

١

التقدير الطيفي لايونات النحاس والفضة والبلاديوم

باستخدام الكاشف ٢- (٣- برومو فنيل ازو) - ٤, ٥-

ثنائي فنيل اميدازول (BrPAI-٣)

صبا صاحب محسن

العلوم / الكيمياء / ماجستير / ٢٠٠٦

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اللَّهُ نُورُ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ مِثْلُ نُورِهِ كَمِشْكَاةٍ فِيهَا مِصْبَاحٌ

الْمِصْبَاحُ فِي زُجْجَةٍ الزُّجْجَةُ كَأَنَّهَا كَوْكَبٌ كَارٍ يَبْقَى مِنْ

شَجَرَةٍ مَبَارَكَةٍ زَيْبُونَةٍ شَرْقِيَّةٍ وَأُغْرِبِيَّةٍ بِكُلِّ زَيْبُونَةٍ بَقِيَّةٌ وَلَوْ لَمْ

يُمْسَسْهُ بَارٌ نُورٌ عَلِيُّ نُورٌ بِهَيْكَلِي اللَّهِ لِنُورِهِ مِنْ بَيْتَاءٍ وَيَضْرِبُ اللَّهُ

الْأَمْثَالَ لِلنَّاسِ وَاللَّهُ بِكُلِّ شَيْءٍ عَلِيمٌ

إقرار المشرف

اشهد بان إعداد الرسالة قد جرى تحت إشرافي في مختبرات قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة بابل كجزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الكيمياء .

التوقيع :

الاسم : د. قاسم حسن كاظم

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة بابل / كلية العلوم

التاريخ : / /

توصية رئيس قسم الكيمياء

بناءً على التوصيات أعلاه المقدمة من قبل المشرف , أحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها .

التوقيع :

الاسم : د. حسين عبد محمد صالح

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة بابل / كلية العلوم

التاريخ : / /

الذوق

إلهي

أولاً وجوبهم ما خلق الله سماءً مباحية ولا أرضاً مبنية

سفن النجا أصحاب الحساء

عليهم أفضل الصلاة والسلام

إلهي ...

من أوقد نفسه شمعة ... إنير إلهي المطرب

والصالح العزيز

إلهي

من سهرت الليالي ... كي ترسم الابتسامة علي وجوهي

والصالح الخنوة

إلهي

القلوب الصافئة التي لم تزل تسانقني

أحتني وإحتواني

إلهي

من سأل اللاله معك وسأل العبد

شكر وتقدير

الحمد لله الذي سمك السماء وندب عباده إلى الدعاء والصلاة والسلام على من قدمه في الاصطفاء محمد خاتم الأنبياء وعلى اله الطاهرين مصابيح الدجى سيما على قائمهم خاتم الأوصياء . يطيبُ لي وأنا انهي دراستي أن أقدم بوافر الشكر والتقدير والاعتراف بالجميل إلى أستاذي الفاضل د . قاسم حسن كاظم لما أبداه من جهود كبيرة في إعداد خطة البحث , فضلاً عن التوجيه والتوصيات طيلة فترة البحث , فله مني كل الامتنان والتقدير .

وأقدم شكري الجزيل إلى رئاسة جامعة بابل وعمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الكيمياء لإتاحة الفرصة لي لإكمال دراستي .

وأقدم بالشكر الجزيل إلى أساتذتي الكرام ومنتسبي قسم الكيمياء لتعاونهم معي مما أسهم في إذلال الكثير من الصعوبات التي واجهتني طيلة مدة البحث .

وأتوجه بالشكر والامتنان إلى العاملين في المكتبة المركزية / جامعة بابل . وأقدم وافر امتناني الى جميع زملائي طلبة الدراسات العليا .

وختاماً أهدي باقات من ورود الشكر طيبة الشذا العائلي الكريمة لوقوفهم معي , واطمئن بالذكريات ورحمة الغرض لمساندته لي طيلة فترة دراستي , وإلى كل من تمنى لي التوفيق .

فأسأل الله أن يجزيهم عني خير الجزاء

والله ولي التوفيق

الباحثة

Abstract

The research includes the preparation of the organic reagent 2-(3-Bromophenylazo)-4,6-diphenyl imidazole, and this reagent identified by using infrared and ultraviolet visible techniques.

