وجماعته [126] من تقدير المولبيدنيوم وذالك بتفاعله مع حامض الكارمينيك لتكوين معقد متفلور بمدى تركيزي مقداره (0.1 – 0.9) جزء بالمليون في (pH = 5.2) ودرس المعقد الناتج والظروف التحليلية والتداخلات المحتملة لعدد من الايونات الموجبة والسالبة ثم طبقت الطريقة في تقدير المولبيدنيوم على الفولاذ القابل للطرق .

5- الطريقة الطيفية

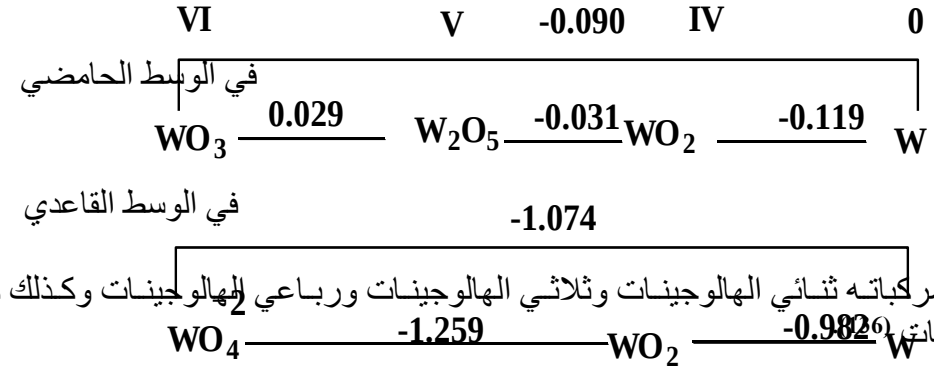
قدر Sasaki وجماعته [127] المولبيدنيوم السداسي باستعمال الكاشف O, O , Bis(2- Methylhexyl) dsthio phosphoric acid الذائب في (Triton x - 100) عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (503)نانو متر وبانحراف قياسي نسبي مئوي 0.5% وكانت قيمة معامل الامتصاص المولاري ($9.6*10^3$لتر. سم$^{-1}$.مول$^{-1}$) وقد استعملت طريقة الثايوسينات Thiocyanate إذ يتفاعل المولبيدنيوم (VI) مع ايونات الثايوسينات بوجود عوامل مختزلة ليعطي محلولا احمر - برتقالي اللون يمتص عند(470)نانو متر ومعامل امتصاص مولاري له (2.3×10^4) لتر . مول$^{-1}$, سم$^{-1}$.
استعمل EL- sayed , Khalil [128] المشتقة الأولى First derivative للطريقة الطيفية لتقدير ايوني MoO_4^{-2} و Fe^{+3} في سبائك مختلفة عند الطول الموجي(413 – 417 nm) على التوالي . إذ تم تقدير ايون Mo(VI) بمدى (0.3 – 4.2) جزء بالمليون وبحد الكشف (0.2) جزء بالمليون.
استعملت (Azhar)[63] الكاشف (6- No_2 BTAR) لتقدير ايون المولبيدنيوم السداسي عند الطول الموجي (384) بمدى تركيز (0.4 –40) ومعامل امتصاص مولاري (2362 لتر. مول$^{-1}$. سم$^{-1}$)و حد كشف (2.7)جزء بالمليون.
والجدول (1-2) يوضح بعض الكواشف العضوية المستعملة في التقدير الطيفي للمولبيدنيوم السداسي .

جدول (1-2) بعض الكواشف العضوية المستعملة في التقدير الطيفي الايون Mo(VI)

ت	الكاشف العضوي المستعمل	الطول الموجي للامتصاص الاعظم ($nm\ \lambda_{max}$)	مدى التقدير ملغم.لتر$^{-1}$	معامل الامتصاص المولاري(ε) لتر. مول$^{-1}$. سم$^{-1}$	REF
1	Isothiphendyl Hydrochloride	461	0.5 -5.9	10^4 x 3.28	129
2	Dithio Oxamide	600	0 -10	10^3 x 2.2	130
3	2,2^{-}- Dihydroxy Benzophenon Thiosemicarbazone	500	1 -22	10^3 x 3.3	131
4	1,4 – Dihydroxy Phthalimide Dithiosemicarbazone	435	1.6 -9.0	10^3 x 4.9	132
5	Pipazethate Hydrochloride	465	0.5 -6.9	10^4x 4	129
6	Phenyl Fluorone	560	40 -160	10^3 x3.8	133
7	Thiocyanate and Ethylisobutetrazin Hydrochloride	460	0.05 -5.6	104 x 3.8	134
8	Gallic Acid + Hydroxylamine	420	3.0 -25.1	10^3 x 4.8	135

10-1 كيمياء التنكستن

التنكستن يحصل علية بهيأة مسحوق رمادي ناعم , ومن الصعوبة صهره أما عندما يكون بصيغة الفلزية النقية فيكون ذا لون ابيض فضي ويقاوم الهجوم من الأوكسجين والحوامض و القواعد.للتنكستن عدد ذري (74) وكتلة ذرية نسبية 183.84 وحالات التأكسد له عديدة وكثيرة لكن اشهرها (,5+,6+ 4+) ويمكن تمثيل العلاقة بين حالات التأكسد بمخطط الجهود القياسية للاختزال الاتي :



ومن مركباته ثنائي الهالوجينات وثلاثي الهالوجينات ورباعي الهالوجينات وكذلك معقدات المتعدد التنكستات(6)

تعاني التنكستات (WO_4) عملية البرتنة لانتاج متعددات التنكستات فعند (pH=7) ينتج المركب المسمى para - tungstateA وعند (pH=6) ينتج المركب para - tungstate B وعند (pH = 4) يتكون المركب Meta – tungstate [137] .

1-10-1 وجوده واستعمالاته[136,138]

يوجد التنكستن في القشرة الارضية بمعدل 1 جزء بالمليون وفي ماء البحر بمعدل (10^{-5}x9.2) جزء بالمليون واهم خاماته الفربرايت $Fewo_4$ والشيلابيت $Cawo_4$ والولفرامايت (Fe, Mn) (WO_4) ويوجد التنكستن في الحيوانات والإنسان وخاصة في الدم والعظام والعضلات والكبد.

واهم استعمالات التنكستن في السباكة بسبب مقاومته العالية للصدمات , وكذلك يستعمل في خويطات الانارة وفي الات القطع وفي صناعة اطلاقات الصيد للطيور المهاجرة .

2-10-1 سميته[136,138]

للتنكستن سمية متوسطة للانسان . بالرغم من ذالك فان له اهمية بايولوجية يدخل كعامل اكسدة واختزال في التفاعلات التحفيزية الحيوية لاسيما الإنزيمية.

تزداد سميته إذا زاد تركيزه في دم الانسان اكبر من (0.001) جزء بالمليون.

3-10-1 بعض طرائق تقدير التنكستن

1- طريقة الامتصاص الذري

قدر Marquet وجماعته [139] التنكستن بطريقة الامتصاص الذري الموصلة ببلازما الحث المقترنة وكانت حدود الكشف اكبر من (0.005) جزء بالمليون وطبقت الطريقة لتقدير التنكستن في الموائع البابولوجية.

كما قام Saltykova وجماعته [140] بتقدير التنكستن وكانت للطريقة حد كشف (0.01)و بانحراف قياسي نسبي(1.9%). وطبقت لتقدير التنكستن في سبائك النيوبيوم .

كما تمكن Morrow [141] من تقديرالتنكستن بطريقة الامتصاص الذري بعد استخلاصه وتميزت الطريقة بدقتها وامكانية استخدامها في التحليل الكيميائي الكمي وكانت الاستجابة الخطية(0.004-0.800) جزء بالمليون , و بحد كشف(0.002)جزء بالمليون.

2- **طرائق استخلاص والكروموتوغرافيا**

قام Chiang وجماعته [142] بفصل التنكستن واستعمل في هذه بالطريقة الراتنج المخلبي bis (2- aminoethyl thio) methylate (BAETM) حيث انجز تحليل الفلزات الضئيلة بواسطة كروموتوغرافيا الايون المخلبي (CIC) المربوطة على خط الكشف مع مطيافية الكتلة المربوطة بلازما الحث المقترنة (ICP- MS) عند (pH= 1.5) وكان الحد الكاشف (10^{-4} x 5) جزء بالمليون والمدى الخطي (0.001 – 0.1) جزء بالمليون .

كما استطاع Lin وجماعته [143] من فصل التنكستن بطريقة الاستخلاص السائلي المرتبط بنظام التحليل بالحقن الجرياني FIA المصمم لتقدير التنكستن في نماذج الجيولوجية. اعتمدت الدراسة على النظام W - TBP – SCN NH_4 وكان حد الكشف 2.6 جزء بالمليون وبانحراف قياسي نسبي 2.7%

3- طريقة التفلور بالاشعة السينية :

قدر Muralidhar وجماعته [144] التنكستن بهياة WO_3 من خلال استخلاصه بواسطة حامض الاوكزاليك . ويقدر بعد ذالك كميا بالفلورة السريعة بالاشعة السينية . طبقت طريقة لتقدير التنكستن في احد خامات التنكستن وهي الشيلايت وكانت مقارنة وموافقة للنتائج المستحصلة بالطريقة الطيفية وكان الانحراف 0.3%و بمدى تركيز(0.02-0.6)جزء بالمليون.

كما قدر Hakkila وجماعته [145] التنكستن بطريقة متشابهة بواسطة التفلور بالاشعة السينية . كانت الطريقة حساسة جدا وبحد كشف (10^{-4}x9) جزء بالمليون . كما درست تاثيرات المتداخلات من الفلزات الأخرى.

4- الطريقة الطيفية:

قام Asmussen وجماعته [146] بتشخيص التنكستن و تقديرها في المنطقة فوق البنفسجية البعيدة بمدى ضمن الاطوال الموجية (4- 140) نانومتر . حيث تعطي الطريقة حساسية عالية وبحد كشف يصل إلى 0.02 جزء بالمليون .

كما تمكن Tsiganok وجماعته [147] من تقدير التنكستن بطريقة طيفية حساسة وبسيطة تعتمد على تكون لون المعقد المتكون من ارتباط ايزو متعدد الايون - مولبيدوتنكستن (IPA) مع الصيغة العضوية المليخايت الأخضر والذوبان في محلول لمادة فعالة ذات سطح لايوني (SAS) الطريقة تسمح لتقدير التنكستن ضمن مدى خطي (10^{-6}-10^{-5}) مولاري بامتصاصية مولارية (10^{-5} x 7.1لتر, مول$^{-1}$, سم $^{-1}$) طبقت الطريقة لتقدير التنكستن في الفولاذ المقاوم للتاكل .

وقام Kasim وجماعته [148] بتقدير كميات ميكرو غرامية من التنكستن السداسي في المحاليل المائية باستخدام الكاشف 2- amino phenyl (2AP) 4- (3, 4- dihydroxy phenyl) Thiazole hydrochloride وعند (PH=3-4.5) حيث يعطي معقدا يمتص عند الطول الموجي (344) نانومتر ومعامل امتصاص المولاري (17400 لتر . مول$^{-1}$. سم$^{-1}$) وحد كشف يصل إلى 0.01 جزء بالمليون.

طور Li وجماعته [149] طريقة لتقدير التنكستن السداسي ممزوجة بثاني اوكسيد التيتانيوم , حيث تعتمد الطريقة على التفاعل اللوني بين التنكستن (VI) مع مزيج من $TiCl_3$ و NH_4 SCN عند الطول الموجي(402) نانومتر حيث يمتز التنكستن تلقائيا على (100) ملغم من TiO_2 من محلول 250 مل من حامض المركز HCl و0.3 مل من (3% $TiCl_3$) ثايوسيانات الامونيوم ويرج المحلول لمدة 20 دقيقة , كان حد الكشف الطريقة 0.0012 جزء بالمليون والانحراف القياسي النسبي المئوي 2.3% عند 0.001 جزء بالمليون . طبقت الطريقة لتقدير التنكستن في ماء الربيع الحار وماء النهر وماء مجاري السهول الرسوبية وكانت التطابقية التحليلة 101-98 %.

طورت طريقة طيفية اخرى لتقدير التنكستن (VI) بواسطة التحضير بالتايوسيانات وتفاعلات الاكسدة والاختزال لمعقد المليخايت الأخضر- Ti(III) كانت الطريقة انتقائية وعالية الحساسية بسبب الفعل التحفيزي العالي. حددت الظروف الفضلى وقيست امتصاصية المعقد عند 616 نانومتر. كان المدى الخطي عند التركيز (0.001 – 0.01) جزء بالمليون . كان حد الكشف (1.5 x $^{-4}$ 10) جزء بالمليون طبقت الطريقة لتقدير التنكستن في مياه الربيع الحارة[150].

والجدول (1-3) يبين بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي لايون التنكستن (VI)

الجدول **(1-3) بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي لايون التنكستن (VI)**

ت	الكاشف العضوي المستعمل	الطول الموجي للامتصاص الأعظم (nm λ_{max})	معامل الامتصاص المولاري(ε) لتر. مول$^{-1}$. سم$^{-1}$	النسبة (M:L)	REF
-1	Catechol - labilyine	640	.....	1:2:4	151
-2	2 AP	470	4200	.....	152

-3	9-(2-chlorophenyl)2,6,7-Trihydroxy xanthen	512	.....	1:2	153
-4	Amidine-thiocyanate	405	.....	.....	154
-5	PBTAPC	540	70.000	1:2	155

1-11 حساب ثابت استقرارية المعقدات [156]

عندما تكون نسبة مكونات المعقد معروفة , عند ذلك يتم تحضير محاليل تحتوي على تراكيز متساوية من مادتينA و B ويقاس امتصاص المعقد المتكون عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم إذ أن المعقد المتكون تحت هذه الظروف يكون بحالة تفكك جزئي يعبر عن هذا الامتصاص بالقيمة (E_S).كذلك يتم تحضير محاليل تحتوي على الكمية نفسها من A (المراد تقديرها) ولكن وجود زيادة من المادة B يكون امتصاص المعقد عند الطول الموجي نفسه للامتصاص الاعظم المكون الذي يكون في حالة غير متفككة ويعبر بالقيمةE_m باستعمال المعادلة الآتية الحصول على درجة التفكك(α):

$$\alpha = \frac{E_m - E_S}{E_m} \quad \text{.....(1-1)}$$

يمكن كتابة معادلة التفكك على النحو الاتي:

AB_n	$\rightleftharpoons$	A	+	nB
C		0		0
C(1- α)		αC		nαC

التركيز الابتدائي

اذ تمثل: C التركيز الكلي المعبرا عنه بالمول. لتر$^{-1}$.
يمكن كتابة ثابت عدم الأستقرارية للمعقد على النحو الآتي:

$$K_{ins.} = \frac{(\alpha C)(n\alpha C)^n}{C(1-\alpha)} \quad \text{---------- (2-1)}$$

حيث n عدد المولات الكاشف في المعادلة الكيميائية.
وان ثابت الاستقرارية يعطى بالعلاقة الأتية :

$$K_{st} = \frac{1}{K_{ins}} \quad \text{----------(3-1)}$$

حيث ان:
K_{ins}:ثابت عدم الاستقرارية
K_{st}:ثابت الاستقرارية

12-1 الهدف من البحث:

يهدف البحث الى تحضير كاشف عضوي جديد هو احد مشتقات الثيازوليل آزو و المحتوي على مجموعة البارا كلوروفينول, وهو 2- (6-مثل-2- بنزوثيازوليل ازو) – 4-كلوروفينول . واستعماله في تقدير كميات مايكروغرامية لأيونات الكروم (VI) والموليبدنيوم (VI) والتنكستن (VI) , بعد أن يتم تحديد الأيونات التي يمكن أن تتفاعل مع هذا الكاشف ضمن ظروف التجربة المنتخبة.

إذ يتضمن البحث تحديد الطول الموجي للامتصاص الأعظم لمعقدات الكروم و الموليبدنيوم والتنكستن مع الكاشف المحضر, ومن ثم إيجاد الظروف الفضلى لتكون هذه المعقدات كحجم محلول الكاشف, والفترة الزمنية للتفاعل , ودرجة الحرارة والدالة الحامضية.

كذلك يتم تحديد التركيز التي تطاوع قانون بير في الامتصاصية لكل ايون وايجاد نسبة الفلز الى الكاشف وشحنة المعقد والتداخلات المحتملة من تواجد بعض الأيونات الأخرى التي تتفاعل مع الكاشف وحساب دقة وضبط الطريقة التحليلية المتبعة ومن ثم دراسة بعض الصفات الفيزيائية والكيميائية لرواسب المعقدات الثلاثة, لغرض اقتراح الصيغة التركيبية للمعقدات واخيرا اجراء تطبيق للطريقة التحليلية المتبعة.

الفصل الثاني

الجزء العملي Experimental

2-1 الأجهزة المستعملة

1- مطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية ثنائية الاشعاع من نوع :
Double Beam Uv-Visible Spectrophotometer .
a- Cintra 5- GBC Scientific Equipment
b-Sp8 – 100, Pye Unicome, England
أن الأول استعمل لرسم اطياف كل من محلول الكاشف والايونات الفلزية ومعقداتها أما الثاني فقد استعمل في عموم التجارب لقياس امتصاص المحاليل عند الاطوال الموجية المقررة
2- مطياف الأشعة تحت الحمراء نوع Testscane Shimadzu FT.IR 8000 Series
3- جهاز قياس الدالة الحامضية نوع PH- Meter, PW 9421, Philips , England.
4- جهاز قياس درجة الانصهار نوع Electrothermal Melting Point, GOWLLANDS, England.
5- جهاز قياس التوصيلية نوع
Digital Conductivitimeter (Alpha- 800, Courteloud, Ltd, In. Dour- England)
6-ميزان الالكتروني حساس ذو اربعة مراتب عشرية نوع
Bp 3015, Sarterious, Germany.
7-فرن تجفيف مدى حراري (0-300)م^0 نوع
Oven BS. Size Two, Gollenkamp, England.
8-حمام مائي نوع
Water Bath -90 , Hambury, England
9-مطياف الامتصاص الذري اللهبي نوع
Atomic Absorption, Spectrophotometer – 500 , Perkin-Elmer, U.S.A.

2 – 2 المواد الكيمياوية المستعملة Chemical Material

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

أ – المواد المجهزة من شركة MERCK

ت	المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي g/mol	النقاوة
1	Ammonium thiocyanate	NH_4 SCN	76.12	99.90%
2	Arsenic oxide	As_2O_3	197.84	99.90%
3	Ascorbic acid	$C_6H_8O_6$	176.12	99.00%
4	Bromine	Br_2	159.82	98.00%
5	P-Chloro phenol	C_6H_5OCl	144.58	98.00%
6	Cobalt nitrate	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	291.03	99.99%

	hexahydrate			
7	Zinc chloride	$Zncl_2$	136	99.90%
8	Ammonium metavanadate	NH_4VO_3	116.98	99.9%
9	Ammonium molybdate	$(NH_4)_2MoO_4$	196.02	99.9%
10	Barium nitrate	$Ba(NO_3)_2$	261.35	98.00%
11	Magnesium nitrate hexahydrate	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	256.41	99.99%
12	Manganese Chloride tetrahydrate	$MnCl_2.4H_2O$	197.91	99.99%
13	Sodium tungstate dihydrate	$Na_2WO_4.2H_2O$	329.89	99.00%
14	Stanous chloride	$SnCl_2$	189.60	99.9%

ب – المواد المجهزة من شركة BDH

ت	المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي g/mol	النقاوة
1	Acetone	C_3H_6O	58.08	99.90%
2	Amberlite Resin IR-120(Na)	-	-	**Standaerd grade**
3	Cobaltous chloride	$CoCl_2.2H_2O$	237.93	**97.0%**
4	Carbon tetrachloride	CCl_4	153.82	99.90%
5	Citric acid	$C_6H_8O_7$	192.12	99.50%
6	Dioxan	$C_4H_8O_2$	88.11	99.50%
7	Glacial acetic acid	CH_3COOH	60.05	99.00%
8	Sodium nitrate	$NaNO_2$	69.0	96.00%
9	P-Methyl Aniline	$CH_3.C_6H_4.NH_2$	123.04	99.00%
10	Potassium chromate	K_2CrO_4	194.20	97.00%
11	Ferric chloride	$FeCl_3$	162.21	96.0%
12	Lead nitrate	$Pb(NO_3)_2$	331.20	99.0%

جـ - المواد المجهزة من شركة Fluka

ت	المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي g/mol	النقاوة
1	Sodium hydroxide	NaOH	40.0	97.00%

2	Tartaric aeid	$C_4H_6O_6$	150.09	99.00%
3	Nickel chloride hexahydrate	$NiCl_2.6H_2O$	237.71	98.00%
4	Silver nitrate	$AgNO_3$	169.88	99.00%

د – المواد المجهزة من شركات أخرى

ت	المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي g/mol	النقاوة	الشركة
1					
2	EDTA	$C_6H_8O_8N_2$	292.24	Analar	FERCK
	Cadmium chloride				R:edel-Dehaeug
3	Dehydrate	$CdCl_2.H_2O$	290.01	Pure	
4	Chloroform	CH3Cl	119.38	99.94%	Seelze-Hannover
	Mercaric nitrate				FERCK
5	Dehydrate	$HgNO_3.2H_2O$	342.62	99%	
	Oxalic acid				Hopkin
6		$H_2C_2O_4$	120.07	99.9%	
	Bihydrogen phosphate	$NaHPO_4$	158021	99.9%	Flosons
7	Ferric Sulfate dihydrate	$FeSO_{4.2}H_2O$	201.23	99.9%	Williams

3-2 تحضير المادة الأولية 2- امينو 6- مثيل - بنزوثيازول [34]

2- Amino -6- Methyl benzothiazole

يضاف ماء البروم (1.1) مليلتر المخفف في (30) مليلتر من حامض الخليك الثلجي , قطرة فقطرة وخلال فترة زمنية مقدارها ساعة ونصف , إلى مزيج مكون من (2.1420) غراما من بارا مثيل انيلين و (3.650) من ثايوسيانات الامونيوم المذابين في (70) مليلتر من حامض الخليك الثلجي , مع التحريك المستمرللمزيج مع التبريد إلى (10)م ويترك مستقرا لفترة (15) دقيقة ثم يخفف بالماء المقطر . يضاف هيدروكسيد الصوديوم الصلب إلى مزيج التفاعل ليصبح المحلول قاعديا ويترسب مشتق الثيازول بشكل مادة صفراء اللون , يرشح المحلول ويغسل الراسب بالماء المقطر مرات عديدة ويعاد بلورته بواسطة الايثانول المطلق للحصول على راسب أبيض مصفر , ثم يترك الراسب ليجفف في الهواء .

4-2 تحضير الكاشف [2- (6- مثيل – 2 بنزوثيازوليل ازو) 4- كلورو فينول].