A primary studies of the reaction between the reagent (3-BrPAI) with 3 metal ions were done, and a spectrophotometric method for the determination of copper (II), silver (I) and palladium (II) with this reagent was developed. The wavelength of maximum absorption for the complexes formed between these ions with this reagent was found at (506, 502, 520) nm for copper, silver and palladium respectively, also best conditions for the determination of these ions were employed, such as the volume of reagent solution, time, temperature and effect of pH.

Calibration curves of these complexes were constructed. Beer's law was obeyed in the range (0.01-0.7) ppm for copper with a correlation coefficient ($r = 0.9987$) and molar absorptivity $\epsilon = 3.2 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ and for silver the range was (0.01-1) ppm with a correlation coefficient ($r = 0.9979$) and molar absorptivity $\epsilon = 3.7 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ and for palladium the range was (0.01-0.7) ppm with a correlation coefficient ($r = 0.9994$) and molar absorptivity $\epsilon = 0.4 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

The stoichiometry of the soluble formed complexes were investigated by both the continuous variation and mole ratio methods, the ratio (M:L) was (3:1) for both copper and palladium complexes and was (1:1) for silver complex.

The degree of dissociation (α) and the stability constant (K_{sta}) of the complexes were calculated. They were equal to ($\alpha = 0.16$, $K_{\text{sta}} = 0.1 \times 10^9 \text{ L}^3 \cdot \text{mol}^{-3}$) for copper complex and ($\alpha = 0.21$, $K_{\text{sta}} = 1.8 \times 10^9 \text{ L. mol}^{-1}$) for silver complex and ($\alpha = 0.18$, $K_{\text{sta}} = 3.0 \times 10^9 \text{ L}^3 \cdot \text{mol}^{-3}$) for palladium complex, this refers to that these complexes have a high stability.

Precision and accuracy of the analytical procedure showed for (0.20) ppm of Cu(II), Ag(I) and Pd (II) that R.S.D% was equal to (0.79, 1.2, 0.83)% and

($E_{rel.}$, R_e)% were found to be (2, 10.2)%, (-1.2, 98.8)%, (2.4, 102.4)% for these ions, with D.L equal to (0.006, 0.009, 0.006) ppm for Cu(II), Ag(I) and Pd(II), respectively.

The interferences of Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} ions, as well as the studied ions were described, and they masked with suitable masking agents.

The physical properties of the complexes precipitates were achieved through establishment of melting point, solubility, molar conductivity as well as measurement of infrared spectra, with the suggested structural formula of the formed complexes.

Finally, application of analytical procedure was performed for the determination of copper in the serum of human blood and in samples of water of Shatt Al-Hilla and the result obtained were compared with flameless atomic absorption method.

فهرست المحتويات

الصفحة	الموضوع	الرقم
ز-ح	الخلاصة	
١	الفصل الاول: المقدمة	-١
٣٣ -١	مقدمة عامة	١ -١
٢	أصبغ الأزو	٢ -١
٦	طرائق تحضير كواشف الأزو	٣ -١
٧	استخدامات كواشف الأزو	٤ -١
١١	مركبات الاميدازول ازو	٥ -١
١٤	العوامل المؤثرة في تناسق كواشف الأزو	٦ -١
١٥	كيمياء النحاس	٧ -١
١٥	وجوده واستعمالاته	١ -٧ -١
١٦	سمية النحاس	٢ -٧ -١
١٦	بعض الطرق المستخدمة لتقدير النحاس	٣ -٧ -١
٢١	كيمياء الفضة	٨ -١
٢١	وجودها واستعمالاتها	١ -٨ -١
٢٢	سمية الفضة	٢ -٨ -١
٢٢	بعض الطرق المستخدمة في تقدير الفضة	٣ -٨ -١
٢٧	كيمياء البلاديوم	٩ -١

٢٧	وجوده واستعمالاته	١-٩-١
٢٨	سمية البلاديوم	٢-٩-١
٢٨	بعض الطرق المستخدمة في تقدير البلاديوم	٣-٩-١
٣٢	حساب ثابت استقرارية المعقدات	١٠-١
٣٣	الهدف من البحث	١١-١
٥٢-٣٤	الفصل الثاني: الجزء العملي	-٢
٣٤	الأجهزة المستعملة	١-٢
٣٥	المواد الكيمياءوية	٢-٢
٣٧	تحضير المركب العضوي ٥,٤ - ثنائي فنيل اميدازول	٣-٢
الصفحة	الموضوع	الرقم
٣٧	تحضير الكاشف ٢-(٣- بروموفنيل آزو)-٥,٤-ثنائي فنيل اميدازول	٤-٢
٣٨	تحضير المحاليل القياسية	٥-٢
٤٢	دراسة طيفية للكاشف	٦-٢
٤٢	الاختبارات الأولية لتفاعل الكاشف مع عدد من الايونات الفلزية المختلفة	٧-٢
٤٢	دراسة طيفية للكاشف مع ايونات النحاس(II) والفضة(I)	٨-٢
٤٣	والبلاديوم(II)	
٤٣	تحديد الظروف الفضلى	٩-٢
٤٣	حجم الكاشف المضاف	١-٩-٢

٤٣	استقرارية المعقدات المتكونة مع الزمن	٢-٩-٢
٤٣	تأثير درجة الحرارة	٣-٩-٢
٤٤	تأثير الدالة الحامضية	٤-٩-٢
٤٤	بناء منحنيات المعايرة	١٠-٢
٤٤	منحني المعايرة لمعقد النحاس	١-١٠-٢
٤٥	منحني المعايرة لمعقد الفضة	٢-١٠-٢
٤٥	منحني المعايرة لمعقد البلاديوم	٣-١٠-٢
٤٥	دراسة طبيعة المعقدات الذائبة	١١-٢
٤٥	طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب)	١-١١-٢
٤٦	طريقة النسب المولية	٢-١١-٢
٤٦	تعيين شحنة المعقد	١٢-٢
٤٧	الدقة	١٣-٢
٤٧	الضبط	١٤-٢
٤٧	الحجب	١٥-٢
٤٧	حجب الايونات التي يمكن ان تتداخل مع ايون النحاس (II)	١-١٥-٢
٤٨	حجب الايونات التي يمكن ان تتداخل مع ايون الفضة (I)	٢-١٥-٢
٤٩	حجب الايونات التي يمكن ان تتداخل مع ايون البلاديوم (II)	٣-١٥-٢
٤٩	دراسة تأثير تغيير حجم مزيج عوامل الحجب على امتصاصية المعقد	٤-١٥-٢

الرقم	الموضوع	الصفحة
١٦-٢	ترسيب المعقدات	٥٠
١-١٦-٢	ترسيب معقد النحاس	٥٠
٢-١٦-٢	ترسيب معقد الفضة	٥٠
٣-١٦-٢	ترسيب معقد البلاديوم	٥٠
١٧-٢	دراسة ذوبانية الرواسب	٥٠
١٨-٢	قياس التوصيلية المولارية لرواسب المعقدات	٥١
١٩-٢	اطياف الـ FT-IR لرواسب المعقدات والكاشف	٥١
٢٠-٢	التطبيقات	٥١
١-٢٠-٢	تقدير النحاس في مصل الدم	٥١
٢-٢٠-٢	تقدير النحاس في ماء شط الحلة	٥٢
-٣	الفصل الثالث	١٠٠-٥٣
١-٣	تحضير الكاشف ٢-(٣-بروموفينيل ازو)-٥,٤-ثنائي فنيل اميدازول	٥٣
١-١-٣	تحضير المركب الأولي ٤,٥-ثنائي فنيل اميدازول	٥٣
٢-١-٣	تحضير الكاشف ٢-(٣-بروموفينيل ازو)-٥,٤-ثنائي فنيل اميدازول	٥٥
٢-٣	طيف امتصاص الكاشف وتأثير الدالة الحامضية على محاليله	٥٦
٣-٣	الاختبارات الأولية لتفاعل الكاشف (٣-BrPAI) مع عدد من الايونات الفلزية	٥٧
٤-٣	معقد النحاس (II)	٥٩

٥٩	طيف الامتصاص	١-٤-٣
٦٠	تحديد الظروف الفضلى للمعقد	٢-٤-٣
٦٣	منحني المعايرة	٣-٤-٣
٦٤	طبيعة المعقد	٤-٤-٣
٦٥	حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقد	٥-٤-٣
٦٥	تعيين شحنة المعقد	٦-٤-٣
٦٦	الدقة والضبط	٧-٤-٣
٦٧	الحجب	٨-٤-٣
٧٠	معقد الفضة	٥-٣
الصفحة	الموضوع	الرقم
٧٠	طيف الامتصاص	١-٥-٣
٧٠	تحديد الظروف الفضلى للمعقد	٢-٥-٣
٧٢	منحني المعايرة	٣-٥-٣
٧٣	طبيعة المعقد	٤-٥-٣
٧٤	حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقد	٥-٥-٣
٧٤	تعيين شحنة المعقد	٦-٥-٣
٧٥	الدقة والضبط	٧-٥-٣
٧٦	الحجب	٨-٥-٣
٧٩	معقد البلاديوم	٦-٣