2- (6- Methyl -2- Benzo thiazolyl)azo -4- chloro phenol (6- MeBTAClP)

اتبعت الطريقة نفسها التي اقترحها الباحث Gusev وجماعته [157] في تحضير هذا النوع من الكواشف , اذ تم اذابة (1.3306) غراما من مشتق الثيازول المحضر في الفقرة (2-3) في مزيج مكون من (10) مليلتر من محلول (11.8) مولاري حامض الهيدروكلوريك و (40) مليلتر من ماء مقطر , وبرد المزيج عند درجة (5-) م , اضيف (35) مليلتر من محلول نتريت الصوديوم (10%) قطرة قطرة وخلال فترة نصف ساعة مع التحريك المستمر مع ملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة اعلى من درجة الصفر المئوي وبعد ذلك يترك المحلول لفترة (15) دقيقة لاتمام عملية الديدزة , ثم يضاف محلول ملح الدايزونيوم هذا بالتدرج قطرة قطرة مع التحريك المستمر الى المحلول المكون من (1.300) غراما من (الكلورو فينول المذاب في (50) مليلتر من الكحول الاثيلي المطلق والمبرد دون الصفر المئوي . عند ذلك لوحظ تلون المزيج بلون احمر غامق و بعد اتمام الاضافة بنصف ساعة , اضيف الى (200) مليلتر

من الماء المقطر , اذ ترسب الكاشف العضوي ذو اللون الاحمر , رشح وغسل مرات عدة بالماء المقطر . اعيدت بلورته بواسطة الايثانول المطلق.

2-5 تحضير المحاليل القياسية

أ- تحضير محاليل الكاشف (2- (6- مثيل – 2- بنزونيازوليل ازو) -4- كلوروفينول)

1- محلول كاشف رقم (1) بتركيز ($1x10^{-2}$) مولاري : اذيب (0.7548) غرام منه في كحول الاثيانول المطلق واكمل الحجم بالكحول الى (250) مليلتر .

2- محلول الكاشف رقم (2) بتركيز ($1x10^{-3}$) مولاري : نقل (25) مليلتر من محلول الكاشف رقم (1) الى قنينة حجمية سعة (250) مليلتر ثم اكمل الحجم لحد العلامة بكحول الاثيانول المطلق .

3- محلول كاشف رقم (3) بتركيز ($1x10^{-4}$) مولاري. نقل (25) مليلتر من محلول الكاشف رقم (2) الى قنينة حجمية سعة (250) مليلتر ثم اكمل الحجم لحد العلامة بكحول الاثيانول المطلق .

4-أيون الكروم(VI)بتركيز(1000)جزء بالمليون: أذيب (0.914) غرام من كرومات البوتاسيوم بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.

5-أيون التنكستن(VI) بتركيز(1000)جزء بالمليون: أذيب (0.447) غرام من تنكستات الصوديوم بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.

6-أيون المولبيدنيوم(VI) بتركيز(1000)جزء بالمليون: أذيب (0.5304) غرام من مولبيدات الامونيوم بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.

ب – تحضير عوامل الحجب

الجدول (2-1) يبين عوامل الحجب المختلفة في حجم 100 مللتر ماء مقطر.

ت	المادة	التركيز(مولاري)	الوزن (غرام)
1	محلول حامض التارتاريك	0.010	0.1500
2	محلول حامض الاوكزاليك	0.010	0.0910
3	محلول حامض الستريك	0.010	0.2100
4	محلول حامض الاسكوربيك	0.010	0.1761
5	محلول حامض 5-سلفوسالسيك	0.010	0.2350
6	10،1-فينونثرولين	0.010	0.1800
7	محلول فلوريد الصوديوم	0.010	0.0420
8	اثلين ثنائي امين رباعي حامض الخليك	0.010	0.2360
9	فوسفات الصوديوم الهيدروجينية	0.010	0.1422

ج- تحضير محاليل الايونات الفلزية[158]:

تحضير محاليل قياسية بتركيز (1000) جزء بالمليون من أيون كل فلز

1- أيون البزموث(III): أذيب (0.58) غرام من نترات البزموث المائية بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.
2- أيون النحاس(II): أذيب (0.982) غرام من كبريتات النحاس المائية بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.
3- أيون الكادميوم(II): أذيب (0.69) غرام من نترات الكادميوم المائية بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.
4- أيون الحديد(II): أذيب (1.244) غرام من كبريتات الحديد المائية بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.

5- أيون الرصاص(II): أذيب (0.4) غرام من نترات الرصاص بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.
6- أيون النيكل (II): أذيب (1.012) غرام من كلوريد النيكل المائي بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.
7- أيون الصوديوم(I): أذيب (0.635) غرام من كلوريد الصوديوم بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.
8- أيون البوتاسيوم(I): أذيب (0.647) غرام من نترات البوتاسيوم بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.
9- أيون الباريوم(II): أذيب (0.475) غرام من نترات الباريوم بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.
10- أيون الألمنيوم(III): أذيب (3.477) غرام من نترات الألمنيوم بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.
11- أيون الفضة(I): أذيب (0.395) غرام من نترات الفضة بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.
12- أيون الكوبلت(II): أذيب (1.235) غرام من نترات الكوبلت المائية بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.
13- أيون الزئبق(II): أذيب (0.337) غرام من كلوريد الزئبق بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.
14- أيون الزنك(II): أذيب (1.137) غرام من نترات الزنك المائية بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.
15- أيون الكالسيوم(II): أذيب (1.47) غرام من نترات الكالسيوم المائية بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.
16- أيون المنغنيز(II): أذيب (0.9) غرام من كلوريد المنغنيز المائي بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.
17- أيون المغنيسيوم(II): أذيب (2.635) غرام من نترات المغنيسيوم المائية بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.
18- أيون الأمونيوم(I): أذيب (1.11) غرام من نترات الأمونيوم بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.
19- أيون السترونشيوم(II): أذيب (0.76) غرام من كلوريد السترونشيوم المائي بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (250) مليلتر.
20- أيون الزرنيخ(III): أذيب (0.264) غرام من أو كسيد الزرنيخ بالماء المقطر واكمل الحجم إلى (100) مليلتر.
21-الفنادات-(VO_3):اذيب (0.2297)غرام من ميتا فنادات الامونيوم باضافة (0.2) مولاري هيدروكسيد الصوديوم ثم حمض المحلول بحامض الكبريتيك (6)مولاري و اكمل الحجم الى(100)مليلتر بالماء المقطر.

2-6 دراسات تمهيدية واطياف الامتصاص

أ- دراسة امتصاص الكاشف:

اخذ حجم معين من محلول الكاشف بتركيز $1 X 10^{-4}$ مولاري واجري عليه مسح طيفي في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية مقابل مذيب الأيثانول المطلق كمحلول مرجع باستعمال مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ثنائي الأشعاع وباستعمال خلايا من الكوارتز ذات ممر ضوئي (1 سم).

ب- دراسة تاثير الدالة الحامضية على محلول الكاشف

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10)مليلتر , واضيف في كل منهما (5)مليلتر من محلول الكاشف بتركيز ($1 x 10^{-4}$) مولاري,قسمت المجموعة الى قسمين, ثم اضيف على التوالي حجوم

مختلفة من المحاليل (0.1) مولاري من حامض الهيدروكلوريك الى المجموعة الاولى و (0.1) مولاري من هيدروكسيد الصوديوم الى المجموعة الثانية , ثم اكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر , بعد ان تم الحصول على مدى واسع من الدالة الحامضية من (2-9) . واجرى مسح لهذه المحاليل من منطقة من (200-1000) نانومتر .

7-2 الاختيارات الاولية لتفاعل الكاشف (6-MeBTAClP)مع عدد الايونات الفلزية المختلفة :

اخذت مجموعة انابيب اختيار ووضع في كل منها (1) مليلتر من محاليل الايونات المختلفة بتركيز (100) جزء بالمليون , ثم اضيف اليها محلول الكاشف ذي تركيز (10^{-4}x1) مولاري قطرة فقطرة مع الرج الى ان يصبح حجم الكاشف (3) مليلتر مع ملاحظة ظهور لون جديد , او تكون راسب اثناء عملية الاضافة وبعدها سخن المزيج الى درجة(70)م في حمام مائي لفترة عشر دقائق .بعد ذلك قسم المزيج الى قسمين , واضيف لاحدهما حجم معين من محلول (0.1) مولاري من هيدروكسيد الصوديوم في حين اضيف الى الاخر حجم معين من(0.1) مولاري من حامض الهيدروكلوريك وذلك لمعرفة تاثير الدالة الحامضية على التفاعل وتسجيل النتائج المستحصلة.

8-2 دراسة طيفية للكاشف(6-MeBTAClP) مع ايونات الكروم والمولبيدنيوم والتنكستن السداسية التكافؤ

بعد ان تم تحديد الايونات الفلزية التي تتفاعل مع هذا الكاشف كما في الفقرة (2-7) ثم اخذ ثلاثة من القناني الحجمية سعة (10)مليلتر , وضع في احدهما (1) مل من محلول (100) جزء بالمليون من الكروم (VI) والثانية (1) مليلتر من (100) جزء بالمليون من المولبيدنيوم (VI) وفي الثالثة (1) مليلتر من محلول (100) جزء بالمليون من التنكستن (VI)واضيف لكل منهما (3) مليلتر من محلول الكاشف رقم (2) واكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة . بعد ذلك تم اجراء مسح طيفي لهذه المحاليل في المنطقة فوق البنفسجية و المرئية مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نضعها في الخلية المرجع . كذلك تم اجراء مسح طيفي ضمن المدى نفسه من الاطوال الموجية لمحاليل الايونات والكاشف كلا على انفراد مقابل محاليل المرجع لكل منها كما موضح ذلك في
(الاشكال 3-4 , 3-12 , 3-18 في الفصل الثالث)

9-2 تحديد الظروف الفضلى:

لقد تبين من الفقرة السابقة ان قمم الامتصاص الاعظم (λ_{max})هي (524,376,517) نانومتر الى كل من معقد الكروم والمولبيدنيوم والتنكستن مع الكاشف على التوالي . وبعد ذلك استكملت التجارب الاتية لتحديد الظروف الفضلى لكل معقد على الوجه الاتي :

2-9-1 حجم الكاشف المضاف

أ- اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10)مليلتر و حضر فيها (10) جزء بالمليون من محلول ايون الكروم (VI) بعد اضافة حجوم مختلفة من محلول الكاشف رقم (3) تراوحت من (0.5-4.0) مليلترو اكمال الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وسجل الامتصاص عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (517) نانومتر ولكل محلول مقابل محلول الكاشف كمرجع ولكل المحاليل المقاسة .

ب- اعيدت طريقة العمل نفسها المتبعة في الخطوة (أ) اعلاه لتحديد حجم الكاشف اللازم لاتمام التفاعل مع ايون المولبيدنيوم (VI)عند الطول الموجي لامتصاص الاعظم (376) نانومتر وايون التنكستن (VI) عند الطول الموجي الامتصاص الاعظم (524) نانومتر .

2-9-2 استقرارية المعقدات المتكونة مع الزمن

أخذت ثلاث مجموعات من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر وحضر في المجموعة الاولى تركيز (10) جزء بالمليون من محلول ايون الكروم(VI) والثانية تركيز (10) جزء بالمليون من محلول ايون المولبيدنيوم(VI) والثالثة تركيز (10) جزء بالمليون من محلول ايون التنكستن(VI) ,

ثم اضيف الى الحجوم الفضلى من الكاشف بعد ان حدد في الفقرة أ واكمل الحجم الى حد العلامة الماء المقطر ثم قيست الامتصاصة لهذه المحاليل عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع وبفترات زمنية تراوحت من خمس دقائق الى 24 ساعة.

2-9-3 تأثير درجة الحرارة

اخذت ثلاث مجموعات من القناني الحجمية سعة (10)مليلتر , حضر في المجموعة الاولى تركيز (10) جزء بالمليون من محلول ايون الكروم(VI)وفي الثانية تركيز (10) جزء بالمليون من محلول ايون المولبيدنيوم(VI) وفي الثالثة تركيز (10) جزء بالمليون من محلول ايون التنكستن (VI) بعد اضافة الحجوم الفضلى من الكاشف واكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر.

بعد ذلك وضعت في حمام مائي تراوحت درجات الحرارة فيه من (10-70) م لفترة عشر دقائق وقيس الامتصاص عند (λ_{max})نانومتر لكل معقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها في خلية المرجع .

2-9-4 تاثير الدالة الحامضية

أ- دراسة تاثير الدالة الحامضية على المعقدات الثلاثة:

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر , حضر في كل منهما تركيز (10) جزء بالمليون من محلول ايون الكروم (VI) بعد اضافة الى كل منهما الحجم الافضل من الكاشف , بعد ذلك اضيف الى المجموعة الاولى حجوم مختلفة من محلول(0.1) مولاري من حامض الهيدروكلوريك وفي المجموعة الاخرى اضيف حجوم مختلفة من محلول (0.1) مولاري من هيدروكسيد الصوديوم , وبهذا تم الحصول على مدى واسع من الدالة الحامضية يتراوح مابين (2-9) تقريبا واكمل الحجم بالماء المقطر إلى حد العلامة , بعدها قيست الامتصاصية عند (517) نانومتر للمعقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها لكل محلول في خلية المرجع.

أعيدت طريقة العمل المتبعة ولكن بدل استعمال ايون الكروم, تم استعمال ايون المولبيدنيوم والتنكستن بعد أن تم ضبط الدالة الحامضية من (2-9) , تم قياس امتصاص المحلول عند كل دالة حامضية, عند الطول الموجي (376) نانومتر و(524) نانومتر لكل من معقد المولبيدنيوم والتنكستن مع الكاشف على التوالي.

2-10 بناء منحنيات المعايرة

2-10-1 منحني معايرة معقد الكروم

حضرت مجموعة محاليل في قناني حجمية سعة (10)مليلتر بتراكيز مختلفة تراوحت مابين (0.20-20.00) جزء بالمليون من محلول ايون الكروم (VI) بعد اضافة (3) مليلتر من محلول الكاشف رقم (3) مع اتباع الظروف الفضلى الأخرى المثبتة ثم اكمل بالماء المقطر الى حد العلامة وقيس الامتصاص عند (517) نانومتر

2-10-2 منحني معايرة معقد المولبيدنيوم

حضرت مجموعة محاليل في قناني حجمية سعة (10)مليلتر بتراكيز مختلفة تراوحت مابين (0.10-10.00) جزء بالمليون من محلول ايون المولبيدنيوم (VI) بعد اضافة (2) مليلتر من محلول الكاشف رقم (3) مع اتباع الظروف الفضلى الاخرى واكمال الحجم بالماء المقطر وقيست الامتصاصية عند (376) نانومتر

2-10-3 منحني معايرة معقد التنكستن

حضرت مجموعة محاليل في قناني حجمية سعة (10) مليلتر بتراكيز مختلفة تراوحت بين (0.30-20.00) جزء بالمليون من ايون التنكستن (VI) بعد اضافة (3.5) مليلتر من محلول الكاشف رقم (3) مع اتباع الظروف الفضلى الاخرى ثم اكمل الحجم بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند (524) نانومتر .

2-11 دراسة طبيعة المعقدات الذائبة

من خلال هذه الدراسة تم ايجاد نسبة الايونات الفلزية الى الكاشف للمعقدات المتكونه في المحلول حيث توجد طرق عدة لايجاد هذه النسبة اهمها التي تعتمد على التمثيل البياني للانتقالات كطريقة جوب [159] والنسبة المولية [160] وطريقة Harveyو Manning [161] وغيرها.

استعملت طريقة جوب والنسبة المولية لايجاد نسبة الايون الفلزي الى الكاشف بسبب بساطتها وتطبيقاتها العملية الواسعة الناتجة من الانتقالات الخطية الواضحة في منحنيات التمثيل البياني [162].

2-11-1 طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) [159]

اخذت ثلاث مجموعات من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر واضيفت حجوم مختلفة تراوحت بين (0.5-4.5) مليلتر من تركيز (10^{-4} x1) مولاري من محلول ايون الكروم (VI) في المجموعة الأولى ومن محلول ايون المولبيدنيوم (VI) بالتركيز نفسه في المجموعة الثانية ومن محلول التنكستن(VI) بالتركيز نفسه أيضا من المجموعة الثالثة ثم أضيف اليها حجوم تراوحت مابين (0.5-4.5) ملييلتر من الكاشف ذي التركيز(10^{-4} x1) مولاري بحيث يصبح الحجم متساويا في جميع القناني مع الاختلافات بنسب الاضافات مع اتباع الظروف الفضلى لكل معقد , ثم اكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة وسجل الامتصاص عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل محاليل الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمحاليل مرجع .

2-11-2 طريقة النسب المولية [160]

اخذت ثلاث مجموعات من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر ووضع في كل مجموعة (2.5) مليلتر من تركيز (10^{-4} x1) مولاري من محاليل ايون الكروم (VI) في المجموعة الاولى والمولبيدنيوم(VI) في المجموعة الثانية والتنكستن (VI) في المجموعةالثالثة. ثم اضيفت اليها حجوم مختلفة من الكاشف ذي التركيز (10^{-4}x1) مولاري تراوحت مابين (0.5-7.0) مليلتر ثم اتبعت الظروف الفضلى المثبتة لكل معقد واكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة ثم قيس الامتصاص لكل مجموعة عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل محاليل الكاشف المحضرة بالطريقة نفسها كمحاليل مرجع .

2-12 حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقدات المتكونة :

أ- معقد الكروم

اخذت قنينة حجمية سعة (10) مليلتر ووضع فيها (1) مليلتر من التركيز(10^{-4} x1) مولاري من محلول ايون الكروم (VI) اضيف (2) مليلتر من محلول الكاشف رقم (3) ثم اتبعت الظروف الفضلى الاخرى وقيس الامتصاص عند (517) نانومتر للمعقد مقابل التركيز نفسه مع الكاشف المحضر بالطريقة نفسها في خلية المرجع وعند ذلك تم الحصول على قيمة الامتصاص للمعقد وهو في حالة تفكك جزئي E_S

ثم اعيدت التجربة نفسها اعلاه ولكن بتغير حجم الكاشف اذ اخذ (4) مليلتر منه بدلا من (2) مليلتر وقيس الامتصاص عند (517) نانومتر للمعقد للحصول على قيمة الامتصاص العالية للمعقد وهو بحالة غير تفكك E_m بعدها تم احتساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقد (حسب المعادلات 1-1 , 1-2 , 1-3) في الفصل الاول .

ب- معقدي المولبيدنيوم والتنكستن:

تتبع تماما الخطوات نفسها في معقد الكروم اعلاه , مع تثبيت الظروف الفضلى لكل معقد, لكن بتغيير حجوم الكاشف فبالنسبة الى المولبيدنيوم حيث اخذ (1) مليلتر من الكاشف رقم (3) في المرحلة الاولى و (2) مليلتر من الكاشف رقم(3)في المرحلة الثانية. اما بالنسبة للتنكستن اخذت الحجوم المتبعة نفسها لمعقد الكروم, لغرض الحصول على قيمتي E_s, E_m واحتساب كل من درجة التفكك وثابت الاستقرارية لمعقدي المولبيدنيوم والتنكستن.

2-13 تعيين شحنة المعقد [163]

أ- معقد الكروم

تـم تعيـين شـحنة المعقـد بطريقـة كروموتوغرافيـا التبـادلي الايـوني باسـتعمال مبـادل سـالب نـوع (Dowex-1) واخـر موجـــــب نـــــوع ((Amberlite Resin IR-120(Na) اذ تـم اجـراء عمليـة الانتفـاخ للمبـادل بوضـعه فـي المـاء المقطـر لفتـرة (24) سـاعة مـع اتبـاع بقيـة العوامـل الأخـرى لتحضـير المبادل.

ثـم اخـذت سـحاحتان سـعة (25) مليلتـر ووضـع فـي اسـفل السـحاحة صـوف زجـاجي , بعـد ذلـك تمـلأ السحاحة بالمبادل مع الأخذ بالحسبان عدم تـرك مسـافات بـين حبيبـات التبـادل وان يغطـي السـطح العلـوي للمبادل الماء المقطر اللايوني بمسافة (2)سم بعدها اخذت قنينتان حجميتان سعة (25)مليلتر وحضـر فـي كل منهما محلول ايون الكروم بتركيز (25) جزء بالمليون ثم اضـيف اليهمـا الحجـم الافضـل مـن محلـول الكاشف رقم (3) مع اتباع الظروف الفضـلى الاخرى, وبعدها اكمـل الحجـم بالمـاء المقطـر اللايـوني لغايـة العلامة ثم سكبت احداهما في السحاحة التي تحتوي مبادلا ايونيا سالبا والاخرى في السحاحة التي تحتـوي مبادلا أيونيا موجبا وعلى خمس دفعات في كل دفعة (5) مليلتر ,ثم قيس الامتصاص عند (517) نـانومتر لمعقد الكروم .

ب- معقدي الموليبدنيوم والتنكستن :

اعيدت طريقـة العمـل اعـلاه لمعقدي الموليبدنيوم والتنكسـتن ولكـن بتغيير الظـروف الفضـلى بالنسـبة للموليبدنيوم وكذلك بالنسبة للتنكستن وقيس الامتصاص عند (λ_{max}) لكل معقد قبل وبعد امراره علـى المبادل الأيوني الموجب والمبادل الأيوني السالب.

2-14الدقة Accuracy

تم حساب دقة الطريقة التحليلية بإيجاد قيم الانحراف القياسي (S.D) والانحراف القياسـي النسـبي المئوي (R.S.D.%) لسبعة محاليل بالتركيز نفسه من كل ايون فلـزي مـع الكاشـف مـع تثبيت الظـروف الفضـلى الخاصـة بكل ايـون , بعـد ذلـك يـتم القيـاس الامتصـاص عنـد (λ_{max}) لكل معقد مقابـل محلـول المرجع المحضر تحت الظروف نفسها .

2-15 الضبط Precision

تـم حسـاب ضـبط الطريقـة المتبعـة لتقـدير هـذه الايونـات الفلزيـة مـع الكاشـف بتطبيـق الظـروف الفضلى لمنحنيات المعايرة التي تم الحصول عليها من تجارب السابقة ومن خـلال احتسـاب الخطـأ النسـبي المئوي (E_{rel} %) بموجب العلاقة :

$$E_{rel} = \frac{d}{\mu} x100 \quad \text{.....(2-1)}$$

اذ أن :

d : الفرق بين القراءة التحليلية والحقيقية

μ: القيمة الحقيقية .