٧٩	طيف الامتصاص	١-٦-٣
٧٩	تحديد الظروف الفضلى للمعد	٢-٦-٣
٨١	منحني المعايرة	٣-٦-٣
٨٢	طبيعة المعد	٤-٦-٣
٨٣	حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار	٥-٦-٣
٨٣	تعيين شحنة المعد	٦-٦-٣
٨٤	الدقة والضبط	٧-٦-٣
٨٥	الحجب	٨-٦-٣
٨٨	تفسير استقرارية المعقدات المتكونة	٧-٣
٨٩	الرواسب	٨-٣
٨٩	اطياف الاشعة تحت الحمراء للكاشف والمعدت المحضرة	١-٨-٣
٩٥	ذوبانية رواسب المعقدات	٢-٨-٣
٩٧	التوصيلية المولارية	٣-٨-٣
٩٨	اقتراح الصيغ التركيبية للمعدت المتكونة	٩-٣
٩٩	التطبيقات	١٠-٣
١٠٠	الاستنتاجات والأعمال المستقبلية	١١-٣
١٠١	المصادر	
A	الخلاصة باللغة الانكليزية	

فهرست الجداول

الرقم	عنوان الجدول	الصفحة
١-١	بعض الكواشف العضوية المستخدمة في تقدير النحاس طيفياً	٢٠
٢-١	بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي للفضة	٢٦
٣-١	بعض الكواشف العضوية المستخدمة في تقدير البلاديوم طيفياً	٣١
١-٣	نتائج الفحوصات الأولية لتفاعل الكاشف (٣-BrPAI) مع عدد من الايونات الموجبة	٥٨
٢-٣	حجم الكاشف الأفضل لإكمال التفاعل لمعقد النحاس والفضة والبلاديوم	٦٠
٣-٣	قيم امتصاصية معقد النحاس قبل وبعد إمراره على المبادل الايوني (الموجب والسالب)	٦٥
٤-٣	الايونات التي تتداخل مع ايون النحاس	٦٧
٥-٣	تأثير عوامل الحجب على معقد النحاس	٦٨
٦-٣	تأثير محلول مكونات التعقيد على امتصاصية معقد النحاس	٦٩
٧-٣	أفضل حجم من محلول مكونات التعقيد	٦٩
٨-٣	قيم امتصاصية معقد الفضة قبل وبعد إمراره على المبادل الأيوني (والموجب والسالب)	٧٤
٩-٣	الايونات التي تتداخل مع ايون الفضة	٧٦
١٠-٣	تأثير عوامل الحجب على معقد الفضة	٧٧
١١-٣	تأثير محلول مكونات التعقيد على امتصاصية معقد الفضة	٧٨
١٢-٣	أفضل حجم من محلول مكونات التعقيد	٧٨
١٣-٣	قيم امتصاصية معقد البلاديوم قبل وبعد إمراره على المبادل الأيوني (الموجب والسالب)	٨٣
١٤-٣	الايونات التي تتداخل مع ايون البلاديوم	٨٥
١٥-٣	تأثير عوامل الحجب على معقد البلاديوم	٨٦

٨٧	تأثير محلول مكونات التعقيد على امتصاصية معقد البلاديوم	١٦-٣
٨٧	أفضل حجم من محلول مكونات التعقيد	١٧-٣
٨٨	بعض القيم التحليلية للمعقدات الثلاثة مع الكاشف (٣-BrPAI)	١٨-٣
٩٦	بعض الصفات الفيزيائية للكاشف ورواسب المعقدات المتكونة	١٩-٣
٩٧	التوصيلية المولارية لرواسب المعقدات في مذبيبي الأسيتون والكحول الايثيلي	٢٠-٣

فهرست الأشكال

الرقم	الموضوع	الصفحة
١-٣	طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للكاشف في الكحول الايثيلي	٥٦
٢-٣	اطياف الامتصاص لكل من معقد النحاس ومحلولي الكاشف والايون الفلزي	٦٠
٣-٣	ثبوتية المعقدات المتكونة مع الزمن	٦١
٤-٣	ثبوتية معقد النحاس والفضة والبلاديوم مع درجة الحرارة	٦١
٥-٣	تأثير الدالة الحامضية على امتصاصية معقد النحاس	٦٢
٦-٣	منحني المعايرة للنحاس	٦٣
٧-٣	طريقة التغيرات المستمرة لمعقد النحاس عند $\text{PH} = ٧$	٦٤
٨-٣	طريقة النسب المولية لمعقد النحاس عند $\text{PH} = ٧$	٦٤
٩-٣	طيف امتصاص معقد الفضة مع الكاشف ٣-BrPHI	٧٠
١٠-٣	تأثير الدالة الحامضية على امتصاصية معقد (الفضة مع الكاشف ٣-BrPHI)	٧٢
١١-٣	منحني المعايرة للفضة	٧٢

٧٣	طريقة التغيرات المستمرة لمعقد الفضة عند $\text{PH} = ٥.٥$	١٢-٣
٧٣	طريقة النسب المولية لمعقد الفضة عند $\text{PH} = ٥.٥$	١٣-٣
٧٩	طيف الامتصاص لمعقد البلاديوم مع الكاشف ٣-BrPAI	١٤-٣
٨١	تأثير الدالة الحامضية على امتصاصية معقد البلاديوم	١٥-٣
٨١	منحني المعايرة للبلاديوم	١٦-٣
٨٢	طريقة التغيرات المستمرة لمعقد البلاديوم عند $\text{PH} = ٦$	١٧-٣
٨٢	طريقة النسب المولية لمعقد البلاديوم عند $\text{PH} = ٦$	١٨-٣
٩١	طيف الاشعة تحت الحمراء للكاشف (٣-BrPAI) في صلب بروميد البوتاسيوم	١٩-٣
٩٢	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس في صلب بروميد البوتاسيوم	٢٠-٣
٩٣	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الفضة في صلب بروميد البوتاسيوم	٢١-٣
٩٤	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد البلاديوم في صلب بروميد البوتاسيوم	٢٢-٣

الخلاصة

تضمن البحث تحضير الكاشف العضوي ٢- (٣- برومو فنيل ازو) -٤, ٥- ثنائي فنيل اميدازول (٣-BrPAI) وقد تم تشخيص الكاشف المحضر باستخدام تقنيتي الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية والمرئية .

أجريت دراسة أولية لتفاعل الكاشف (٣-BrPAI) مع ٣٠ ايون فلزي مع استحداث طريقة طيفية لتقدير كل من النحاس (II) , الفضة (I) والبلاديوم (II) باستخدام هذا الكاشف , إذ كان الطول الموجي للامتصاص الأعظم للمعقدات الثلاثة هو (٥٠٦) و (٥٠٢) و (٥٢٠) نانوميتر لكل من النحاس والفضة والبلاديوم على التوالي, فضلاً عن تحديد الظروف الفضلى لتقدير هذه الايونات بهذا الكاشف مثل حجم محلول الكاشف , والفترة الزمنية , و درجة الحرارة وتأثير الدالة الحامضية .

حدد منحنى المعايرة لمعقدات هذه الايونات مع الكاشف فكان مدى التراكيز التي تطوع قانون بير بالنسبة للنحاس (II) يقع ضمن المدى (٠.٧-٠.٠١) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط $r = 0.9987$ وقيمة معامل الامتصاص المولاري ϵ تساوي 3.2×10^4 لتر. مول^{-١} . سم^{-١} , وللفضة (I) يقع ضمن المدى (١-٠.٠١) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط $r = 0.9979$ وقيمة معامل الامتصاص المولاري ϵ تساوي 3.7×10^4 لتر. مول^{-١} . سم^{-١} , أما بالنسبة للبلاديوم (II) فكان منحنى المعايرة يقع ضمن المدى (٠.٧-٠.٠١) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط $r = 0.9994$ وقيمة معامل الامتصاص المولاري ϵ تساوي 5.4×10^4 لتر. مول^{-١} . سم^{-١} .

درست طبيعة المعقدات الذائبة المتكونة من خلال إيجاد نسبة الايون الفلزي إلى الكاشف (L:M) باستعمال طريقتي التغيرات المستمرة والنسب المولية فكانت تساوي (٢:١) بالنسبة لمعقد النحاس والبلاديوم ونسبة (١:١) لمعقد الفضة .