كذلك تم احتساب النسبة المئوية للأستيعادية (R_e%) من العلاقة :

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

2-16 دراسة تأثير المذيب

2-16-1 تاثير المذيب على المعقد الكروم (VI)

أ- تـم دراسـة تـاثير المـذيب علـى معقد الكـروم (VI) مـع الكاشـف (6-MeBTAClP) باسـتعمال ثلاثـة مذيبات عضوية هي (الكلوروفورم ورابع كلوريد الكاربون والبنزين)

اذ اخذت ثلاث قناني حجمية سعة (10) مليلتر وحضر فـي كل واحدة منهـا محلـول ايـون الكـروم **(VI)** بتركيز (5) جزء بالمليون ثم اضيف (3) مليلتر من الكاشف بتركيز (10^{-4}x1) مولاري ثم خففت المحاليل بالمـاء المقطـر الـى حد العلامـة . بعد ذلـك نقل كل محلـول الـى قمـع فصـل سـعة (50) مليلتـر

واضيف الى قمع الفصل الاول (10) مليلتر من الكلورفورم والى الثاني (10) مليلتر من رابع كلوريد الكربون والى الثالث (10) مليلتر من البنزين ثم مزجت المحاليل جيدا وفصلت الطبقة المائية عن العضوية لكل قمع فصل ثم اخذت ثلاث قناني حجمية اخرى سعة (10) مليلتر ووضع في كل منهما (3) مليلتر من الكاشف يتركز ($1x10^{-4}$) مولاري ثم خففت المحاليل بالماء المقطر الى حد العلامة بعد ذلك نقل كل محلول الى قمع فصل سعة (50) مليلتر واضيف الى قمع الفصل الاول (10)مليلتر من الكلوروفورم والى الثاني (10) مل من رابع كلوريد الكاربون والى الثالث (10) مليلتر من البنزين , ثم مزجت المحاليل جيدا وفصلت الطبقة العضوية عن المائية لكل قمع فصل ثم تم قياس الامتصاص للطبقة العضوية لكل قمع فصل عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم في ذلك المذيب للمعقدات المتكونة بين الايون والكاشف.

ب_ منحني المعايرة لمعقد الكروم (VI) في الكلوروفورم:

حضرت مجموعة محاليل في قناني حجمية سعة (10) مليلتر من محلول ايون الكروم (VI) بمدى من التراكيز يتراوح (0.20-15.00) جزء بالمليون بعد اضافة (3) مليلتر من الكاشف رقم (3) , ثم خففت المحاليل بالماء المقطر الى حد العلامة, ثم نقل كل محلول من المحاليل اعلاه الى قمع فصل سعة (50) مليلتر, ومزج كل محلول مع (10) مليلتر من الكلوروفورم و قيست الامتصاصية للطبقة العضوية عند الطول الموجي (523) نانومتر مقابل الحجم نفسه من الكاشف المستخلص من الطبقة العضوية كمرجع .

2-16-2 **منحني المعايرة لمعقد المولبيدنيوم (VI) في الكلوروفورم:**

أعيدت طريقة العمل المتبعة في تقدير منحني المعايرة للكروم ,حيث تم استخلاص المعقد المتكون بين ايون المولبيدنيوم و الكاشف بواسطة الكلوروفورم في قمع الفصل ,و كان حجم الكاشف رقم (3) المستعمل (2) مليلتر **و** بمدى تركيز لايون المولبيدنيوم (0.2-15.0) جزء بالمليون وبعد الرج وفصل الطبقة العضوية عن الطبقة المائية تم قياس امتصاص محلول الطبقة العضوية عند الطول الموجي (388) نانومتر.

3-16-2 **منحني المعايرة لمعقد التنكستن (VI) في الكلوروفورم:**

أعيدت طريقة العمل المتبعة في تقدير منحني المعايرة للكروم ,حيث تم استخلاص المعقد المتكون بين ايون التنكستن و الكاشف بواسطة الكلوروفورم في قمع الفصل ,و كان حجم الكاشف رقم (3) المستعمل (3.5) مليلتر **و** بمدى تركيز لايون التنكستن (0.30-20.00) جزء بالمليون وبعد الرج وفصل الطبقة العضوية عن الطبقة المائية تم قياس امتصاص محلول الطبقة العضوية عند الطول الموجي (534) نانومتر.

17-2 – التداخلات (Interferences) [165,164,64]

2-17-1- حجب الايونات التي يمكن أن تتداخل مع ايون الكروم (VI)

1- آخذت قنينة حجمية سعة (10)مليلتر وحضر فيها محلول ايون الكروم ذي التركيز (10) جزء بالمليون وأضيف إليها (3) مليلتر من محلول الكاشف رقم (3) واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد الكروم واكمل الحجم إلى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند (517) نانومتر مقابل محلول الكاشف في خلية المرجع.

2- بعد ذلك أخذت مجموعة قناني حجمية سعة (10) مليلتر وحضر فيها محلول ايون الكروم ذي التركيز (10) جزء بالمليون, ثم أضيف (2) مليلتر من (0.01) مولاري من عوامل حجب مختلفة كلا على انفراد عند pH = 7.4

والعوامل هي حامض الترتريك وحامض الاوكزاليك وحامض ألستريك وحامض الاسكوربيك وحامض 5- سلفوسالسليك و 10,1 فينانثرولين وفلوريد الصوديوم وفوسفات الصوديوم الهيدروجينية واثلين ثنائي اثين رباعي حامض الخليك . بعد ذلك تم اضافة (3) مليلتر من محلول الكاشف رقم (3) ثم تنظيم الدالة الحامضية الى 7.4 تقريبا . واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد الكروم واكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة . وقيس الامتصاص عند (517) نانومتر مقابل محلول المرجع، كما موضح في الجدول رقم (3-5) الذي يبين تأثير عوامل الحجب المختلفة على امتصاصية معقد الكروم.

3- تم تكوين مزيجين , مزيج رقم (1) يتكون من (0.01) مولاري عند pH = 7.4 من حامض الاسكوربيك وحامض 5- سلفوسالسيليك .
اما المزيج رقم (2) يتكون من (0.01) مولاري عند pH = 7.4 من فلوريد الصوديوم وفوسفات الصوديوم الهيدروجينية .
ثم اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر وحضر في كل منها تركيز (10) جزء بالمليون من محلول ايون الكروم، ثم اضيف اليها حجوم مختلفة من احد المزيجين مع تثبيت حجم المزيج الاخر كما مبين ذلك في الجدول (3-5) اذ ان الغرض من الدراسة المذكورة انفا هو تحديد مدى تاثير عوامل الحجب المستعملة على امتصاصية المعقد قيد الدراسة.
4- اخذت مجموعة قناني حجمية سعة (10) مليلتر وحضر في كل منها محلول ايون الكروم بتركيز (10) جزء بالمليون، تبعها اضافة (1) مليلتر من المحاليل الايونات المتداخلة (MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}) كلا على انفراد واضيف اليها (1) مليلتر من مزيج رقم (1) و (0.5) مليلتر من مزيج رقم (2) ونظمت الدالة الحامضية إلى 7.4 تقريبا ثم اضيف (3) مليلتر من محلول الكاشف رقم (3) واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد الكروم . واكمل حجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيست الامتصاصية عند (517) نانومتر مقابل محلول الكاشف كمحلول مرجع.
اذ أن الغرض من هذه الدراسة هوتبيين مدى تاثير الايونات المتداخلة بوجود عوامل الحجب على الامتصاصية معقد الكروم.

2-17-2 حجب الايونات التي يمكن ان تتداخل مع ايون المولبيدنيوم (VI)

1- اخذت قنينة حجمية سعة (10)مليلتر وحضر فيها تركيز (5) جزء بالمليون من محلول ايون المولبيدنيوم واضيف اليها (2) مليلتر من محلول الكاشف رقم (3) واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد المولبيدنيوم واكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند (376) نانومتر مقابل محلول الكاشف في خلية المرجع .
2- اخذت مجموعة قناني حجمية سعة (10) ميلتر وحضرفي كل منها محلول ايون المولبيدنيوم بتركيز (5) جزء بالمليون واضيف اليها (2) مليلتر من (0.01) مولاري من عوامل الحجب المختلفة التي استعملت مع الكروم (VI) عند (pH = 3.4) تقريبا كلا على انفراد . بعد ذلك تم إضافة (2) مليلتر من محلول الكاشف رقم (3) ثم تنظيم الدالة الحامضية إلى 3.4 تقريبا واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد المولبيدنيوم وأكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند (376) نانومتر مقابل محلول المرجع كما موضح في الجدول (3-9) الذي يبين تأثير العوامل الحجب المختلفة على امتصاصية معقد المولبيدنيوم.
3- تكوين مزيج رقم (1) يحتوي على (0.01) مولاري عند (pH = 3.4) تقريبا من حامض الاسكوربيك وحامض 5- سلفوسالسيليك.
اما مزيج رقم (2) يحتوي على (0.01) مولاري عند (pH = 3.4) تقريبا من فوسفات الصوديوم الهيدروجينية و 10,1 فينانثرولين .
ثم أخذت مجموعة قناني حجمية سعة (10)مليلتر وحضر في كل منها محلول ايون المولبيدنيوم بتركيز (5)جزء بالمليون ثم اضيف اليها حجوم مختلفة من احد المزيجين مع تثبيت حجم المزيج الاخر ثم اضيف (2) مليلتر من محلول الكاشف رقم (3) واتبعت الظروف الفضلى وقيست الامتصاصية عند (376) نانومتر مقابل محلول المرجع كما وضح في الجدول (3-10)
4- أخذت مجموعة قناني سعة (10 مليلتر) وحضر في كل قنينة منها محلول ايون المولبيدنيوم بتركيز (5) جزء بالمليون تبعها اضافة (1) مليلتر من محلول الايونات المتداخلة (MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}) كلا على انفراد واضيف اليها (1) مليلتر من مزيج رقم (1) و(2)مليلترمن مزيج رقم (2) ونظمت الدالة الحامضية الى (3.4) تقريبا ثم

اضيف (2) مليلتر من محلول الكاشف رقم (3) واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد المولبيدنيوم واكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيست الامتصاصية عند (376) نانومتر مقابل محلول الكاشف كمحلول مرجع.

2-17-3 حجب الايونات التي يمكن ان تداخل مع ايونات التنكستن (VI)

1- اخذت قنينة حجمية سعة (10) مليلتر وحضر فيها محلول ايون التنكستن بتركيز (10) جزء بالمليون واضيف اليها (3.5) مليلتر من محلول الكاشف رقم (3) واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد التنكستن واكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند (524) نانومتر مقابل محلول الكاشف في خلية المرجع .

2- أخذت قناني حجمية سعة (10) مليلتر وحضر في كل منها محلول ايون التنكستن بتركيز (10) جزء بالمليون واضيف اليها (2) مليلتر من (0.01) مولاري من عوامل الحجب المختلفة السابقة كلا على انفراد عند دالة حامضية (6.9) تقريبا بعد ذلك تم إضافة (3.5) مليلتر من محلول الكاشف رقم (3) تم تنظيم الدالة الحامضية الى 6.9 تقريبا واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد التنكستن واكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند (524) نانومتر مقابل محلول المرجع كما موضح في الجدول (3-13) الذي يبين تأثير عوامل الحجب المختلفة على امتصاصية معقد التنكستن .

3- تكوين مزيج رقم (1) يحتوي على (0.01) مولاري عند (pH = 6.9) تقريبا من حامض الاسكوربيك وحامض 5- سلفوسالسيليك.

اما مزيج رقم (2) يحتوي على (0.01) مولاري عند (pH = 6.9) تقريبا من فوسفات الصوديوم الهيدروجينية و 10,1 فينانثرولين واثيلين ثنائي امين رباعي حامض الخليك .

ثم أخذت مجموعة قناني حجمية سعة (10)مليلتر وحضر في كل منها محلول ايون التنكستن بتركيز (10)جزء بالمليون ثم اضيف اليها حجوم مختلفة من احد المزيجين مع تثبيت حجم المزيج الاخر ثم اضيف (3.5) مليلتر من محلول الكاشف رقم (3) واتبعت الظروف الفضلى وقيست الامتصاصية عند (524) نانومتر مقابل محلول المرجع كما وضح في الجدول (3-14)

4- أخذت مجموعة قناني سعة (10 مليلتر) وحضر في كل قنينة منها محلول ايون التنكستن بتركيز (10) جزء بالمليون تبعها اضافة (1) مليلتر من محلول الايونات المتداخلة (MoO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}) كلا على انفراد واضيف اليها (1) مليلتر من مزيج رقم (1) و(2) مليلترمن مزيج رقم (2) ونظمت الدالة الحامضية الى (6.9) تقريبا ثم اضيف (2) مليلتر من محلول الكاشف رقم (3) واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد المولبيدنيوم واكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاصية عند (524) نانومتر مقابل محلول الكاشف كمحلول مرجع.

2-8 ترسيب المعقدات

2-18-1 ترسيب معقد الكروم

تم تحضير معقد الكروم بنسبة 1:2 من إضافة (50) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (0.01) مولاري قطرة فقطرة مع التحريك المستمر إلى (25) مليلتر من محلول ايون الكروم (VI) بتركيز (0.01) مولاري حيث لوحظ تكون راسب بلون بني بنفسجي عند ترك المحلول ليستقر الى اليوم التالي رشح المحلول وغسل عدة مرات الماء المقطر ثم بالاثيانول المطلق وتركَ ليجف .

2-18-2 ترسيب معقد المولبيدنيوم

تم تحضير معقد المولبيدنيوم بنسبة 1:1 من اضافة (50) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (0.01) مولاري قطرة فقطرة مع التحريك المستمر الى (50) مليلتر من محلول ايون المولبيدنيوم (VI) بتركيز (0.01) مولاري حيث لوحظ يكون راسب بلون برتقالي عندما ترك المحلول ليستقر الى اليوم التالي رشح المحلول وغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم بالايثانول المطلق وتركَ ليجف .

2-18-3 ترسيب معقد التنكستن

تم تحضير معقد التنكستن بنسبة 1:2 من اضافة (50) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (0.01) قطرة فقطرة مع التحريك المستمر الى (25) مليلتر من محلول ايون التنكستن (VI) بتركيز (0.01) مولاري حيث لوحظ تكون راسب بني بنفسجي عند ترك المحلول ليستقر الى اليوم التالي رشح المحلول وغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالايثانول المطلق وتركَ ليجف .

2-19 دراسة ذوبانية الرواسب:

بعد ان تمت تنقية رواسب المعقدات باستعمال الكحول الايثانول المطلق تم اجراء دراسة لمعرفة ذوبانية هذه الرواسب في بعض المذيبات القطبية وهي الكلورفورم ورابع كلوريد الكاربون والايثانول والبنزين والاسيتون والاسيتوفينون والدايوكسان والماء وذلك باخذ كمية قليلة ثابتة من الراسب في بيكر سعة (25) مليلتر واضافة (5) مليلتر في كل مرة من احد المذيبات اعلاه.

2-20 قياس التوصيلية المولارية للمعقدات

تم تحضير محلول من كل معقد صلب بتركيز (10^{-3}x1) مولاري في مذيبي الأسيتون والميثانول اذ اخذ بيكر سعة (100) مليلتر ووضع فيه (0.0331) غرام من راسب معقد الكروم واذيب بإضافة (50) مللتر من الأستون (50) مللتر من الميثانول كلا على انفراد، بعد ذلك قيست توصيلية المحلول بجهاز التوصيلة واعيدت طريقة العمل نفسها لمعقد المولبيدنيوم والتنكستن ولكن ياخذ (0.0192) غرام من راسب معقد المولبيدنيوم و (0.0411) غرام من راسب معقد التنكستن

2-21 أطياف الأشعة تحت الحمراء لرواسب المعقدات

سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء لرواسب معقدات الكروم والمولبيدنيوم والتنكستن والكاشف بواسطة جهاز قياس الـ FT-IR باستعمال قرص بروميد البوتاسيوم.

2-22 التطبيقات

تم إجراء تطبيق للطريقة التحليلية المتبعة في البحث بأخذ عينة من الماء المتخلف من معمل دباغة النجف لتقدير أيون الكروم السداسي التكافؤ . باتباع طريقة العمل الآتية:

اخذت عينة من الماء المتخلف و نقلت الى جهاز الطرد المركزي(Center fugal) لغرض فصل الدقائق العالقة,بعد ذلك اخذ الرائق و ترك الراسب, و اضيف الى المحلول قطرات من حامض الهيدروكلوريك بحيث تصبح الدالة الحامضية 7.4 و بهذا اصبح المحلول جاهزا للتحليل.

أخذ (1) مليلتر من المحلول أعلاه وأضيف إليه الحجوم الملائمة من مزيج عوامل الحجب المبينة في الفقرة (3-4-9) وأضيف بعدها (3) مليلتر من الكاشف واتبعت الظروف الفضلى وأكمل الحجم إلى حد العلامة بالماء المقطر ، ثم قيس الامتصاص عند الطول الموجي (517) نانومتر مقابل محلول المرجع . بعد ذلك تم تقدير أيون الكروم في محلول التطبيق نفسه باستعمال مطيافية الامتصاص الذري اللهبي .

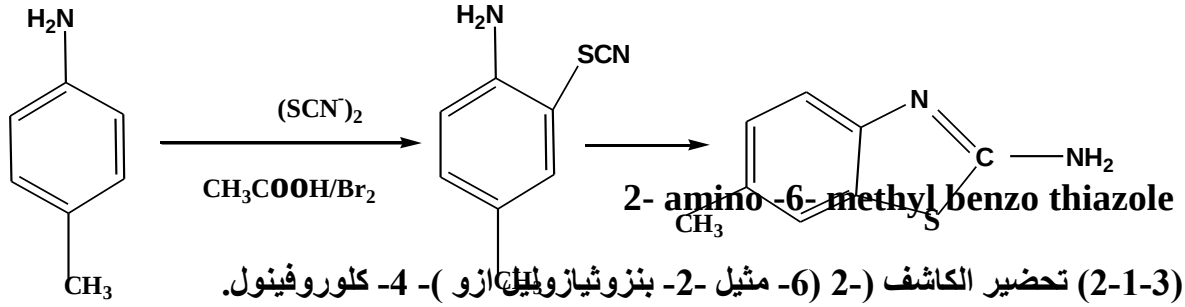
الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

1-3 تحضير الكاشف 2- (6 مثيل -2- بنزوثيازوليل ازو) -4- كلوروفينول
2- (6- Methyl -2- Benzo thiazolylazo) -4- chloro phenol (6- MeBTAClP)

1-1-3 تحضير المركب العضوي الاولي 2- امينو -6- مثيل – بنزوثيازول
2- Amino -6- methyl benzothiazole

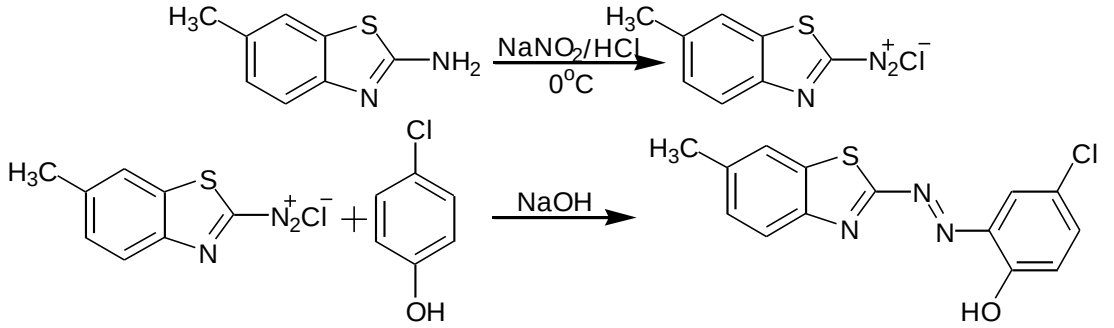
تتضمن الخطوة الأولى من التحضير إدخال مجموعة (SCN-) بطريقة الثايوسيانوجين في الموقع اورثو على الأمين الاوروماتي المعوض بمجموعة مثيل في الموقع بارا في وسط حامضي وذلك باستعمال ماء البروم المخفف بحامض الخليك الثلجي, ثم تتبع بالخطوة الثانية التي تتضمن تفاعل ثانوي بين مجموعة الأمين ومجموعة الثايوسيانات, إذ يتم الغلق الحلقي في وسط حامضي مبرد لتكون مشتق الثيازول , بعد ذلك يتم الترسيب في محيط قاعدي . ويمثل التفاعل التام بالمعادلة آلاتية:



2- amino -6- methyl benzo thiazole

(2-1-3) تحضير الكاشف (-2 (6- مثيل -2- بنزوثيازوليل ازو)- 4- كلوروفينول.
2- (6- Methyl -2- Benzothiazolylazo) -4- chlorophenol

حضر هذا الكاشف عن طريق دمج مشتق الثيازول , وذلك باضافة محلول نتريت الصوديوم الى المشتق المذاب في الايثانول و حامض الهيدروكلوريك المركز وتبريد المحلول الناتج الى درجة الصفر المئوي , ومن ثم اضافة هذا المحلول الى محلول بارا كلوروفينول الكحولي مع مراعاة التبريد لانجاح عملية الازدواج ويعادل المحلول الناتج للحصول على الكاشف العضوي (6-MeBTAClP) ويمكن توضيح خطوات التفاعل كالاتي :



6-MeBTAClP

2-3 تشخيص الكاشف المحضر (6- MeBTAClP)

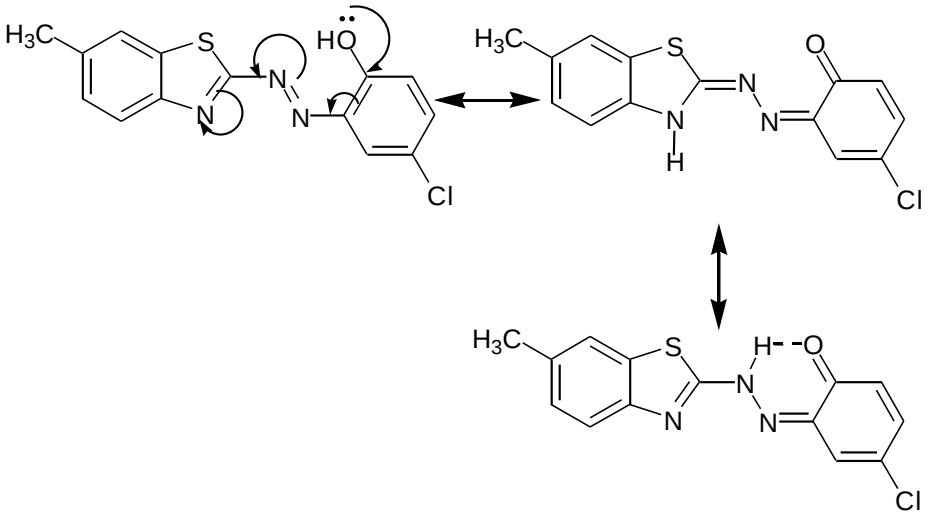
أ-تشخيص الكاشف(6- MeBTAClP) بواسطة طيف الاشعة تحت الحمراء وطيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية .

يبين الشكل (3-1) طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف المحضر , اذ يعطي حزمتي امتصاص ضعيفتين ضمن موقع (3200 - 3750) اذ تعودان الى اهتزاز المط لآصرة (O-H) في الموقع ارثو للحلقة الفينولية . اذ انها ترتبط مع مجموعة (NH) باصرة هيدروجينية ضمنية مكونه صيغتي الازو والهيدرازو اسوة باصباغ الازو . وقد ثبت ظهور هاتين الحزمتين مقرون بقوة الاصرة الهيدروجينية المتكونه حيث تزداد قوتها بزيادة الاستقرار الرنيني لصيغتي الازو والهيدرازو مشفوعا بازاحة كبيرة نحو ترددات أوطأ للاصرة (O-H) [166].

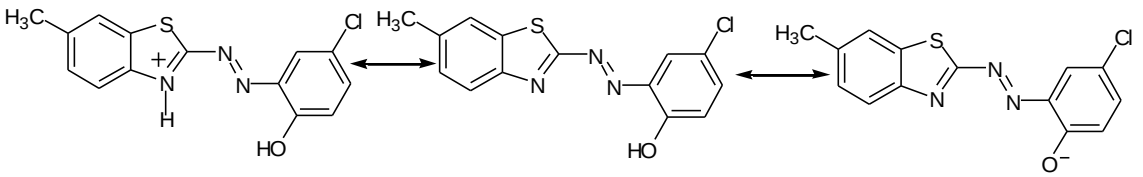
كـــذلك اظهـــر طيـــف الكاشـــف حزمتـــي امتصـــاص ضـــعيفتي الشـــدة عنـــد التـــرددين (2858 , 2922) سم$^{-1}$ تعودان الى اهتزازات المط للاصرة (C- H) الاليفاتية والاروماتية على التوالي.
كما اظهر الطيف حزمة قوية عند التردد (1620)سم$^{-1}$ مع حزمة كتفية متوسط الشدة عند(1700)سم$^{-1}$ تقريبا تعودان الى اهتزازات المط للاصرة (C= N) لحلقة الثيازول المقترنة مع ظهور الحزمة متوسط الشدة عند التردد (1483)سم$^{-1}$ تعود الى اهتزازات المط للاصرة (N = N) الجسرية [167] بالإضافة إلى ظهور حزمة متوسطة الشدة عند (1510)سم$^{-1}$ تعود الى اهتزازات المط للاصرة (C = C) لحلقة الثيازول المقترنة .
اظهر طيف الكاشف حزمة امتصاص متوسط الشدة عند (1173)سم$^{-1}$ تعود الى التذبذب الاهتزازي للاصرة (C - S)
كذلك اظهر الطيف حزمتان متوسطتان الشدة الاولى عند (816)سم$^{-1}$ تعود الى اهتزاز المط للاصرة (C-C1) والاخرى عند التردد (1280)سم$^{-1}$ تعود الى الاهتزاز المط للاصرة (C -O) في الحلقة الفنيولية.

ب- تشخيص الكاشف(6- MeBTAClP) بواسطة طيف (UV-Visible)

ويبين الشكل (3-2) طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للكاشف (6- MeBTACLP) اذ تبين انه يحتوي على حزمتين رئيسيتين الاولى عند (263) نانومتر وهذه تمثل الاثارات الموضعية $\pi \rightarrow \pi^*$ الحلقات الاوروماتية اما الحزمة الثانية فهي شديدة عند (430) نانومتر وهذه تمثل الانتقالات الالكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ العائدة للحلقة المقترنة من خلال مجموعة الازو الجسرية (-N= N-) الخاصة بانتقال الشحنة Charge Transfer والمعروف عن هذه الانتقالات تحدث بصورة رئيسية من حلقة البنزين الى الحلقات غير المتجانسة [168] وقد تحدث هنا من خلال حلقة البنزين في الكلوروفينول الى حلقة الثيازول عبر مجموعة الازو وكما موضح ادناه :

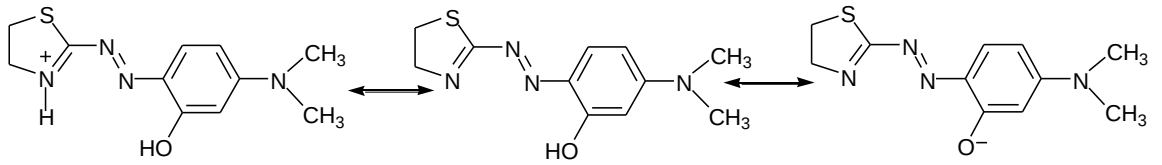


وقد لوحظ عدم تاثير هذه القمم عن تغير الدالة الحامضية للمحلول من (3.0-7.5)وان زيادة قيمة الدالة الحامضية عن (7.5) ادت الى حدوث ازاحة حمراء الى طول موجي اعلى .
ويبين الشكل (3-3) تكون نقطة الايزوبستك Isosbestic point التي تم الحصول عليها عند الطول الموجي(492) نانومتر من مسح طيف الكاشف عند قيم pH بحدود (4.0 – 9.0) ويمكن تفسير هذه الحالة في ضوء التوازن الاتي :



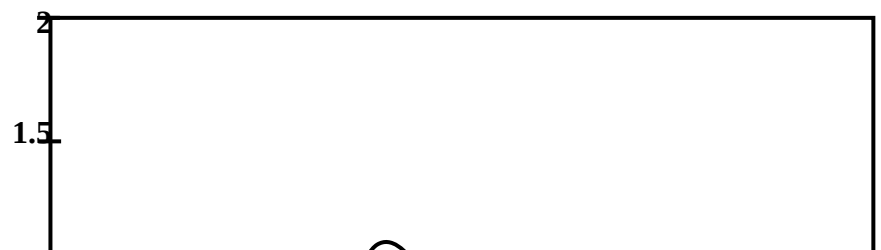
وسط حامضي محلول اصفر　　وسط متعادل محلول برتقالي　　وسط قاعدي محلول بني محمر

اذ اثبتت الدراسات اطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية بان هذا النوع من الكواشف يعاني تغيرا في الطول الموجي للامتصاص الاعظم (λ_{max}) عند تغير pH المحلول , كما موضح ذلك في المعادلة [169] الاتية:

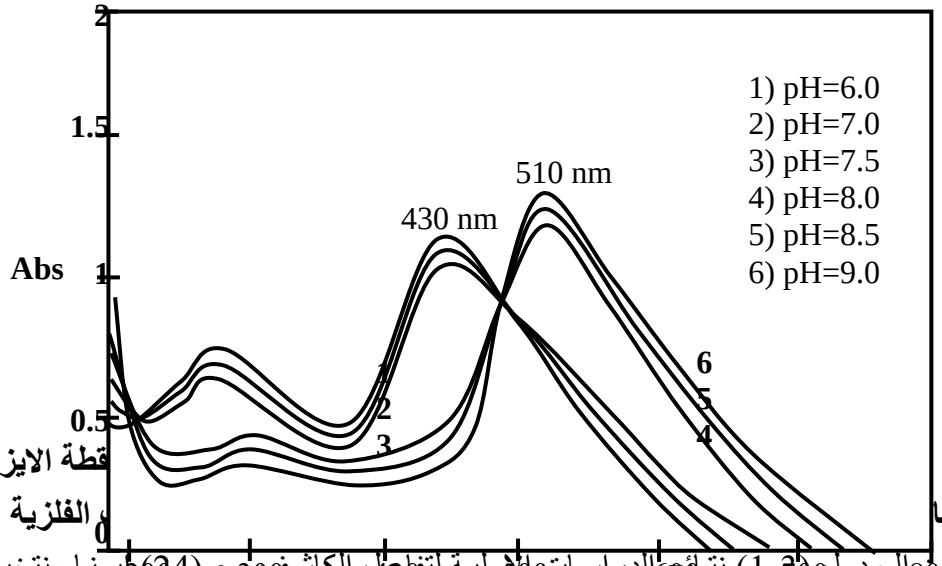


وسط حامضي محلول اصفر　　وسط متعادل محلول برتقالي　　وسط فاعدي محلول احمر

الشكل (3-1) طيف الإشعة تحت الحمراء للكاشف (6- MeBTACLP)



الشكل (3-2) طيف امتصاص الكاشف (6- MeBTAClP)



الشكل 3-2 الاختبا قطة الايزوبستك ء الفلزية .

يبين الجدول (3-1) نتائج الدراسات الأولية لتفاعل الكاشف مع (24) يونا منتخبا مع تثبيت ظروف التفاعل من تركيز ودرجة الحرارة وقيمة الـ pH الحامضية . ومن خلال هذه النتائج تم التعرف على الايونات التي تتفاعل مع الكاشف لاعطاء محاليل ملونة او رواسب يمكن الافادة منها في التحليل النوعي والكمي لهذه الايونات,أذ يتبين من الدراسة إن الايونات التي يمكن إن يعطي كشفا موجبا مع الكاشف هي : Zn^{+2} ,Wo_4^{-2} , MoO_4^{-2}, Ni^{+2}, Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2},Cro_4^{-2} إما بقية الايونات المدونة في الجدول فأنها لا تعطي كشفا موجبا ضمن ظروف التجربة المنتجة.

الجدول (3-1) نتائج الدراسة الأولية لتفاعل الكاشف (6-MeBTAClP) مع عدد من الايونات الفلزية

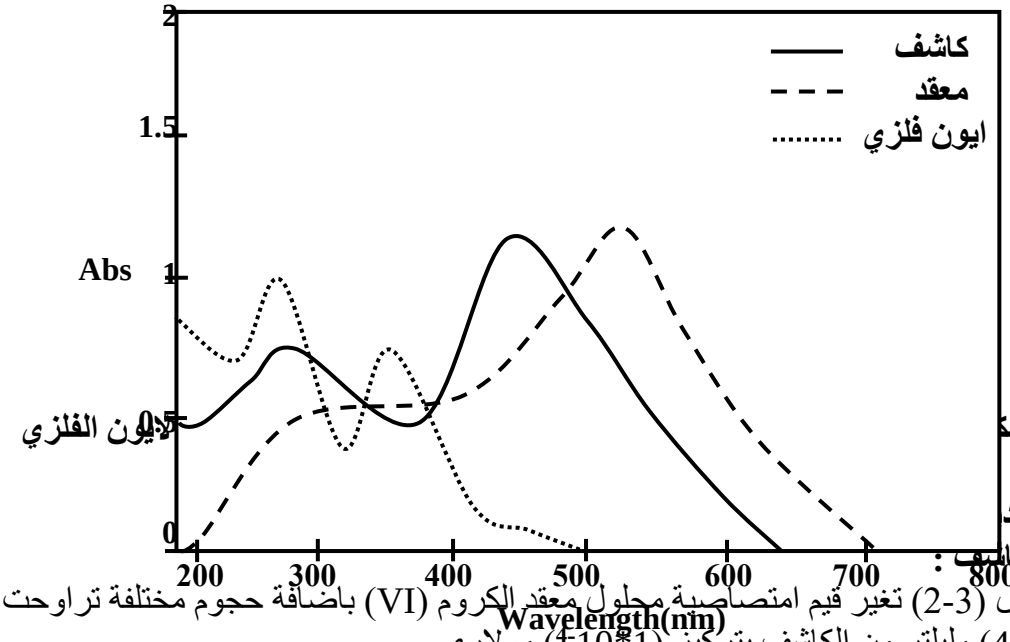
ت	الأيون	لون محلوله	لون المحلول بعد إضافة الكاشف	لون المحلول او الراسب في الوسط الحامضي	لون المحلول او الراسب في الوسط القاعدي	لون المحلول او الراسب بعد التسخين إلى 60م	الاستنتاج
1	Cu^{2+}	ازرق فاتح	محلول اخضر	محلول اصفر فاتح	محلول اخضر	محلول اخضر	يتفاعل
2	Ni^{2+}	اخضر فاتح	محلول اصفر مخضر	محلول اخضر مصفر	محلول اخضر محمر	محلول اخضر	يتفاعل
3	Zn^{2+}	عديم اللون	محلول اخضر مصفر	محلول اصفر	محلول اخضر مصفر	تكون راسب بني	يتفاعل
4	Cd^{2+}	عديم اللون	محلول اخضر مصفر	محلول اصفر فاتح	محلول اخضر بني	محلول اخضر مصفر	يتفاعل
5	Hg^{2+}	عديم اللون	محلول ازرق	محلول ازرق مخضر	محلول ازرق بنفسجي	محلول ازرق	يتفاعل
6	K^{+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	لم يتغير	بني بنفسجي	لم يتغير	لا يتفاعل

7	Na^{+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	لم يتغير	بني بنفسجي	لم يتغير	لا يتفاعل
8	Mg^{2+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	محلول اصفر	محلول بني بنفسجي	محلول بني بنفسجي	لا يتفاعل
9	Co^{2+}	محلول وردي فاتح	لم تغير (لون الكاشف)	لم يتغير	محلول بني بنفسجي	محلول بني بنفسجي	لا يتفاعل
10	Sr^{2+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
11	Mn^{2+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
12	Ag^{+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	تكون راسب اصفر	تكون راسب اسود	تكون راسب اسود	لا يتفاعل
13	Pb^{2+}	عديم اللون	محلول اخضر فاتح	محلول اصفر مخضر	محلول اخضر غامق	محلول اخضر فاتح	يتفاعل
14	Ca^{2+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	محلول اصفر	محلول بني بنفسجي	محلول اصفر برتقالي	لا يتفاعل
15	Fe^{2+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
16	CrO_4^{-2}	محلول اصفر براق	محلول وردي فاتح	محلول وردي فاتح	محلول وردي غامق	محلول وردي فاتح	يتفاعل
17	Bi^{3+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	لم يتغير	محلول بني بنفسجي	محلول اصفر	لا يتفاعل
18	Ba^{2+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	لم يتغير	محلول بني بنفسجي	محلول بني بنفسجي	لا يتفاعل
19	Al^{3+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
20	As^{3+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
21	WO_4^{2-}	عديم اللون	محلول وردي	محلول وردي بني	محلول وردي غامق	محلول وردي	يتفاعل
22	NH_4^{+}	عديم اللون	لم يتغير (لون الكاشف)	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
23	MoO_4^{-2}	عديم اللون	اصفر فاتح	اصفر فاتح	اصفر فاتح	اصفر فاتح	يتفاعل
24	VO_3^{-}	اصفر فاتح	لم يتغير (لون الكاشف)	اصفر فاتح	محلول بني بنفسجي	محلول بني بنفسجي	لا يتفاعل

4-3 معقد الكروم

1-4-3 طيف الامتصاص

يبين الشكل (3-4) أطياف الامتصاص لكل من معقد الكروم ومحلولي الكاشف والايون الفلزي , إذ اظهر محلول المعقد قيمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (517) نانومتر عند pH = 6.9 وهي قمة مغايرة لقمم امتصاص محلولي الكاشف والايون الفلزي مما يدل على تكون المعقد.



2-4-3 تحد

أ- حجم الكاشف :

يبين الجدول (3-2) تغير قيم امتصاصية محلول معقد الكروم (VI) باضافة حجوم مختلفة تراوحت مابين (0.5 – 4.0) مليلتر من الكاشف بتركيز ($1*10^{-4}$) مولاري .

إذ يتضح من الجدول إن حجم الأفضل هو (3) مليلتر لإكمال التفاعل لـ(1) مليلتر من محلول ايون الكروم(VI) بتركيز (10)جزء بالمليون عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم (517) نانومتر.

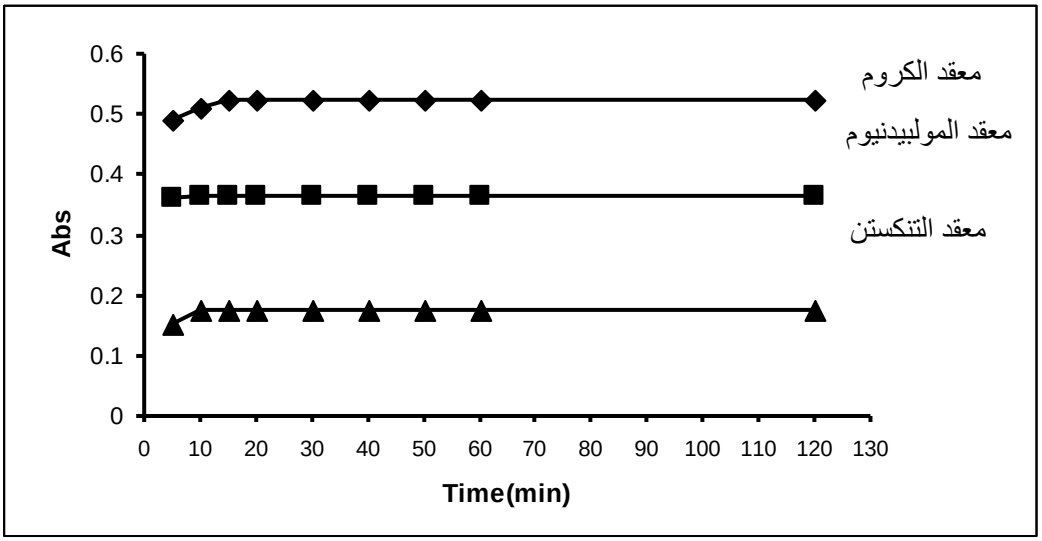
الجدول (3-2) حجم الكاشف الأفضل لاستكمال التفاعل مع محلول ايون الكروم(VI) والمولبيدنيوم(VI) والتنكستن(VI)

حجم الكاشف($10x1^{-4}$) مولاري بالمليلتر	قيمة الامتصاص إلى (1) مليلتر من		
	(10ppm) CrO_4^{-2} عند 517 نانومتر	(10 ppm) MoO_4^{-2} عند 376 نانومتر	(10ppm) WO_4^{-2} عند 524 نانومتر
0.5	0.071	0.074	0.022
1.0	0.0109	0.225	0.055
1.5	0.295	0.324	0.074
2.0	0.324	0.354	0.109
2.5	0.424	0.353	0.132
3.0	0.491	0.348	0.142
3.5	0.490	0.295	0.166

4.0	0.483	0.289	0.165

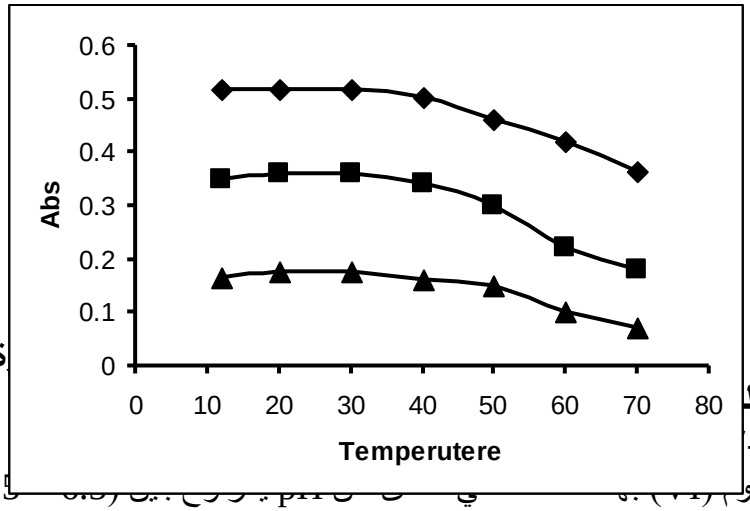
ب- تأثير الفترة الزمنية :

يبين الشكل (3-5) تغير الامتصاصية محلول معقد الكروم بزيادة الفترة الزمنية إذ يلحظ من الشكل بقاء قيمة امتصاصية المعقد ثابتة تقريبا إلى مدة زمنية تصل إلى (24) ساعة مما يدل على إن المعقد ذو ثبوتية عالية, وثبت مدة خمس عشرة دقيقة بوصفها وقتا مفضلا لاكتمال التفاعل.



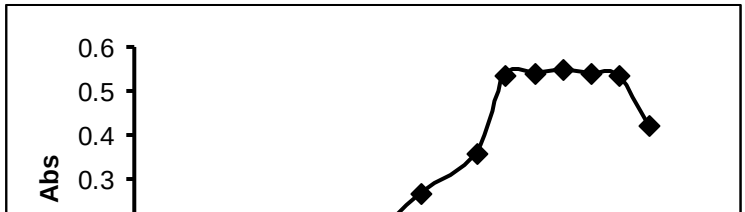
ج- تأثير درجة الحرارة:

يبين الشكل (3-6) تأثير درجة الحرارة على امتصاصية محاليل المعقدات . إذ يلحظ إن لدرجة الحرارة تاثيرا على ثبوتية معقدالكروم وعدت درجة الحرارة مابين (20 - 30)م الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على أفضل امتصاص , بعد ذلك تقل امتصاصية المعقد التي يمكن إن تعزى إلى تفكك المعقد في درجات حرارة أعلى من (40)م



د- تأثير الدالة ال

يبين الشكل (3- إذ يتضح انه بالا مكان تقدير ايون الكرو (8.5 إذ يحصل انخفاض في قيمة الامتصاصية للمعقد في pH < 6.5 وهذا يمكن إن يعزى إلى إن تكون ايون الازوليوم الموجب والناتج عن ارتباط . بروتون الحامض مع الزوج الاليكتروني غير المتاصر لنتروجين مجموعة الازو مما يؤدي إلى تقليل فعالية الكاشف للتفاعل مع ايون الكروم (VI) وبالتالي نقصان في التركيز المعقد المتكون , إما فيpH > 8.5 فان النقصان في الامتصاصية يمكن إن تعزى إلى التحلل المائي للكروم ونقصان في تركيز المعقد .



الشكل (3-7) تأثير الدالة الحامضية على امتصاصية معقد الكروم

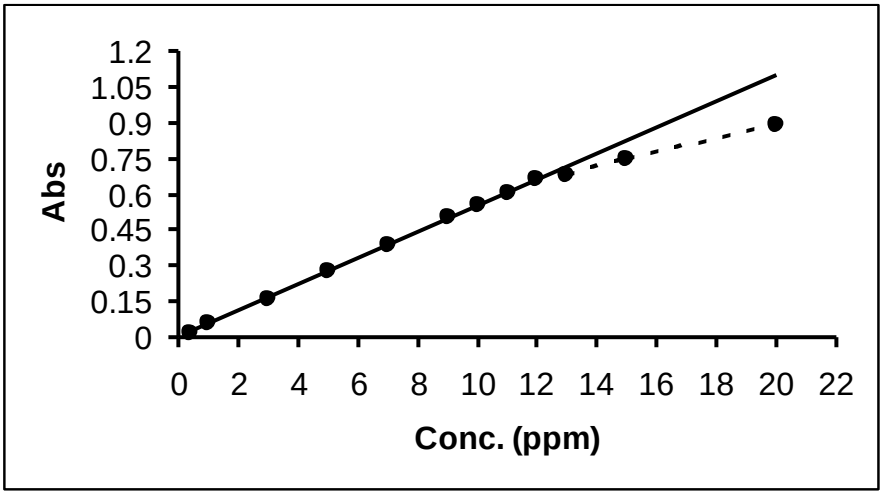
3-4-3 منحني المعايرة :

يبين الشكل (3-8) منحني المعايرة للكروم (VI) مع الكاشف ويظهر مطاوعة لقانون بير في مدى (0.30 -12.0) جزء بالمليون من محلول ايون الكروم (VI) عند الطول الموجي (517) نانومتر وبمعامل ارتباط (r= 0.9987) وبحد الكشف (0.120) جزء بالمليون إذ كانت القيمة معامل الامتصاص المولاري (ε) تساوي (286o لتر . مول$^{-1}$. سم$^{-1}$) وحسبت حساسية ساندل S (Sandells sensitivity) من خلال حساب معامل الامتصاص النوعي (a) من العلاقة آلاتية :

$$a = \frac{\varepsilon}{At.Wt \times 100}$$

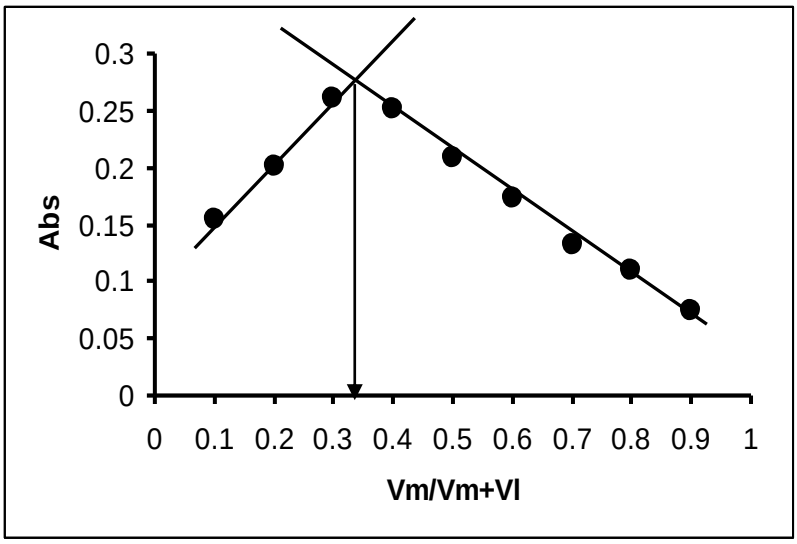
$$S = \frac{0.001}{a}$$

وكانت تساوي (0.0018) ميكروغرام .سم$^{-2}$ من خلال هذه النتائج يتبين إن الطريقة حساسة زيادة على امكانية استعمالها في تعيين التراكيز الواطئة من الكروم.