تم حساب درجة التفكك (α) وثابت الاستقرارية (K_{sta}) للمعقدات المتكونة فكانت قيمتها بالنسبة لمعقد النحاس ($\alpha = 0.16$ و $K_{sta} = 0.1 \times 10^9$ لتر^٢. مول^{-٢}) ولمعقد الفضة ($\alpha = 0.21$ و $K_{sta} = 0.18 \times 10^9$ لتر. مول^{-٢}) ولمعقد البلاديوم ($\alpha = 0.18$ و $K_{sta} = 3.5 \times 10^9$ لتر^٢. مول^{-٢}) .

حدد ضبط الطريقة التحليلية المتبعة ودقتها باستعمال محاليل قياسية من هذه الايونات مع تركيز قياسي للكاشف فكانت بالنسبة إلى تركيز (٠.٢٥) جزء بالمليون نحاس (%R.S.D = ٠.٧٩%) و

($E_{rel.} = 2\%$) و ($R_e = 10.2\%$) و ($D.L = 0.006$ جزء بالمليون) وتركيز (0.25) جزء بالمليون فضة (I) كانت ($R.S.D = 1.2\%$) و ($E_{rel.} = 1.2\%$) و ($R_e = 98.8\%$) و ($D.L = 0.009$ جزء بالمليون) وتركيز (0.25) جزء بالمليون بلاديوم (II) فكانت ($R.S.D = 0.83\%$) و ($E_{rel.} = 2.4\%$) و ($R_e = 102.4\%$) و ($D.L = 0.006$ جزء بالمليون).

كما عينت التداخلات المحتملة لايونات Cd^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} زيادة على الايونات قيد الدراسة والتي يمكن أن تتداخل مع بعضها البعض , 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 دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء لها ومقارنتها مع طيف الكاشف مع اقتراح الصيغة التركيبية للمعقدات المتكونة .

وأخيرا تم إجراء تطبيق للطريقة التحليلية المتبعة وذلك بتقدير ايون النحاس في عينات مصلى دم الإنسان وماء شط الحلة وقورنت النتائج مع نتائج مطيافية الامتصاص الذري عديم اللهب .

الفصل الأول

المقدمة Introduction

١-١ مقدمة عامة (٤-١)

الكواشف العضوية (Organic Reagents) هي مركبات كيميائية تستخدم في التقدير النوعي والكمي لعنصر أو مجموعة من عناصر الجدول الدوري مكونة معقدات ملونة من خلال ارتباط العنصر بالمجاميع الفعالة للكاشف العضوي.

تمتاز الكواشف العضوية باستقراريتها العالية من خلال تكوينها معقدات مخليبية (Complex Chelating) مع الايونات الفلزية عن طريق تكوين أوامر تساهمية أو تناسقية أو كلاهما. ويصنف الكاشف العضوي حسب عدد مواقع الارتباط التي يحتويها الى عدة اصناف , فإذا امتلك الكاشف ذره واحدة مانحة للالكترونات سمي بالكاشف أحادي السن (Unidentate) وإذا احتوى عدة ذرات مانحة سمي بمتعدد السن (Polydentate) والتي تكون اما ثنائية أو ثلاثية أو رباعية.... الخ اعتمادا على عدد الذرات المانحة ونتيجةً لذلك فان هذه الكواشف يمكن ان تكون حلقات رباعية او خماسية او سداسية داخلية عند تفاعلها مع الايون الفلزي حيث تكون الحلقة السداسية اكثرها استقراراً.

ازداد الاهتمام باستخدام الكواشف العضوية في تقدير الكميات المايكرو غرامية و النزره من الايونات الفلزية واللافلزية بالمقارنة مع استخدام الكواشف اللاعضوية وذلك لامتلاكها عدداً من الخصائص مثل الانتقائية العالية لبعض الايونات دون غيرها, وامتلاكها أوزاناً جزيئية عالية, واستقلاليتها عن الترسيب المصاحب, وقابلية ذوبانها العالية في المذيبات العضوية، إضافة إلى أنها تعطي محاليل أو رواسب ملونة يمكن استخدامها في التقدير الطيفي spectrophotometric determination أو اللوني colorimetric determination لتقدير مجموعة من الايونات الفلزية. إذ تعد الكواشف العضوية الحاوية على مجموعة الأزو من احد أصناف هذه الكواشف المهمة والتي تستخدم في التقدير الطيفي لعدد كبير من الايونات الفلزية وذلك لتكوينها معقدات ملونة مميزه وواضحة وذات استقرارية عالية بحيث يمكن دراستها بسهولة .