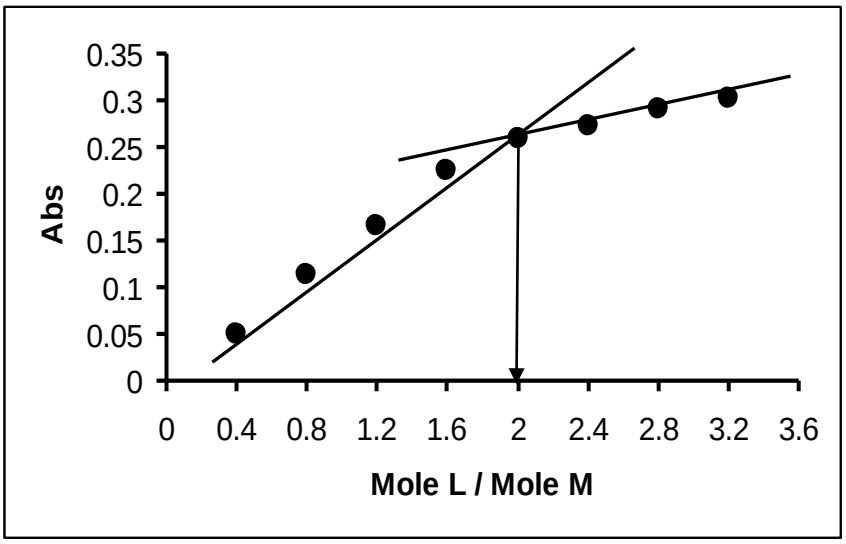


4-4-3 طبيعة المعقد :

يبين الشكل (3-9) و (3-10) طريقتي التغيرات المستمرة والنسبة المولية لمعقد الكروم مع الكاشف , اذ يتضح من هذين الشكلين إن نسب الكروم الى الكاشف هي (2:1) عند (pH = 7.4)



الشكل (3-9) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد الكروم عند pH = 7.4



الشكل (3-10) طريقة النسبة المولية لمعقد الكروم عند pH = 7.4

3-4-5 حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقد .

تم حساب درجة التفكك وثابت سرعة الاستقرارية لمعقد الكروم بموجب المعادلات (1-1) و (1-2) و (3-1) , إذ يتبين بعد تطبيقها إن درجة التفكك تساوي (0.141) وقيمة ثابت الاستقرارية (10^9 x K_{st}=7.669 لتر^2 . مول$^{-2}$) مما يدل على إن المعقد عالي الاستقرارية وممكن دراسته بسهولة.

3-4-6 تعيين شحنة المعقد

لتعيين شحنة المعقد المتكون من تفاعل الكاشف (6-MeBTAClP) مع أيون الكروم (VI) مرر محلول المعقد الذائب على المبادل الايوني الموجب مرة , والمبادل الأيوني السالب مرة أخرى , إذ يتبين من الجدول (3-4) إن الامتصاصية للمعقد تبقى ثابتة تقريبا بعد امرار محلول المعقد في كلا المبادلين الموجب والسالب , أي أن المعقد الكروم مع الكاشف (6-MeBTAClP) يكون متعادل الشحنة .

الجدول (3-3) قيم امتصاصية معقد الكروم قبل وبعد امراره على المبادل ألايوني الموجب والسالب.

الدفعة	امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل الموجب	الدفعة	امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل السالب
0	0.665	0	0.665
1	0.662	1	0.663

2	0.663	2	0.662
3	0.659	3	0.659
4	0.661	4	0.660

تشير الدفعة (0) إلى امتصاصية المعقد قبل امراره على المبادل الأيوني.

3-4-7 الدقة والضبط

تم التعبير عن دقة الطريقة التحليلية من خلال حساب الانحراف القياسي النسبي المئوي (R.S.D %) لتركيزه (10) جزء بالمليون من محلول الكروم (VI) كما موضح ذلك في الجدول أدناه :

الجدول (3-4) قيم امتصاصية معقد الكروم لسبعة قراءات متكررة.

رقم القراءة	الامتصاصXi	الانحراف عن المعدل(Xi-X)	مربع الانحراف $(Xi-X)^2$
1	0.551	0.002	$4x10^{-6}$
2	0.550	0.001	$1x10^{-6}$
3	0.551	0.002	$4x10^{-6}$
4	0.548	-0.001	$1x10^{-6}$
5	0.546	-0.003	$9x10^{-6}$
6	0.552	0.001	$9x10^{-6}$
7	0.550	0.001	$1x10^{-6}$
	$\sum Xi = 3.848$ X=0.549		$\sum(Xi-X)2 = 29x10^{-6}$

إذ ان المعدل = $\frac{\sum Xi}{n}$ ، وان n هي عدد القراءات :

$$S.D = \sqrt{\frac{\sum(Xi-X)}{n-1}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3-3)$$

وبالتعويض ينتج :

$$S.D = \sqrt{\frac{29x10}{6}} = 0.0022$$

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

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

$$\%\ R.S.D = \frac{0.0022}{0.549} \text{ x } 100 = 0.400\ \%$$

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

$$D.L = \frac{concxS.Dx3}{X} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3-5)$$

$$D.L = \frac{10x0.0022x3}{0.549}$$

$$D.L = 0.120\ ppm$$

ولايجاد ضبط الطريقة التحليلية ، تم حساب كل من الخطأ النسبي المئوي (E_{rel} %)والاستيعادية بالمئة(Re%) (باستعمال المعادلات (2-2) و (2-1)) , ولتركيز (8) جزء بالمليون من محلول أيون الكروم (VI).

القيمة الحقيقية = 8.0 جزء بالمليون.

القيمة التحليلية = 7.82 جزء بالمليون.

$d = -0.18$ جزء بالمليون.

$$\%E_{rel} = \frac{-0.18}{8} \times 100 = -2.25\%$$

$$\%Re = 100 - \%E_{rel} = 100 - (2.25) = 97.75\%$$

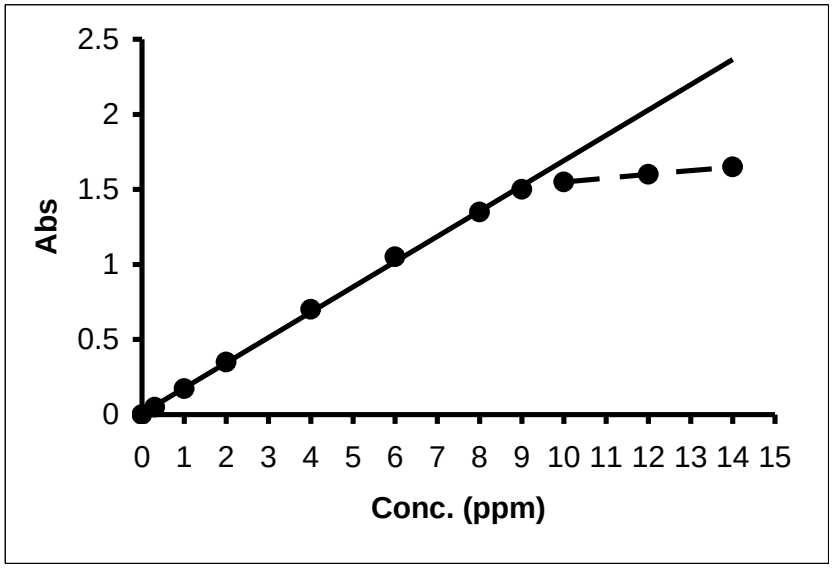
ومن خلال قيمة كل من R.S.D% و E_{rel}% و Re% ، يمكن الاستدلال على ان الطريقة الطيفية التحليلية المتبعة في تقدير الكروم بهذا الكاشف ذات دقة وضبط جيدين .

8-4-3 تأثير المذيب على المعقدات المتكونة

إن للمذيب العضوي دوراً كبيراً في الاستخلاص للمعقدات الفلزية المتعادلة وتبين ذلك من خلال ارتفاع قيم امتصاصية المعقدات في المذيب العضوي عما هو عليه من المذيب المائي , ويعود سبب ذلك إلى كون الكاشف العضوي المحضر ذات طبيعة كارهة للماء وبأحاطتها لأيون الفلز الموجب فأنه سوف يحتل جميع المواقع الشاغرة في الغلاف يسلك سلوك بقية العضيدات الكارهة للماء التي تفضل التمذوب في المذيب العضوي على المذيب المائي , لهذا وجد إن امتصاصيته في المذيب العضوي أعلى مما هو عليه في المذيب المائي [170] .كما ان المذيب يسبب ازاحة في قيمة(λ_{max}).

هناك علاقة بين الطاقة الحرة لانتقال ايون العنصر من الطور المائي إلى الطور العضوي وثابت العزل الكهربائي للمذيب العضوي, وهذا يفسر سبب زيادة نسب التوزع مع زيادة ثابت العزل الكهربائي (ع) للمذيب العضوي , إذ وجد أن امتصاص المعقدات المتكونة في الكلورفورم أعلى مما هو عليه في كل من رابع كلوريد الكربون والبنزين , لان ثابت العزل الكهربائي للكلورفورم أعلى مما هو عليه في كل من رابع كلوريد الكربون والبنزين , كذلك قد يعود السبب إلى عدم احتواء كل من رابع كلوريد الكربون والبنزين على الاواصر الهيدروجينية المحتمل تكوين بينها وبين المعقد الأيوني المستخلص [171] .

إذ يبين الشكل (3-11) منحني معايرة لمعقد الكروم (VI) في الكلوروفورم ويظهر مدى استجابة لقانون بير في المدى (0.2– 9.0) جزء بالمليون عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (523) نانومتر , وان القيمة الامتصاصية المولارية (5151.45 لتر . مول$^{-1}$. سم$^{-1}$), ومن خلال هذه النتائج وجد إن استعمال الكلورفورم كمذيب سوف يعطي حساسية افضل مماهو عليه في حالة استعمال المذيب المائي .



الشكل (3-11) منحني المعايرة لمعقد الكروم في الكلورفورم

3-4-9- الحجب

خلال هذه الدراسة تم استعمـال عـوامل حـجـب مختلفة لحجب الايونات (MoO_4^{-2}, WO_4^{-2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Hg^{+2} , Zn^{+2}, Cd^{+2} , Ni^{+2}) عند وجودها كلاً على انفراد مع ايون الكروم (VI) في محاليل تحتوي على تراكيز مختلفة من هذه الايونات وبتركيز (10) جزء بالمليون من ايون الكروم (VI) اذ تم في البداية دراسة تاثير عوامل الحجب المختلفة على امتصاصية معقد الكروم باخذ (2) مليلتر من (0.01) مولاري من عوامل الحجب وكما موضوح في الجدول الاتي

الجدول (3-5): تأثير عوامل الحجب المختلفة على امتصاصية معقد الكروم:

Masking reagent (0.01M) pH = 7.4	Absorbance
0	0.551
Oxalic acid	0. 362
Citric acid	0.548
Tartaric acid	0.189
5- sulphosalicylic acid	0.542
1,10 – phenanthroline	0.220
Sodium floride	0.549
Ascorbic acid	0.218
EDTA	0.212
Na_2 HPO_4	0.547

اذ يدل كلا من Oxalic Acid و 1,10 pHenanthroline وAscorbic acidو EDTA, Tartaric acidتسبب حجبا لايون الكروم (VI) في حين لاتؤثر بقية عوامل الحجب او يكون تاثيرها قليلا على امتصاصية معقد الكروم , لذلك تم تكوين مزيج رقم (1) الذي يتالف من (0.01) مولاري من Na_2HPO_4, Citric acid.

اما المزيج رقم (2) فيتألف من (0.01) مولاري لكل من Sodium Floride و 5-SulpHosalcylic Acid , اما قيمة الـpH فكانت (7.4) لكلا المزيجين . بعد ذلك اجريت دراسة لمعرفة مدى تأثير اختلاف كمية احد المكونات مع بقاء كمية المكون الثاني ثابتة, كما موضح في الجدول (6-3)

الجدول (3-6): تاثير مكونات محلول التعقيد على امتصاصية معقد الكروم.

الامتصاص (A)	حجم مزيج رقم (2) بالمليلتر	حجم مزيج رقم (1) بالمليلتر
0.611	2	0.5
0.492	2	1
0.618	2	2
0.548	0.5	1
0.424	1	1

اذ يلاحظ من الجدول حصول تغير في قيمة الامتصاص لمحلول المعقد مع اضافة حجوم مختلفة من مزيج محلول التعقيد ماعدا الحجم (1) مليلتر من مزيج رقم (1) و (0.5) مليلتر من مزيج رقم (2) لذلك تعد هذه الحجوم هي الاكثر ملاءمة في استعمال لغرض زيادة انتقائية الطريقة لحجب الايونات المتداخلة كما في الجدول (3-7)

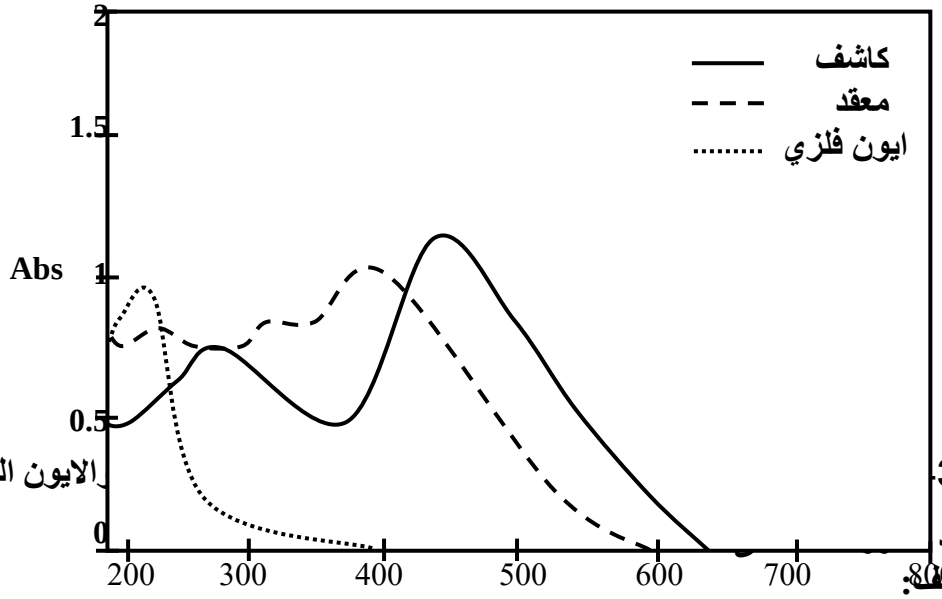
الجدول (3-7) حجب بعض الايونات التي تتداخل عند التفاعل ايون الكروم (VI)

الايون المتداخل	الصيغة الموجود فيها	تركيز الايون المتداخل	الخطأ النسبي
Ni II	$NiCl_2 . 6H_2O$	10	0.1
Cd II	$CdCl_2 . H_2O$	15	- 0.2
Zn II	$ZnSO4. 7H_2O$	10	0.5
Hg II	$Hg(NO_3)_2 . H_2O$	10	- 0.2
Pb II	$Pb(NO_3)_2$	15	0.4
Cu II	$Cu SO_4.5 H_2O$	15	-0.3
W (VI)	$Na_2WO_4 . 2H_2O$	10	-0.3
Mo (VI)	$(NH_4)_2 MoO_4$	10	0.6

3-5 معقد الموليبدنيوم

3-5-1 طيف الامتصاص Absorption Spectrum

يبين الشكل (3-12) اطياف الامتصاص لكل من معقد الموليبدنيوم ومحلولي الكاشف والايون الفلزي. اذ إن محلول المعقد اظهر قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (376) نانومتر عند pH = 4 وهي قيمة مغايرة لقمم امتصاص محلولي الكاشف والايون الفلزي , مما يدل على تكون المعقد.



الشكل (3-
الايون الفلزي

3-5-2 تحديد

أ- حجم الكاشف:

يبين الجدول (3-2) تغير قيم [illegible] معقد المولبيدنيوم (VI) باضافة حجوم مختلفة تراوحت مابين (0.5 – 4,0) مليلتر من الكاشف بتركيز ($1*10^{-4}$) مولاري. اذ يتضح من الجدول إن الحجم الافضل هو (2.0) مليلتر لاكمال التفاعل لـ (1) مليلتر من محلول ايون المولبيدنيوم (VI) بتركيز (10) جزء بالمليون عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (376) نانومتر.

ب- تاثير الفترة الزمنية :

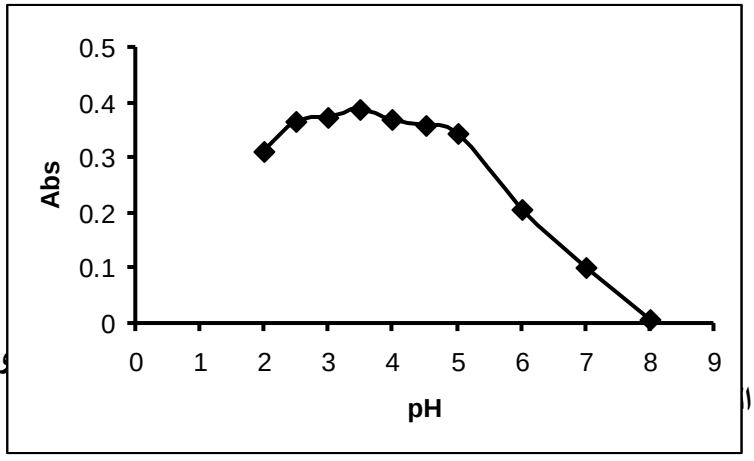
يبين الشكل (3-5) تغير امتصاصية محلول معقد المولبيدنيوم عند فترات زمنية متزايدة . اذ يلحظ من الشكل بقاء قيمة الامتصاص للمعقد ثابته تقريبا الى مدة زمنية تصل الى (24) ساعة مما يدل على إن المعقد ذو ثبوتية عالية , وثبت مدة (5) دقائق بوصفها وقتا مفضلا لاكتمال التفاعل.

ج- تاثير درجة الحرارة :

يبين الشكل (3-6) تاثير درجة الحرارة على امتصاصية محلول معقد المولبيدنيوم . اذ يلحظ من الشكل إن درجة الحرارة مابين (20-30) م الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على افضل امتصاص, بعد (40)م تقل امتصاصية المعقد التي يمكن إن تعزى الى تفكك المعقد .

د- الدالة الحامضية :

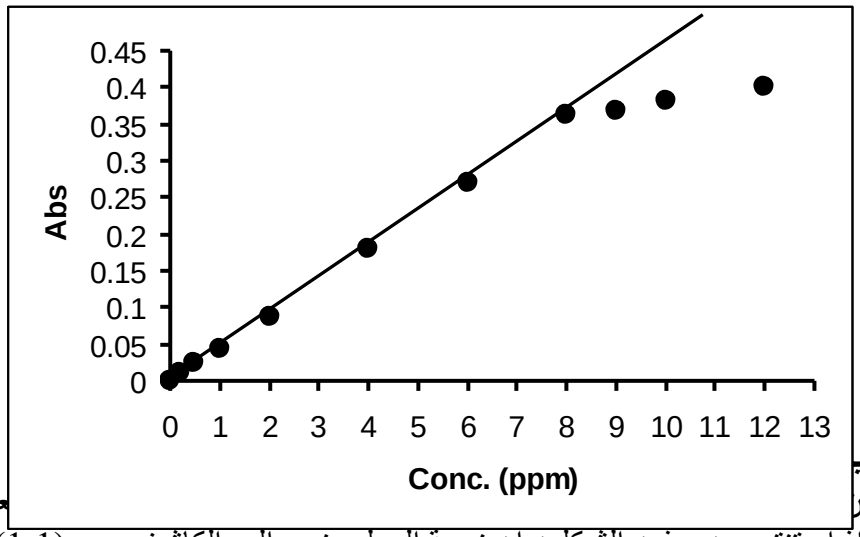
يبين الشكل (3-13) تغير امتصاص محلول معقد المولبيدنيوم بتغير (pH) المحلول , اذ يتضح انه بالامكان تقدير المولبيدنيوم (VI) بهذا الكاشف في مدى من pH (2.5-5.0)ويحصل انخفاض في قيمة الامتصاص عند (pH) اعلى من 5 يمكن إن يعزى الى تغير مواقع الامتصاص الى أطوال موجية اخرى او تفاعل الايون الفلزي مع ايون الهيدروكسيد .



ولبيديوم

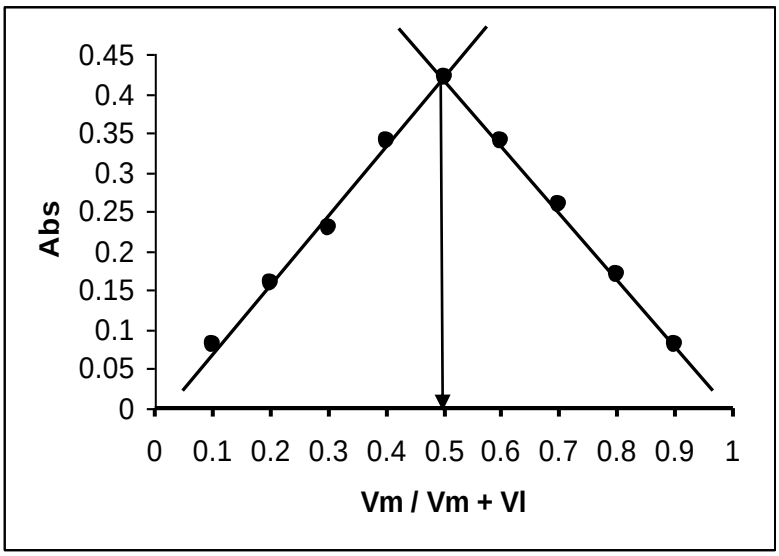
3-5-3 منحني ا

يبين الشكل (3-14) منحني المعايرة للموليبيديوم (VI) ويظهر مطاوعة لقانون بير في المدى (0.2-8.0) جزء بالمليون من محلول ايون الموليبدنيوم (VI) عند الطول الموجي (376) نانومتر , وبمعامل ارتباط (r = 0.9997) وبحد الكشف (0.106) جزء بالمليون وقيمة معامل الامتصاص المولاري (ε) تساوي (4150.51 لتر.مول$^{-1}$. سم$^{-1}$)وبلغت حساسية ساندل (0.0023) ميكروغرام. سم$^{-2}$ ومن هذه النتائج يتضح بان الطريقة حساسة لتعيين التراكيز الواطئة من الموليبدنيوم (VI)

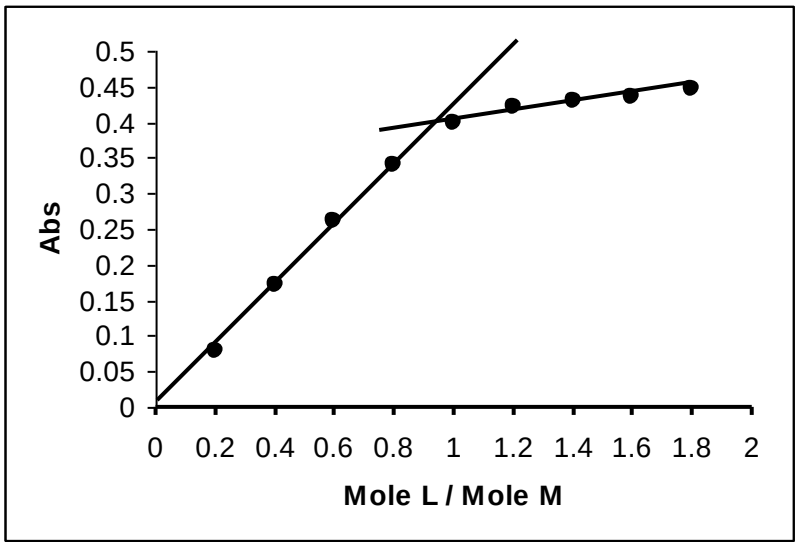


3-5-4 طبي

يبين معقد الموليبدنيوم مع الكاشف , اذ استنتج من هذين الشكلين إن نسبة الموليبدنيوم الى الكاشف هي (1:1) عند pH = 3.4 تقريبا.



الشكل (3-15) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد الموليبيديوم عند pH = 3.4



الشكل (3-16) طريقة النسب المولية لمعقد الموليبدنيوم عن pH = 3.4

3-5-5 حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقد

تـم حسـاب درجـة التفكـك وثابـت اسـتقرارية لمعقـد الموليبـدنيوم بتطبيـق المعـادلات ((1-1) (1-2) (1-3)) , اذ يتبين بعد تطبيقها إن درجة التفكك تساوي (0.155) وقيمة ثابت الاستقرارية (10^6 K_{st}=0.3510* لتر. مول$^{-1}$) مما يدل على إن المعقد ثابت ويمكن دراسته بسهولة.

3-5-6 تعيين شحنة المعقد

لتعيين شحنة المعقد المتكون من تفاعل الكاشف (6-MeBTAClP) مع ايون الموليبدنيوم (VI) تم امرار المعقد الذائب على المبادل الايوني الموجب والمبادل الايوني السالب (وكما هو الحال بالنسبة لمعقد الكروم) و كما موضح في الجدول أدناه.

الجدول (3-8) امتصاص معقد الموليبدنيوم قبل وبعد امرار على المبادل الايوني الموجب والسالب.

الدفعة	امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل الموجب	الدفعة	امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل السالب
0	0.816	0	0.815
1	0.809	1	0.811
2	0.808	2	0.813
3	0.809	3	0.808
4	0.805	4	0.807

اذ يتبين من الجدول اعلاه إن الامتصاصية للمعقد تبقى ثابته تقريباً بعد امراره محلول المعقد على كلا المبادلين الموجب والسالب , أي إن المعقد لايحتجز وهذا دلالة على معقد الموليبدنيوم مع الكاشف (6 . MeBTAClP) يكون متعادلا.

3-5-7الدقة والضبط :

تـم التعبيـر عـن دقـة الطريقـة التحليليـة المتبعـة لتقـدير محلـول ايـون الموليبـدنيوم (VI) باسـتعمال الكاشف (6.MeBTAClP) من خلال حساب الانحراف القياسي النسبي المئوي (R.S.D%) لتركيز 5 جزء بالمليون من محلول هذا الايون و كما موضح في الجدول أدناه.:

الجدول (3-9) امتصاص معقد الموليبدنيوم لسبعة قراءات متكررة.

رقم القراءة	الامتصاصXi	الانحراف عن المعدل(Xi-X)	مربع الانحراف^2(Xi-X)
1	0.216	0.001	$1x10^{-6}$
2	0.213	- 0.002	$4x10^{-6}$
3	0.215	0.00	0.00
4	0.213	- 0.002	$4x10^{-6}$
5	0.217	0.002	$4x10^{-6}$
6	0.215	0.00	0.00
7	0.214	- 0.001	$1x10^{-6}$
	$\sum Xi = 1.503$ X=0.2147		$\sum(Xi-X)2 = 14x10^{-6}$

وبالتعويض بالعلاقة (3 – 3) ينتج :

$$S.D = \sqrt{\frac{14x10}{6}} = 0.0015$$

ثم حسبت قيمة الانحراف القياسي النسبي المئوي (R.S.D %) من العلاقة (3-4)

$$\% \text{ R.S.D} = \frac{0.001527}{0.2147} \text{ x } 100 = 0.71 \%$$

كما حسبت قيمة حد الكشف (D.L) من العلاقة (3-5) :

$$D.L = \frac{5x0.001527x3}{0.2147}$$

$$D.L = 0.106 \text{ ppm}$$

ولايجاد ضبط الطريقة التحليلية , فقد تم حساب كل من الخطا النسبي المئوي (E_{rel} %) و الاستعيادية بالمئة (Re %) باستعمال المعادلات (2-2) و (2-1) ولتركيز (5) جزء بالمليون من محلول ايون الموليبدنيوم (VI) وكما ياتي :

القيمة الحقيقية = 5 جزء بالمليون

القيمة التحليلية = 5.09 جزء بالمليون

$d=0.09$

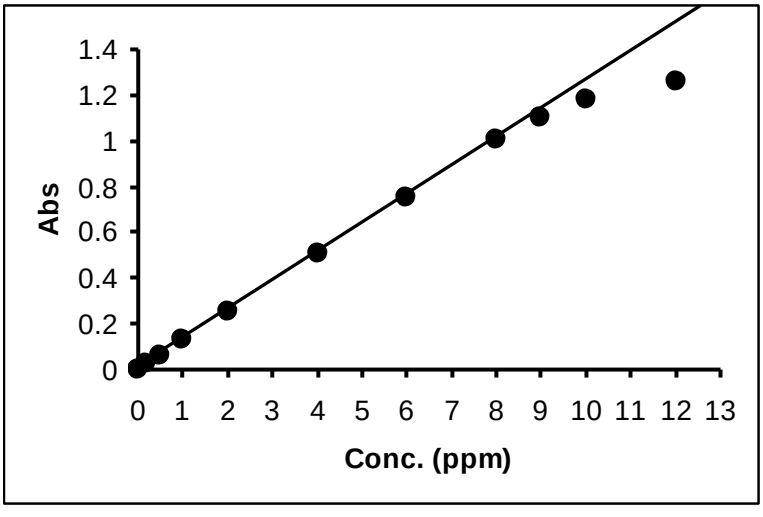
$$\% E_{rel} = (0.09/5.0) * 100 = 1.8^{+} \%$$

$$\% Re = 100 + \% E_{rel} = 101.8 \%$$

ومن خلال قيم كل من (R . S . D %) و (E_{rel} %) و (Re %) يمكن الاستدلال على إن الطريقة الطيفية التحليلية المتبعة في تعيين الموليبدنيوم بهذا الكاشف ذات دقة وضبط جيدين .

8-5-3 : منحني المعايرة للمولبيدنيوم في الكلوروفورم

يبين الشكل (3-17) منحني المعايرة لمعقد الموليبدنيوم (VI) في الكلورفورم , اذ يظهر مدى استجابة لقانون بير عند المدى (0.2 – 8.0) جزء بالمليون عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (388) نانومتر وان قيمة الامتصاص المولاري تساوي (12051.5 لتر . مول$^{-1}$. سم$^{-1}$) ومن خلال هذه النتائج وجد إن استعمال الكلورفورم مذيبا يعطي حساسية افضل من استعمال المذيب المائي



الشكل (3-17) منحني المعايرة لمعقد الموليبدنيوم (VI) في الكلورفورم

9-5-3 الحجب :

خلال هذه الدراسة تم استعمال عوامل حجب مختلفة لحجب الايونات (CrO_4^{-2} , WO_4^{-2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2},) عند وجودها كلا على انفراد مع ايون الموليبدنيوم (VI) في محاليل تحتوي على تركيز(5) جزء بالمليون, اذ تم في البداية دراسة تاثير عوامل الحجب المختلفة على الامتصاصية معقد الموليبدنيوم , ياخذ (2) مليلتر من (0.01) مولاري من العوامل الحجب وكما موضح في الجدول (3-10)

الجدول (3-10) تاثير عوامل الحجب على امتصاصية معقد المولبيدنيوم:

Masking reagent (0.01M) pH = 3.4	Absorbance
0	0.246
Oxalic acid	0.166
Citric acid	0.182
Tartaric acid	0.096
5- sulphosalicylic acid	0.244
1,10 – phenanthroline	0.243
Sodium floride	0.132
Ascorbic acid	0.244
EDTA	0.109
Na_2 HPO_4	0.243

اذ تدل النتائج المستحصلة من الجدول اعلاه إن كلا من Tartaric acid و Acid EDTA , Sodium Floride , Oxalic acid , Citric تسبب حجبا لايون الموليبدنيوم (VI) في حين لا تؤثر البقية او يكون تاثيرها قليلا على امتصاصية الموليبدنيوم (VI) بعد ذلك تم تكوين مزيج رقم (1) الذي يتالف من (0.01) مولاري من Ascorbic acid , 5- sulphosalcylic acid اما مزيج رقم (2) فيتالف من (0.01) مولاري من 1,10- phenanthroline و Na_2 HPO_4 و اما pH المحلول فكان (3.4) لكلا المزيجين .

بعد ذلك اجريت دراسة لمعرفة مدى تاثير اختلاف كمية احد مكونات مع بقاء كمية المكون الثاني ثابته كما موضح في الجدول (3-11)

الجدول (3-11) تاثير محلول مكونات التعقيد على امتصاصية معقد الموليبدنيوم

الامتصاص (A)	حجم مزيج رقم (2) بالمليلتر	حجم مزيج رقم (1) بالمليلتر
0.232	2	0.5
0.245	2	1
0.226	2	2

1	0.5	0.229
1	1	0.234

اذ يلاحظ حصول تغير في قيمة الامتصاص المحلول المعقد , في حين تكون (1) مليلتر من مزيج رقم (1) و (2) مليلتر من مزيج رقم (2) ملائمة , ويستعمل في كل التجارب لزيادة انتقائية الطريقة لحجب الايونات المتداخلة كما في الجدول (3-12)

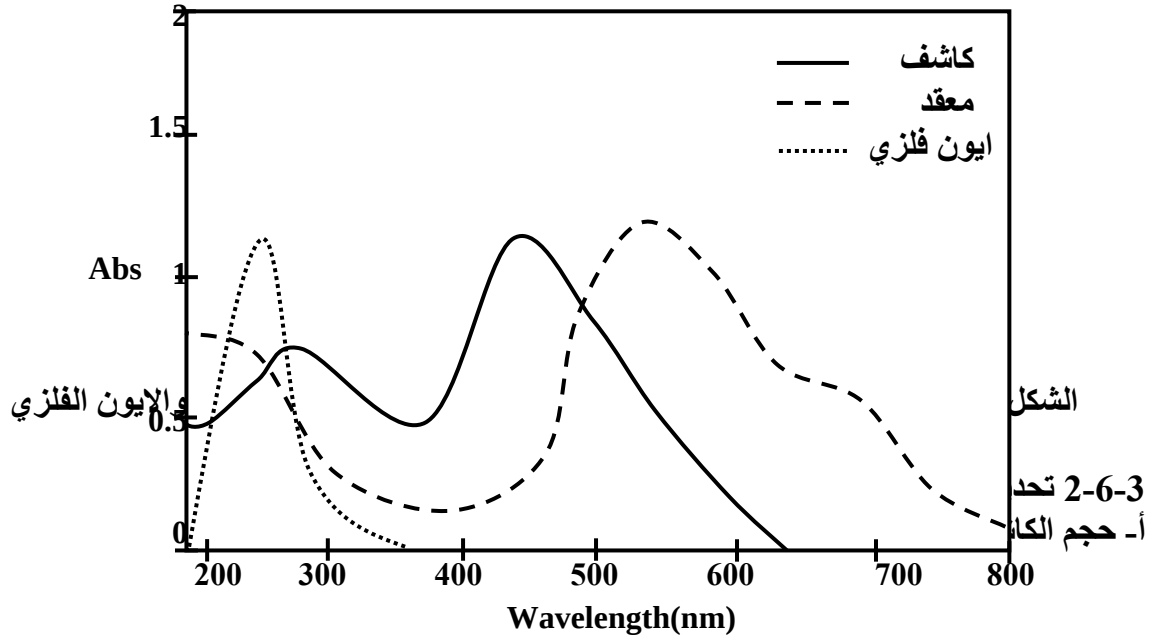
الجدول (3-12) حجب الايونات التي تتداخل عند تفاعل ايون الموليبدنيوم (VI)

الايون المتداخل	الصيغة الموجود فيها	تركيز الايون المتداخل	الخطأ النسبي
Ni II	$NiCl_2 . 6H_2O$	10	0.1
Cd II	$CdCl_2 . H_2O$	15	0.3
Zn II	$ZnSO4. 7H_2O$	12	-0.5
Hg II	$Hg(NO_3)_2 . H_2O$	10	- 0.3
Pb II	$Pb(NO_3)_2$	10	0.1
Cu II	$Cu SO_4$	20	0.2
W (VI)	$Na_2WO_4 . 2H_2O$	10	0.2
Cr (VI)	KCrO4	10	0.1

3-6 معقد التنكستن

3-6-1 طيف الامتصاص Absorption spectrum

يبين الشكل (3-18) اطياف الامتصاص لكل من معقد التنكستن ومحلولي الكاشف والايون الفلزي ,ومنه يتضح ان المعقد يعطي قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (524) نانومتر عند (pH = 6.7) وهي قيمة مغايرة لقمم امتصاص محلولي الكاشف والايون الفلزي , ممايدل على تكون المعقد .



الشكل والايون الفلزي

3-6-2 تحد

أ- حجم الكا

يبين الجدول (3-3) تغير قيم الامتصاص لمحلول معقد التنكستن (VI) باضافة حجوم مختلفة تراوحت ما بين (0.5-4.0) مليلتر من الكاشف بتركيز ($1*10^{-4}$) مولاري , اذ يتضح من الجدول إن الحجم الافضل هو (3.5) مليلتر لاكمال التفاعل لـ(1) مليلتر من محلول ايون التنكستن (VI) بتركيز (10) جزء بالمليون عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (524) نانومتر .

ب- تأثير الفترة الزمنية:

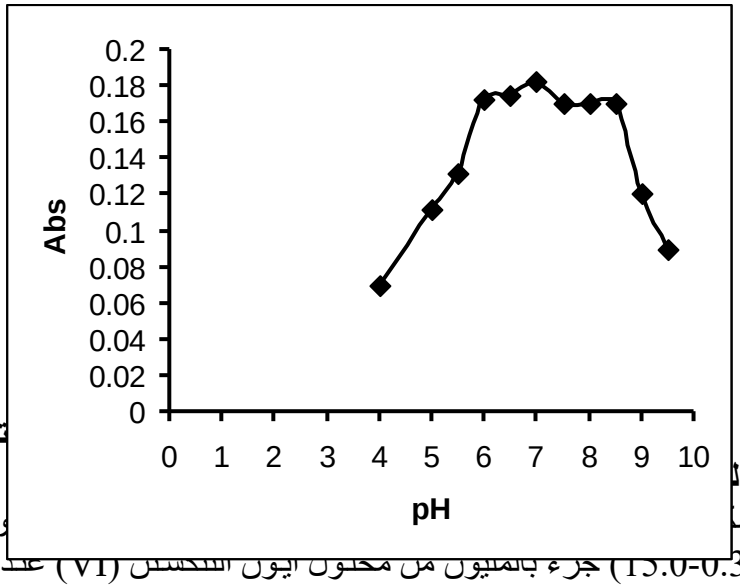
يبين الشكل (3-5) تغير قيم الامتصاص لمحلول معقد التنكستن (VI) عند فترات زمنية متزايدة . اذ يلحظ من الشكل بقاء قيمة امتصاصية المعقد ثابتة تقريبا الى مدة زمنية تصل الى (24) ساعة ممايدل على إن المعقد ذو ثبوتية عالية , وثبت مدة (10) دقائق بوصفها وقتا مفضلا لاكتمال التفاعل .

ج- تأثير درجة الحرارة:

يبين الشكل (3-6) تأثير درجة الحرارة على امتصاصية محلول معقد التنكستن . اذ يلحظ من الشكل إن لدرجة الحرارة تأثيرا على ثبوتية المعقد كما عدت درجة الحرارة ما بين (20-30)م الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على افضل امتصاص بعد (40)م نقل امتصاصية المعقد التي يمكن إن تعزى الى تجزء المعقد.

د- تأثير الدالة الحامضية:

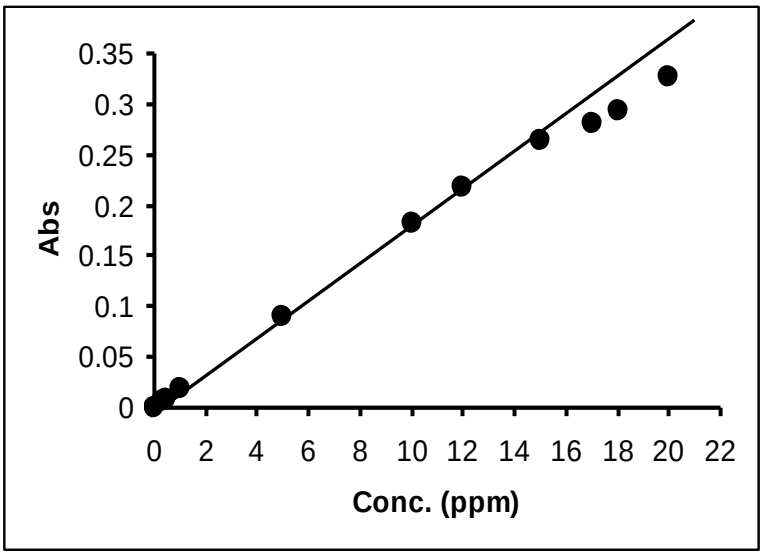
يبين الشكل (3-19) تغير امتصاصية محلول معقد التنكستن بتغير pH المحلول اذ يتضح منه انه بالامكان تقدير التنكستن (VI) بهذا الكشف في مدى من pH يتراوح بين (6.0 – 8.5) في حين حصل انخفاض في قيم الامتصاص بعد (pH =8.5) وقبل (pH = 6) ولعل سبب الانخفاض يعود الى منافسة ايون الازوليوم للتفاعل مع الكاشف في الاتجاه الى pH الحامضية . اما في الاتجاه القاعدي ربما يعود السبب الى منافسة ايون الهيدروكسيد للتفاعل مع الايون الفلزي.



تنكستن

3-6-3 منحني ال

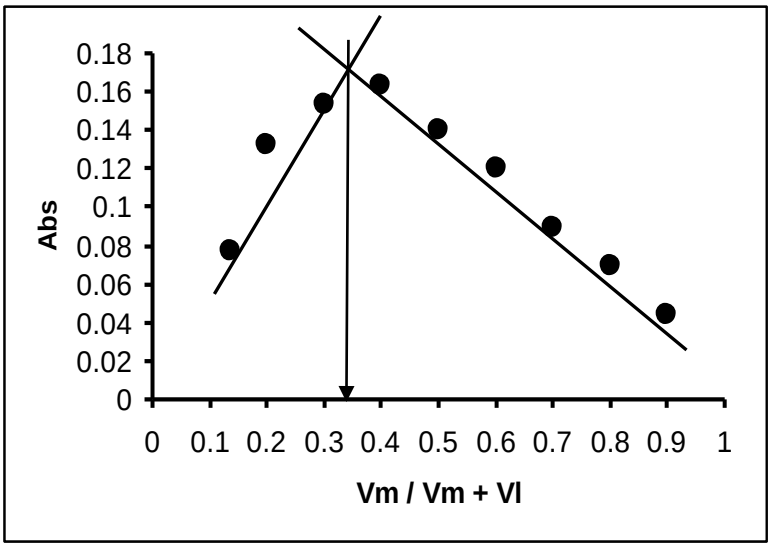
يبين الشك ويظهر مطاوعته لقانون بير في المدى (0.3-15.0) جزء بالمليون من محلول ايون التنكستن (VI) عند الطول الموجي (524) نانومتر , وبمعامل ارتباط(r = 0.9958) وبحد الكشف (0.36) جزء بالمليون , وقيمة معامل الامتصاص المولاري (ε) تساوي (3061.8 لتر مول$^{-1}$ سم$^{-1}$), وبلغت حساسية ساندل (0.0060) ميكروغرام. سم$^{-2}$ ومن هذه النتائج يتضح أن الطريقة حساسة لتعيين التراكيز الواطئة من التنكستن .