٢-١ أصباغ الأزو Azodyes

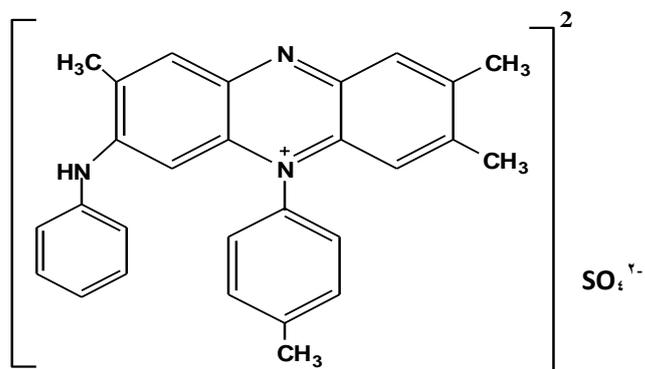
تعد أصباغ الأزو واحداً من أهم أنواع الأصباغ^(٥) المعروفة والتي تشتمل على عدة أنواع وهي:

القاعدية (Basic)، والمباشرة (Direct)، والأحواض (Vat)، والفعالة (Reactive)، والكبريتية (Sulphuric)، و المثبتة (Mordant)، والحامضية (Acidic)، والمنتشرة (Dispersion)، والتأكسدية (Oxidative) إضافة إلى الأصباغ المعدنية والصبغات (Mineral and Pigments)^(٦).

تشكل مركبات الأزو نسبة تتراوح من (٦٠-٨٠%) من مجمل الأصباغ ومما يميزها هو امتلاكها لمجموعة ازو (-N=N-) والتي تربط بين ذرتي كاربون ذات تهجين (SP)، وقد تمتلك هذه الأصباغ أكثر من مجموعة أزو، كائنين وتسمى (Diazo)، او ثلاثة (Triazo) أو أكثر^(٧).

تمتاز أصباغ الأزو بامتلاكها ألواناً براقاً وذات شدة عالية^(٩،٨) حيث تتدرج ألوانها من الأصفر إلى الأزرق اعتماداً على طول نظام π المتعاقب فكلما ازداد التعاقب في الجزيئة ازداد امتصاصها لأطوال موجية مرئية أطول فتتدرج ألوانها من الأبيض ← الأصفر ← البرتقالي ← الأحمر ← الأخضر ← الأزرق.

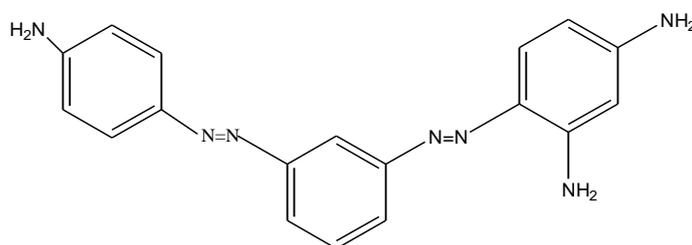
حُضرت أول صبغة من قبل العالم Perkin^(١١،١٠) وهي الموفين Mauvine عام (١٨٥٦) عندما كان يحاول تحضير الكوينين quinine عن طريق اكسدة الانيلين، إذ لاحظ تكون راسب اسود فصل منه مركباً بنفسجياً^(١٢) تم استعماله في صبغ الاقمشة الصوفية والحريرية.



Perkin's Mauvine

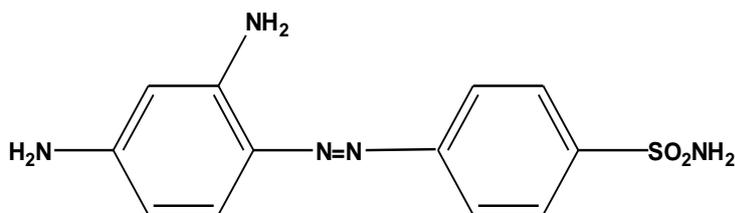
اكتشف أول نوع من أصباغ الأزو عام (١٨٦٢) عندما استطاع Martius من تحضير صبغة