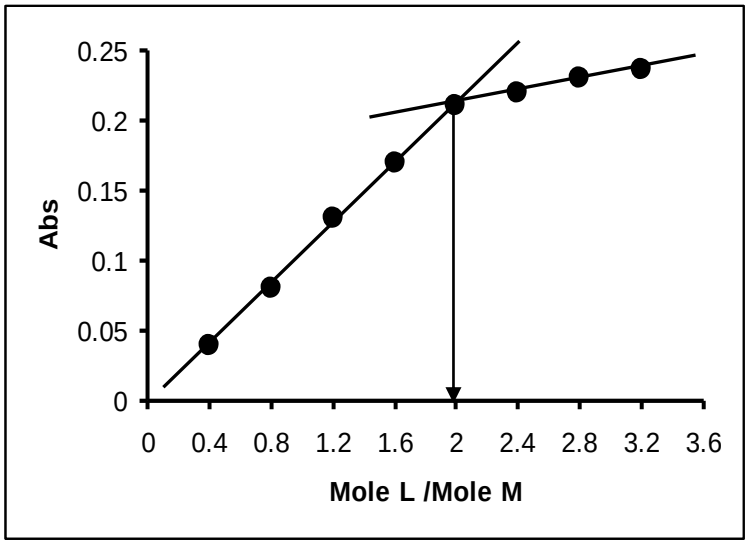
الشكل (3- 20) منحني المعايرة للتنكستن (VI)

4-6-3 طبيعة المعقد

بين الشكل (3-21) و (3-22) طريقتي تغيرات المستمرة والنسبة المولية لمعقد التنكستن مع الكاشف , اذ استنتج من هذين الشكلين إن نسبة التنكستن الى الكاشف هي (1:2) عند pH = 6.9 تقريبا



الشكل (3-21) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد التنكستن عند pH = 6.9



الشكل (3-22) طريقة النسبة المولية لمعقد التنكستن عند pH = 6.9

3-6-5 حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقد :

تم حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية لمعقد التنكستن بتطبيق المعادلات (1-1) (1-2) (1-3)) اذ تبين بعد تطبيقها إن درجة التفكك تساوي (0.13) وقيمة ثابت الاستقرارية (K_{st} = 0.99 * 10^{10} لتر^{2} . مول$^{-2}$) مما يدل على إن المعقد ثابت ويمكن دراسته بسهولة .

3-6-6 تعيين شحنة المعقد

لتعيين شحنة المعقد المتكون من تفاعل الكاشف (6-MeBTAClP) مع ايون التنكستن (VI) تم امرار محلول المعقد الذائب على المحلول الايوني الموجب المبادل الايوني السالب (وكما هو الحال بالنسبة للمعقدين السابقين) و كما موضح في الجدول أدناه.

الجدول (3-13) قيم الامتصاص لمعقد التنكستن 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	0.344	0	0.349
1	0.344	1	0.344
2	0.341	2	0.344
3	0.338	3	0.346
4	0.341	4	0.340

اذ تبين من الجدول اعلاه إن الامتصاصية للمعقد تبقى ثابته بعد امرار محلول المعقد في كلا المبادلين الموجب والسالب , أي إن المعقد لايحتجز وهذا دلاله واضحة على إن معقد التنكستن مع الكاشف (6-MeBACIP)يكون متعادلا

3-1-6 الدقة والضبط :

تم التعبير عن دقة الطريقة التحليلية المتبعة لتقدير ايون التنكستن (VI) باستعمال الكاشف (6-MeBTACLP) من خلال حساب الانحراف القياسي النسبي المئوي (R. S. D%) لتركيز (10) جزء بالمليون من محلول هذا الايون و كما موضح في الجدول أدناه.

الجدول (3-14) قيم الامتصاص لمعقد التنكستن لسبعة قراءات متكررة.

رقم القراءة	الامتصاصXi	الانحراف عن المعدل(Xi-X)	مربع الانحراف^{2}(Xi-X)

$4x10^{-6}$	0.002	0.172	1
$16x10^{-6}$	0.004	0.174	2
$1x10^{-6}$	-0.001	0.169	3
$4x10^{-6}$	-0.002	0.168	4
0.00	0.00	0.170	5
0.00	0.00	0.170	6
$1x10^{-6}$	-0.001	0.169	7
$\sum(Xi-X)2=26x10^{-6}$		$\sum Xi=1.192$ $X=0.1702$	

وبالتعويض بالعلاقة (3 – 3) ينتج :

$$S.D = \sqrt{\frac{26x10}{6}} = 0.0020$$

ثم حسبت قيمة الانحراف القياسي النسبي المئوي (R.S.D %) من العلاقة (3-4)

$$\% R.S.D = \frac{0.0020}{0.1702} \times 100 = 1.22\%$$

كما حسبت قيمة حد الكشف (D.L) من العلاقة (3-5) :

$$D.L=\frac{10x0.0020x3}{0.1702}$$

$$D.L = 0.36 \text{ ppm}$$

ولايجاد ضبط الطريقة التحليلية , فقد تم حساب كل من الخطا النسبي المئوي (E_{rel} %) و الاستعيادية بالمئة (Re %) باستعمال المعادلات (2-2) و (2-1) ولتركيز (10) جزء بالمليون من محلول ايون التنكستن (VI) وكما ياتي :

القيمة الحقيقية = 10 جزء بالمليون

القيمة التحليلية = 10.15 جزء بالمليون

d=0.15 جزء بالمليون

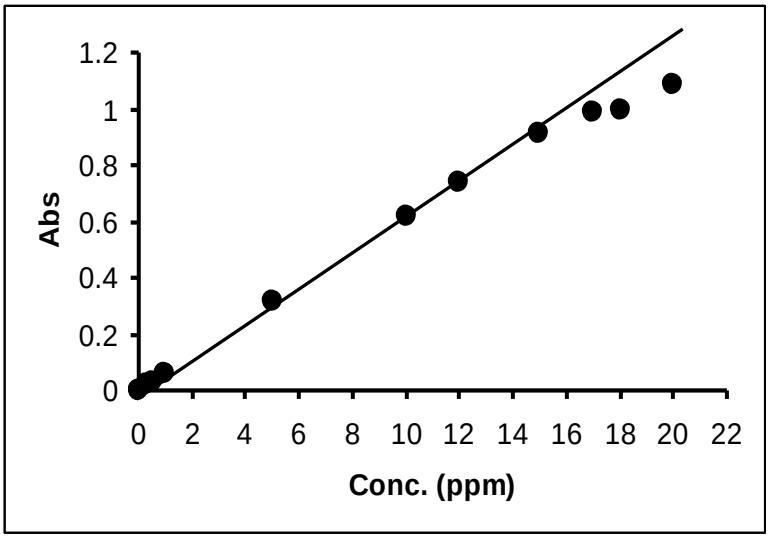
$$\% E_{rel} = \frac{0.15}{10} \quad X\ 100=1.5\%$$

$$\% Re = 100 + \% E_{rel} = 101.5\ \%$$

ومن خلال قيم كل من (R . S . D %) و (E_{rel} %) و (Re %) يمكن الاستدلال على إن الطريقة الطيفية التحليلية المتبعة في تعيين التنكستن بهذا الكاشف ذات دقة وضبط جيدين .

3-6-8 منحني المعايرة لمعقد التنكستن (VI) في الكلورفورم

يبين الشكل (3-23) منحني المعايرة لمعقد التنكستن (VI) مع الكاشف في الكلورفورم , اذ يظهر مدى مطاوعته لقانون بير عند المدى (0.3-15.0) جزء بالمليون عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (534) نانومتر , وان قيمة الامتصاص المولاري تساوي (10544.63 لتر . مول$^{-1}$. سم$^{-1}$). ومن خلال هذه النتائج وجد إن الكلورفورم مذيبا يعطي حساسية افضل من استعمال المذيب المائي .



الشكل (3-23) منحني المعايرة لمعقد للتنكستن في الكلورفورم

3-6-9 الحجب:

خلال هذه الدراسة تم استعمال عوامل حجب مختلفة لحجب الايونات (MoO_4^{-2} , CrO_4^{-2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} Cd^{+2} , Zn^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2}) عند وجودها كلا على انفراد مع ايون التنكستن (VI) في محاليل تحتوي على تراكيز مختلفة من هذه الايونات وتركيز (10) جزء بالمليون من ايون التنكستن (VI) اذ تم في البداية دراسة تاثير عوامل الحجب المختلفة على امتصاص معقد التنكستن , باخذ (2) مليلتر من (0.01) مولاري من عوامل الحجب وكما موضح في الجدول (3-15)

الجدول (3-15) تاثير عوامل الحجب

Masking reagent (0.01M) pH = 7.4	Absorbance
0	0.179
Oxalic acid	0.122
Citric acid	0.101
Tartaric acid	0.093
5- sulphosalicylic acid	0.176
1,10 – phenanthroline	0.171
Sodium floride	0.082
Ascorbic acid	0.169
EDTA	0.169
Na_2 HPO_4	0.172

اذ تدل النتائج المستحصلة من الجدول اعلاه إن كلا من Oxalic acid و , Sodium Floride Tartaric acid , Citric acid تسبب حجبا لايون التنكستن (VI) في حين لاتؤثر البقية او إن يكون تاثيرها قليلا على امتصاصية التنكستن (VI) بعد ذلك تم تكوين مزيج رقم (1) الذي يتالف من (0.01)

مولاري من 5-Sulphosalcylic acid, Ascorbic acid اما مزيج رقم (2) فيتالف من (0.01) مولاري من 1,10- phenanthroline و EDTA, Na_2Hpo_4 , اما pH المحلول فكان (6.9) تقريبا لكلا المحلولين.

بعد ذلك اجريت دراسة لمعرفة مدى تاثير اختلاف كمية احد المكونات مع بقاء كمية المكون الثاني ثابته كما موضح في الجدول (3-16)

الجدول (3-16) تاثير محلول مكونات التعقيد على امتصاصية معقد التنكستن

الامتصاص (A)	حجم مزيج رقم (2) بالمليلتر	حجم مزيج رقم (1) بالمليلتر
0.166	2	0.5
0.174	2	1
0.154	2	2
0.168	0.5	1
0.144	1	1

اذ يلحظ حصول تغيير في قيم الامتصاص لمحلول المعقد في حين تكون (1) مليلتر من مزيج رقم (1) و (2) مليلتر من مزيج رقم (2) مناسبة ويستعمل في كل التجارب لزيادة انتقائية الطريقة لحجب الايونات المتداخلة كما في الجدول (3-15)

الجدول (3-17) حجب بعض الايونات التي تتداخل عند التفاعل ايون التنكستن (VI)

الايون المتداخل	الصيغة الموجود فيها	تركيز الايون المتداخل	الخطأ النسبي
Ni II	$NiCl_2 . 6H_2O$	10	0.1
Cd II	$CdCl_2 . H_2O$	20	- 0.2
Zn II	$ZnSO4. 7H_2O$	15	-0.3
Hg II	$Hg(NO_3)_2 . H_2O$	10	0.1
Pb II	$Pb(NO_3)_2$	10	-0.2
Cu II	$Cu SO_4$	15	-0.4
Cr (VI)	K_2CrO_4	10	0.1
Mo (VI)	$(NH_4)_2 MoO_4$	10	-0.5

3-7 تفسير استقرارية معقدات (Cr(VI) , Mo(VI) , W(VI)) مع الكاشف (6- MeBTAClP)

لقد بينت نتائج الاستقرارية للمعقدات إن معقد التنكستن ذو استقرارية مقاربة لمعقد الكروم وكلاهما اكثر استقرارا من معقد الموليبدنيوم , ويعود سبب ذلك الى:

1- إن نسبة الكاشف (6- MeBTAClP) في معقدي الكروم والتنكستن هي (2) مول لكل (1) مول من الفلز وبهذا ستكون قيمة الثابت الاستقرارية اعلى (كما في المعادلات (1-1) (2-1) (3-1)) بالاعتماد على قيمة n

2- من العوامل المهمة في استقرارية المعقدات هو عددالحلقات الخماسية و السداسية المتكونة من ارتباط الكاشف مع الايون الفلزي و بذلك يكون معقد المولبيدنيوم هو الاقل استقرارية.

8-3 الرواسب

1-8-3 اطياف الاشعة تحت الحمراء لرواسب المعقدات المتكونة:

تبين الاشكال ((3- 24) و(3-25) و(3-26)) أطياف الاشعة تحت الحمراء لكل من معقد الكروم والموليبدنيوم والتنكستن على التوالي .

فقد اظهرت رواسب المعقدات اطيافا تتشابه فيما بينها وخاصة معقدي الكروم والتنكستن ولكنها تختلف عن طيف I.R للكاشف الحر وحسب الشكل (3-1) اذ يعود سبب التشابه الى وجود التاثيرات نفسها على اهتزازات الكاشف.

إن المعقدات الكاشف مع الايونات الفلزية قيد الدراسة اظهرت حزم امتصاص مميزة لاصباغ الازو وخاصة الحزم العائدة الى المجاميع (N = N) و (C = N) و (C = C) وغيرها .

لقد تم تحديد مواقع الحزم في طيف (IR) للكاشف (6- MeBTAClP) ومعقداته قيد الدراسة وتفسيرها بالاعتماد على ماموجود في الادبيات , اذ تم تشخيص حزم الامتصاص في حالة الكاشف الحر في الشكل (3-1) وملاحظ التغير الحاصل لهذه الحزم في الشكل والشدة والموقع عند تاصر الكاشف مع الايونات الفلزية لتكوين المعقدات .

ونظرا لكون هذه الأطياف الى حد ما لذا ارتؤى تقسيمها على منطقتي طيف لأغراض التفسير.

أ-منطقة الطيف المحصورة (1700 - 4000) سم$^{-1}$

اظهرت جميع الاطياف حزمتي امتصاص ضعيفتين وعريضتين ضمن المدى (3400-3700) سم$^{-1}$,وسبب ظهور هاتين الحزمتين احتمالان اولهما أنهما تعودان الى اهتزاز (O - H) γ للحلقة الفينولية التي ترتبط باصرة هيدروجينيه مع مجموعة (NH) (صيغة الازو والهيدارزو) وقد ثبت ظهور هاتين الحزمتين مقروناً بقوة الاصرة الهيدروجينية المتكونة حيث تزداد قوتها بزيادة الاستقرار الرنيني لصيغتي الازو و الهيدراوزو مشفوعا بإزاحة كبيرة نحو ترددات أوطأ للآصرة (O-H) في حين تكون الحزمة الدالة على الآصرة الهيدروجينية الضعيفة في الطيف غير واضحة وواسعة نسبيا [166].

والاحتمال الثاني انهما تعودان الى مجاميع الـ(OH) الموجود مع الفلز او الى جزيئات الماء .

كما اظهرت جميع الاطياف حزمتي امتصاص ضعيفتي الشدة عند الترددين (2858 , 2922)سم$^{-1}$ تعودان الى اهتزاز المط للاصرة (C-H) الاليفانية والاورماتية على التوالي .

ب- منطقة الطيف (400 -1700) سم$^{-1}$

تتميز هذه المنطقة من الطيف باهميتها لانها تظهر جميع حزم الامتصاص الخاصة بالكاشف من ناحية والتغيرات الحاصلة على هذه الحزم نتيجة لعملية التناسق مع الايونات الفلزية من ناحية اخرى فقد لوحظ حدوث ازاحة لبعض الحزم سواء كان نحو ترددات اعلى أم اوطا أم حدوث انشطار لبعض الحزم نتيجة لحدوث تداخل بين ترددات الكاشف ومعقداته . كما لوحظ ظهور بعض الحزم الجديدة واختفاء بعضها الاخر .

اذ يلحظ في اطياف المعقدات تغير شكل وشدة اهتزازات المط للآصرة (C = N) γ لحلقة الثيازول المقترنة اذ عانت الحزمة القوية الواقعة عند التردد (1620)سم$^{-1}$ من انفصامها نحو ترددات أوطأ أو زيادة في الشدة , وأما الحزمة الكتفية المتوسطة الشدة الواقعة عند (1700)سم$^{-1}$ تقريبا , فقد عانت من اختفاء او نقصان في شدتها, ويعود السبب الى التغيرات الحاصلة من ارتباط الايون الفلزي مع نتروجين حلقة الثيازول , ومما يعزز هذا الارتباط حصول تغير جذري في الترددات الاهتزازية العائدة ايضا الى (C-N) γ في الموقع (1035) سم$^{-1}$.

كذلك يلحظ في أطياف المعقدات حصول تغير طفيف جدا في الشدة على التذبذبات الاهتزازية للاصرة (C-S) الواقعة عند التردد (1173)سم$^{-1}$ في طيف الكاشف الحر على العكس ما حصل مع الاهتزازات مجموعة (C = N) γ من التغيرات الواضحة ويعد هذا تأكيدا على عدم دخول ذرة الكبريت واقحامها في عملية التناسق مع الايونات الفلزية لتكوين الحلقات المخلبية .

وعانت حزمة الامتصاص الواقعة في منطقة (1483)سم$^{-1}$ التي تعود الى (N = N) γ في طيف الكاشف الحر من التغير في الشدة وموقع الامتصاص في أطياف المعقدات , ونتيجة حدوث التناسق مع الايونات الفلزية الذي يتم من خلال المزدوج الاليكتروني الحر لاحدى ذرتي هذه المجموعة وقد أكدت نتائج دراسات الاشعة السينية على إن الذرة التي تشترك في عملية التناسق هي الذرة البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة كما في الارتباط كاشف الـ(TAC) مع الكوبلت [172]

وقد لوحظ ظهور حزم جديدة في في المنطقة بين (400 - 1000)سم$^{-1}$ لم يلحظ وجودها في طيف الكاشف الحر وتعود هذه الى التذبذب المط للاصرة المتكونة بين فلز – اوكسجين (M -O) وهذا يتفق مع ما بينه Nakamoto [173] لمواقع الحزم بين(M - O),كذلك بين Betteridge[174] إن حزم الأواصر بين (M-O) تظهر عند (400 -1000) سم $^{-1}$ وان الحزم عند الترددات (400-500)سم$^{-1}$ تكون ضعيفة.

كما ظهرت تغيرات اخرى في طيف الكاشف تقع ضمن المدى (1220 - 1372) سم$^{-1}$ تعود معظمها الى الترددات الاهتزازية الخاصة ايضا مجموعة الازو الجسرية وهي (C –N = N -C)γ و (C = N- N = C)γ وتظهر الاهتزازات الانحنائية الواضحة لهذه المجاميع عند المدى (1130 - 1170) سم $^{-1}$ وان التغيرات الواضحة في الشدة والشكل لهذه الحزم هي دليل اخر على مشاركة مجموعة (N = N) في عملية التناسق .

كما ظهرت حزمة امتصاص في المنطقة (410) سم $^{-1}$ تعود الى امتصاص الاصرة (N - M) ويعزى سبب ظهورها الى التناسق الايون الفلزي مع نتروجين حلقة الثيازول .

2-8-3 ذوبانية رواسب المعقدات [175]

يبين الجدول (3-16) بعض الصفات الفيزيائية لكل من الكاشف (6-MeBTAClP) ولرواسب المعقدات المتكونة مثل اللون ودرجة الانصهار و قابلية ذوبانها في المذيبات القطبية وغير القطبية المذكورة في هذا الجدول اذ امتازت المعقدات الثلاثة بالوانها الغامقة وقابليتها ذوبانها في المذيبات العضوية غير القطبية كما انها شحيحةالذوبان في الماء.

إن ذوبانية رواسب هذه المعقدات في تلك المذيبات يتفق مع تصنيف (Dack) للمذيبات بالاعتماد على تراكيب المذيبات وقيمة العامل الكهروستاتيكي Electrostatic Factor (EF) الذي يعرف بحاصل ضرب ثابت العزل الكهربائي Dielectric constant (ε) بعزم ثنائي القطب (μ) Dipole moment أي (EF = ε X μ)، اذ قسم Dack المذيبات على اربعة اقسام اعتماداً على قيم (EF) هي

الصنف I / المذيبات الهيدروكربونية Hydrocarbon Solvents اذ تكون القيمة (EF = o-2)

الصنف II / مذيبات الواهب الاليكتروني Electron donar Solvents اذ تكون قيمة (EF = 2-20)

الصنف III/ المذيبات الهيدروكسيلية Hydroxylic Solvents اذ تكون القيمة (EF= 15-50)

الصنف IV / مذيبات غير بروتونية ثنائية القطب Dipolar aprotic Solvents اذ تكون القيمة (EF= > 50)

اذ اكد Dack على إن هناك تاثيرات خاصة للمذيب مع جزيئات المذاب يعمل على تقليل تاثير ثابت العزل في الاذابة أي انه لا يكون الثابت العزل وكما هو متعارف علية دور رئيسي في عملية الإذابة بوصفها إحدى الصفات المهمة للمذيب

3-8-3 التوصيلية المولارية

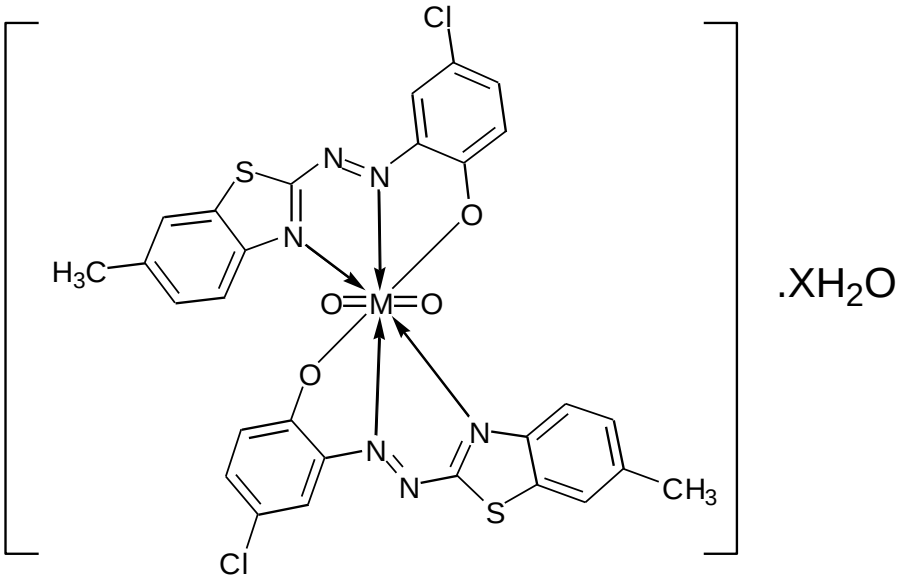
تستعمل التوصيلية المولارية بشكل واسع في الكيمياء التناسقية للتعرف على صيغ المركبات أ كانت ايونية ام لا، و كذلك للتعرف على نسبة الكاشف الى الفلز.اذ قيست التوصيلية المولارية للمعقدات عند التركيز(10^{-3} x1)مولاري و عند درجة حرارة (25)م باستعمال مذيبي الاسيتون و الميثانول ، و كما مبين في الجدول الاتي:

المركب	التوصيلية المولارية (سم^2 . أوم $^{-1}$. مول$^{-1}$) باستعمال	
	الاسيتون	الميثانول
معقد الكروم	173.2	167
معقد الولبيدنيوم	105.7	91.8
معقد التنكستن	176.5	165.5

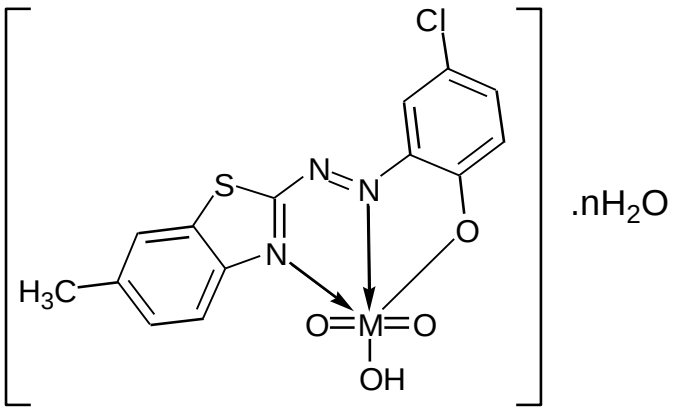
لقد أعطت نتائج التوصيلية المولارية في الجدول أعلاه دعما لنتائج تكافؤية المعقدات (نسبة الايون الفلزي الى الكاشف) ، أذ ان القيم المستحصلة في مذيبي الاسيتون و الميثانول تتفق مع ما ورد في الادبيات[176] قيمة التوصيلية المولارية لمعقدي الكروم و التنكستن ضمن قيمة (2:1)، اما معقد المولبيدنيوم فكان ضمن (1:1)، و هذا ما يتفق مع النتائج السابقة المستحصلة في تعيين نسبة الكاشف الى الفلز بطريقتي التغييرات المستمرة و النسبة المولية.

3-9-3 اقتراح الصيغة التركيبية للمعقدات المتكونة:

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها ، وهي نسبة الفلز إلى الكاشف ، والتوصيلية المولارية ، واطياف الاشعة تحت الحمراء ، وشحنة المعقدات الناتجة ، واعتماداً على خصائص مركبات الثيازوليل أزو ، لذا يمكن اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المتكونة وكالأتي :



الصيغة المقترحة لمعقدي الكروم والتنكستن (M=Cr , W)



الصيغة المقترحة لمعقد المولبيدنيوم (M=Mo)

10-3 التطبيقات

قدر ايون الكروم(VI) باستعمال طريقة الامتصاص الذري اللهبي ,ووجد ان تركيزه يساوي (1.6) جزء بالمليون.

كذلك تم تحليل الايون في النموذج نفسه باستعمال الطريقة التحليلية المتبعة قيد البحث مع الكاشف (6-MeBTAClP) ووجد ان تركيزه يساوي(1.4) جزء بالمليون.

تدل النتيجة على امكانية استعمال هذه الطريقة في تقدير الكروم(VI) في مناشيء مختلفة (مياه صناعية,تربة ,سبائك ,.... الخ).

11-3 الاستنتاجات

من خلال النتائج التي تم التوصل اليها في هذا البحث يمكن استنتاج ما يأتي:

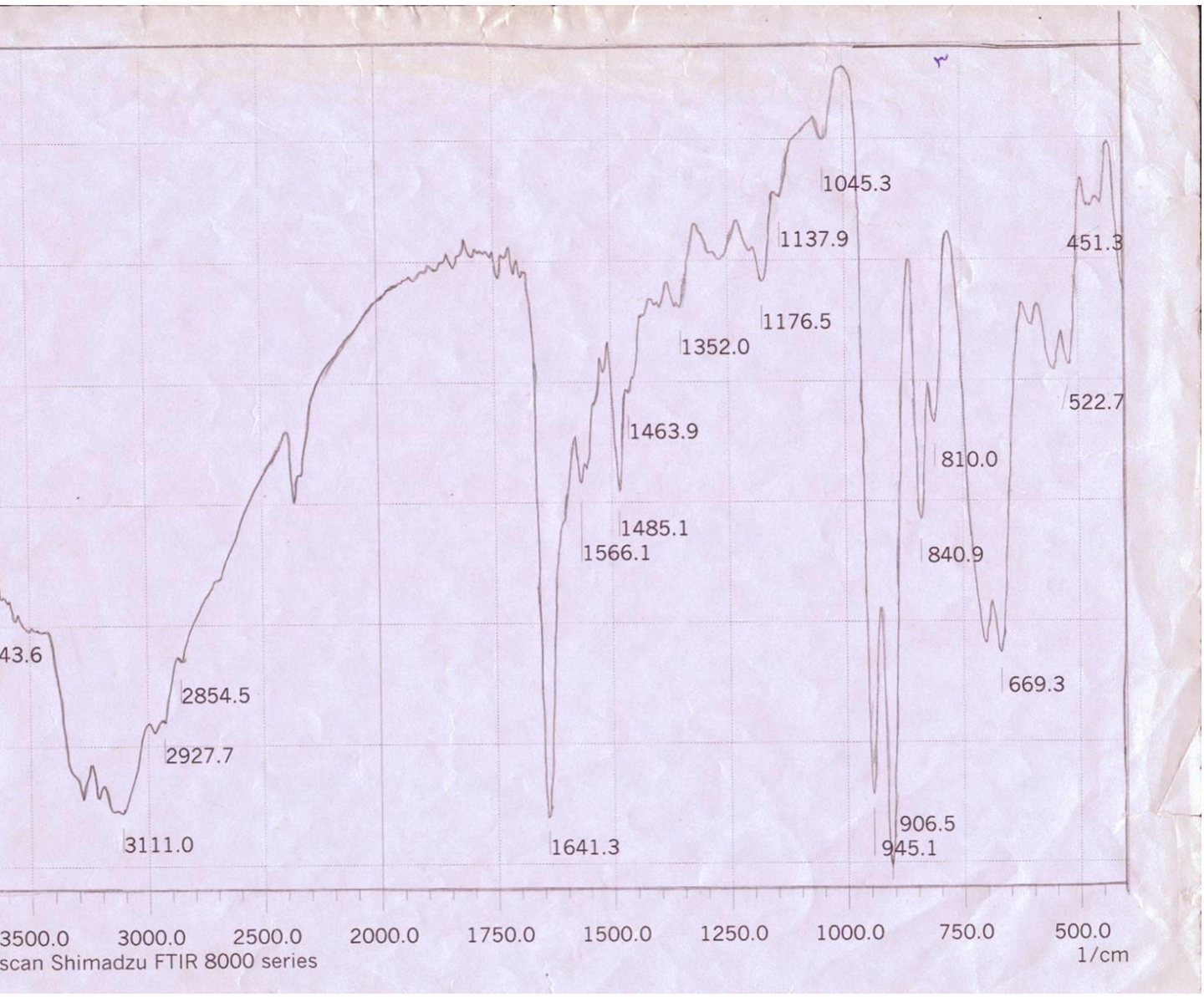
1- إمكانية استخدام الكاشف (6-MeBTACLP) في التقدير الطيفي لأيونات الكروم والمولبيدنيوم والتنكستن السداسية التكافؤ ، حيث يكون معها معقدات ملونة لها قمم امتصاص عظمى يتم عندها تقدير الأيون المعين .

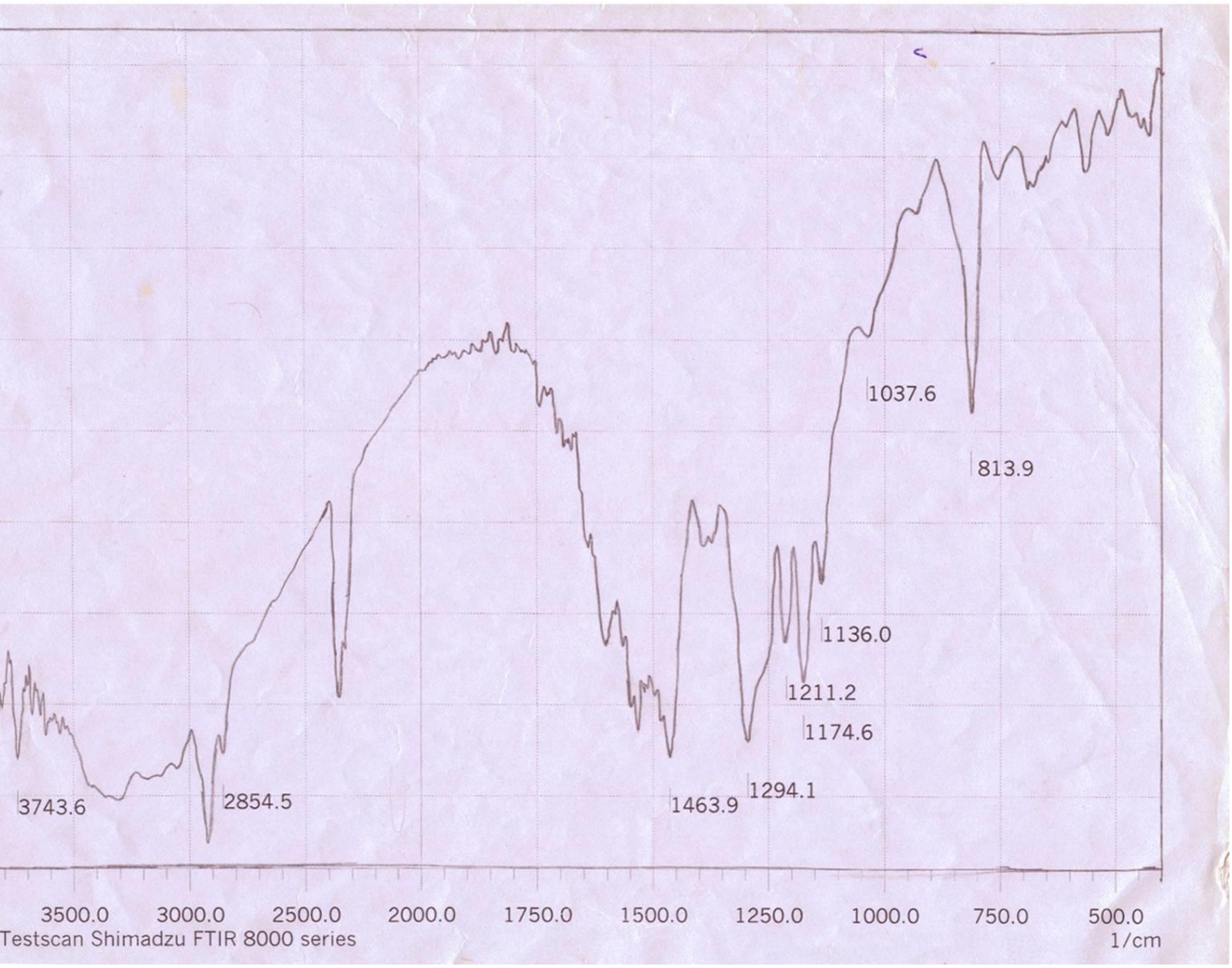
2- إن تقدير هذه الأيونات لابد أن يتم ضمن ظروف محددة قررت ضمن البحث من مدى التركيز المطاوع لقانون بير وحجم محلول الكاشف والدالة الحامضية والفترة الزمنية ودرجة الحرارة وحجوم مزيج عوامل الحجب .

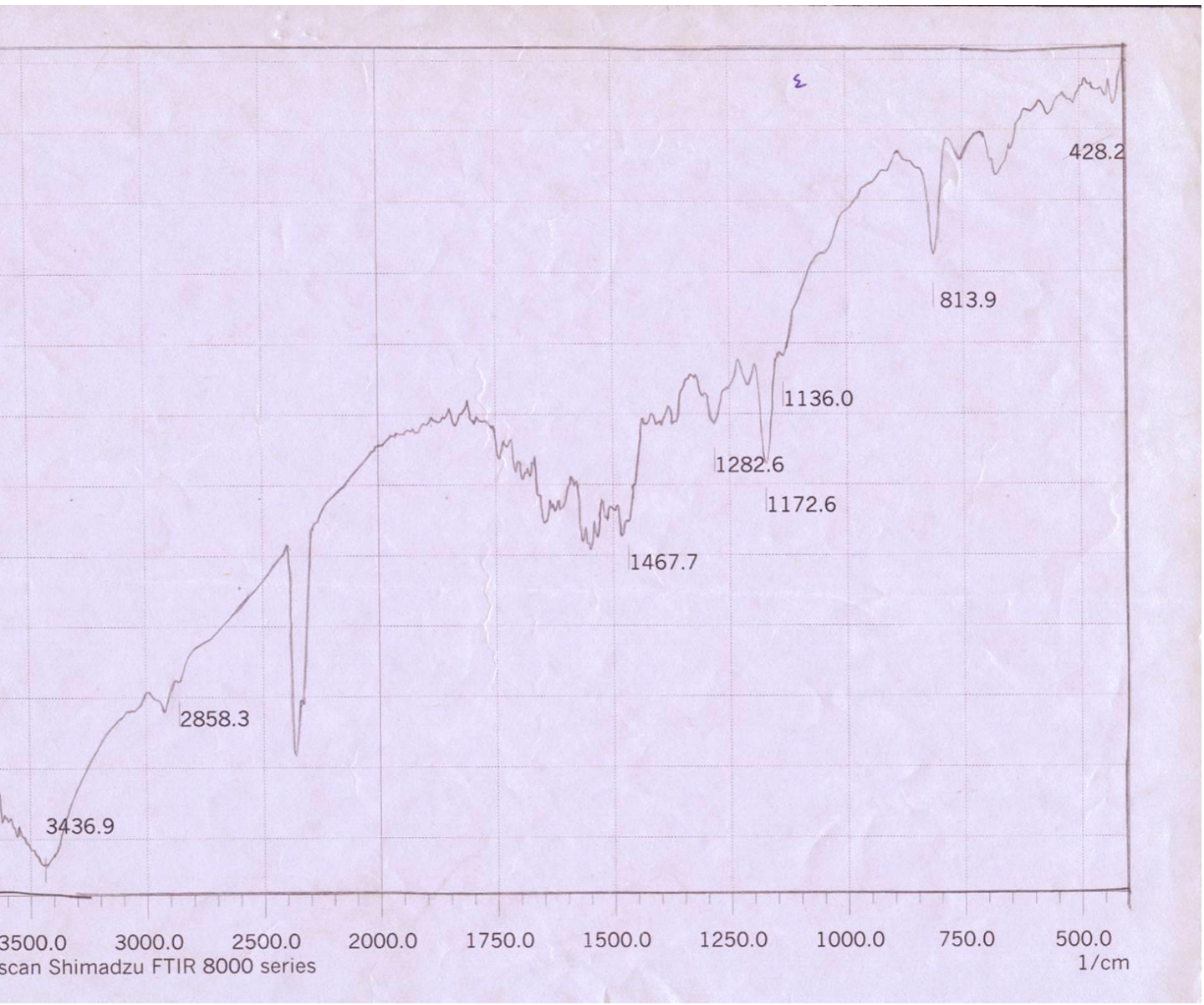
3- من خلال قيم درجة التفكك وثابت الاستقرارية ومعامل الامتصاص المولاري والانحراف القياسي النسبي والدقة والضبط يمكن استنتاج أن الطريقة التحليلية حساسة وسهلة وسريعة وذات دقة وضبط جيدين ، إضافة إلى كونها لا تتطلب أي تعقيدات أو تحضيرات مسبقة مثل الفصل أو التبادل الأيوني ...الخ.

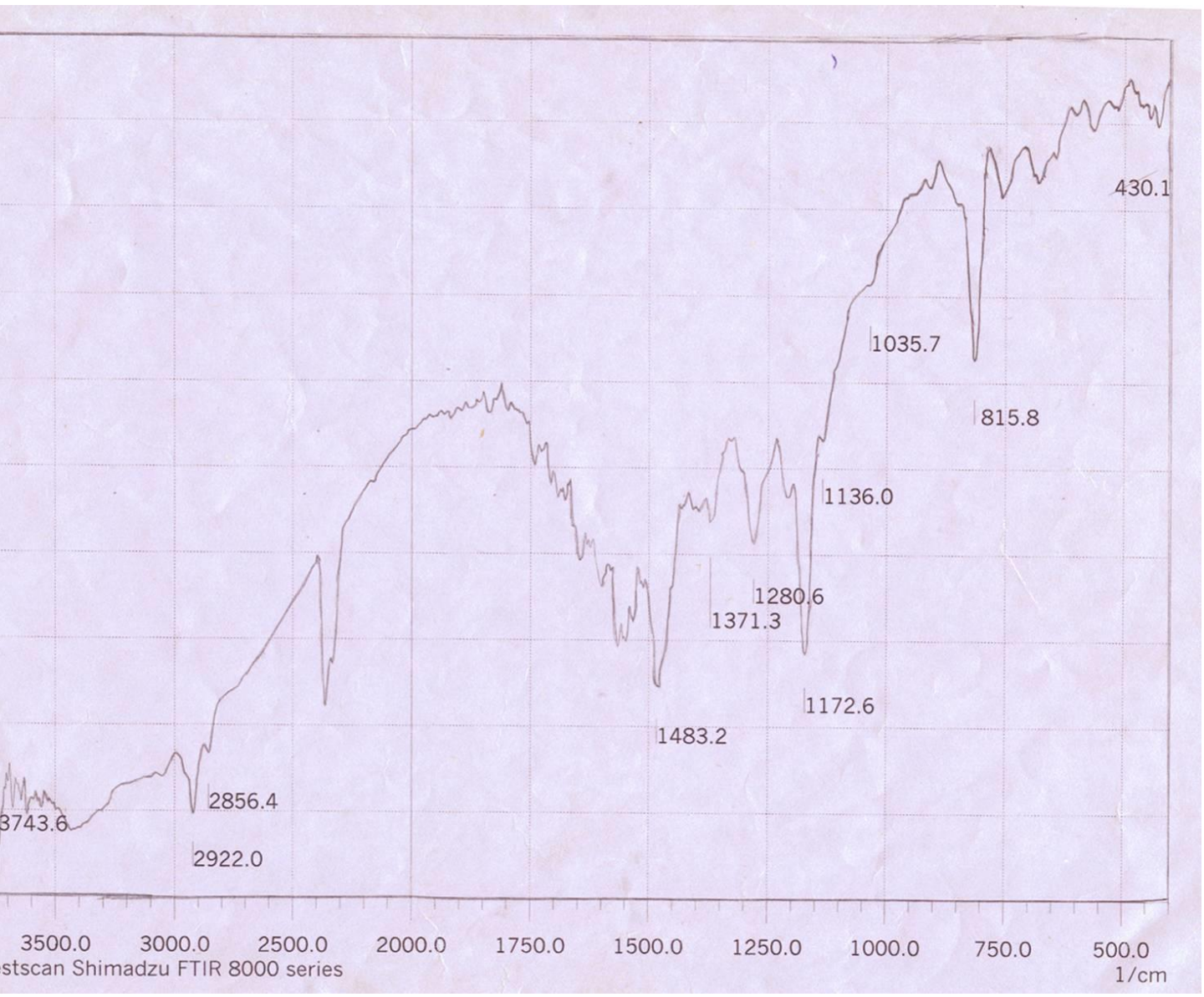
4- إمكانية تطبيق الطريقة لتقدير هذه الأيونات في عينات ذات منا شيء مختلفة كالمخلفات الصناعية والسبائك والترب والمياه الصناعية وغيرها .

5- يؤمل مستقبلا دراسة تقدير عناصر فلزية اخرى من خلال تفاعلها مع الكاشف و تعيين الظروف التحليلية لذلك.


3
1045.3
1137.9
451.3
1176.5
1352.0
522.7
1463.9
810.0
1485.1
1566.1
840.9
43.6
669.3
2854.5
2927.7
906.5
3111.0
1641.3
945.1
3500.0
3000.0
2500.0
2000.0
1750.0
1500.0
1250.0
1000.0
750.0
500.0
1/cm
scan Shimadzu FTIR 8000 series


3743.6
2854.5
1463.9
1294.1
1211.2
1174.6
1136.0
1037.6
813.9
3500.0
3000.0
2500.0
2000.0
1750.0
1500.0
1250.0
1000.0
750.0
500.0
Testscan Shimadzu FTIR 8000 series
1/cm


3436.9
2858.3
1467.7
1282.6
1172.6
1136.0
813.9
428.2
3500.0
3000.0
2500.0
2000.0
1750.0
1500.0
1250.0
1000.0
750.0
500.0
scan Shimadzu FTIR 8000 series
1/cm


430.1
1035.7
815.8
1136.0
1280.6
1371.3
1172.6
1483.2
2856.4
3743.6
2922.0
3500.0
3000.0
2500.0
2000.0
1750.0
1500.0
1250.0
1000.0
750.0
500.0
1/cm
stscan Shimadzu FTIR 8000 series

Abstract

The research includes preparation of a new (2-(6-Methyl-2-Benzothiazolylazo)-4-Chlorophenol organic reagent, spectro-photometric studies such as I.R and Uv-Vis which are used to determine the molecular formula for the prepared reagent.

preliminary studies of the reaction between the reagent (6-MeBTACLP) with (24) metal ions were done, and spectrophotometric method for the determination of chromium (VI), Molybdenum (VI), and Tungsten (VI) was developed.

The wavelength of maximum absorption (λ_{max}) for reagent is (430) nm, and for complexes formed between these ions and (6-MeBTACLP) reagent was found at (517, 376, 524) nm, respectively.

Optimum conditions for each complex, such as volume of reagent solution, effect of PH ,time, and temperature were employed.

Calibration curves of complexes were constructed. Beer's law was obeyed in the range (0.3 – 12.0) ppm of Cr (VI), (0.2 – 8.0) ppm of Mo (VI), and (0.3 – 15.0) ppm of W (VI).

Correlation coefficient, Molar absorptivity, and Sandell's sensitivity were found to be 0.9987, 2860 $l.mole^{-1}. cm^{-1}$, 0.0018 $mg. cm^{-2}$ for Cr (VI), 0.9997, 4151.5 $l.mole^{-1}. cm^{-1}$, 0.0023 $mg. cm^{-2}$ for Mo (VI), and 0.9958, 3061.8 $l.mole^{-1}. cm^{-1}$, 0.0060 $mg. cm^{-2}$ for W (VI).

The stoichemetry of soluble formed complexes were investigated by both of continuous variations and Mole ratio methods, where a ratio of Cr (IV) to reagent (6-MeBTACLP), Mo (VI) to reagent, and W (VI) to reagent were found to be (1:2) at PH = 7.4, (1:1) at pH = 3.4, and (1:2) at PH = 6.9, respectively.

The degree of dissociation (α) and the stability constant ($K_{sta.}$) of the Cr, Mo, and W complexes were calculated and were found, to be

(0.141, $7.669 * 10^9$) , (0.155, $0.351 * 10^6$) and (0.13, $0.990 * 10^{10}$) respectively.

Precision and accuracy of the analytical procedure showed to be (10, 5, 10) ppm of Cr, Mo, and W respectively, that R.S.D% was equal to (0.4, 0.71, 1.22) and (E_{rel}, Re)% were found (-2.25, 97.75) , (1.8, 101.8), and (1.5, 101.5)and(D.L) were found (0.26,0.106,0.36)ppm for these ions respectively.

The Molar absorptivity for Cr, Mo, and W complexes in chloroform solvent were found to be (7720, 12051.5, 10544.6) $l.mole^{-1}.cm^{-1}$ respectively.

The interferences of Cu^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}, Ni^{+2}, the studied ions, were described, and suitable masking agents were used for determining any of the submitted ions solely.

The physical properties of the complexes participates were achieved through the establishment of melting point, solubility, Molar conductivity, as well as measurements of infrared spectra.

structural formula of the complexes were suggested.

Finally,Application of analytical procedure was performed, and compared with Flame Atomic Absorption Spectrophotometer.

Spectrophotometric Determination of Cr(II), Mo (VI), and W(VI) Using The New Organic Reagent 2-[(6-Methyl-2̄-benzothiazolyl)azo]-4-Chloro phenol

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

Aqeel Mahdi Jreou

B.Sc. Kufa University 2002