(١٣) Bismarck Brown



Bismarck Brown

ازدادت أهمية أصباغ الأزو ومعقداتها (١٤-١٨) مؤخراً من حيث استخداماتها الواسعة الانتشار وتطبيقاتها اللاعضوية والصناعية ، فضلاً عن تطبيقاتها التحليلية خاصة في التقديرات الطيفية ، إضافة الى استخداماتها المتعددة في مجال الطب حيث تم استخدام مركبات الأزو الحاوية على مجموعة sulfonamide group -٤ كمضادات للبكتريا اذ يعد المركب Prontosil اول صبغة أزو تستخدم كمضاد للبكتريا (١٩)



Prontosil

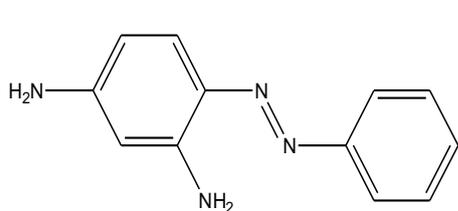
يمكن تصنيف أصباغ الأزو إما حسب عدد مجاميع الأزو الموجودة في المركب^(٢٠) ، كأن تكون أحادية الأزو monoazo ، أو ثنائية الأزو diazo أو ثلاثية الأزو triazo أو أكثر ، أو قد تصنف حسب طبيعة المجاميع الاوكسوكروموية Auxochromic groups الموجودة فيها^(٢١) الى اصباغ حامضية وهي تلك الحاوية على مجاميع حامضية مثل OH - , SO₃H - , COOH - ، واصباغ قاعدية حاوية على مجاميع قاعدية مثل dialkylamino , alkylamino , amino ، وفي حالة احتواء الصبغة على كلا النوعين من المجاميع فيعتمد تصنيفها على عدد وقوة هذه المجاميع .

كما يمكن تصنيف مركبات الأزو الاروماتية الى صنفين بالاعتماد على الحلقات المرتبطة بطرفي مجموعة الأزو الجسرية^(٢٢, ٥) .

١- مركبات الأزو متجانسة الحلقة .

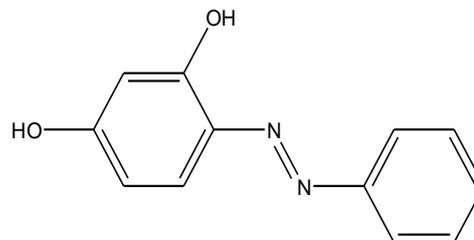
Homocyclic azo compounds

في هذا النوع ترتبط مجموعة الأزو الجسرية بين حلقتين متجانستين غير حاوية على ذرات هجينة مثل (S,N,O) حيث يعتبر هذا الصنف اقل أهمية وانتشاراً من أصباغ الأزو غير متجانسة الحلقة كما في الأمثلة الآتية :



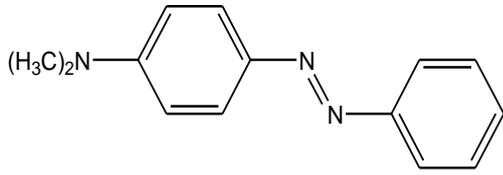
(2,4-diamino phenylazo benzene)

chrysoidine

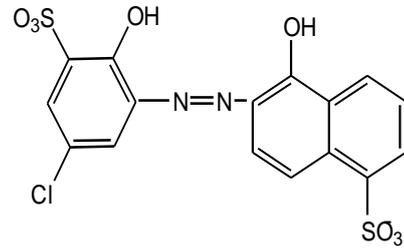


4-(2-benzeneazo) resorcinol

(BAR)



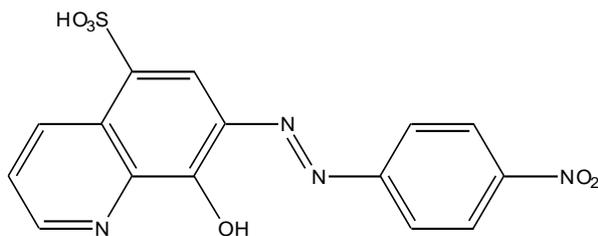
4-dimethyl aminophenyl azobenzene

6'-sulfo-2'-naphthol-3-sulfo-5-chloro azo phenol
(Mordant Blue)

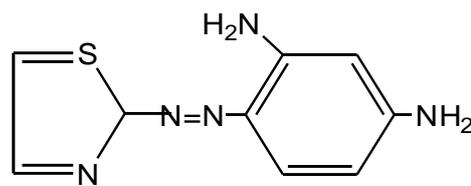
٢- مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة

Heterocyclic azo compounds

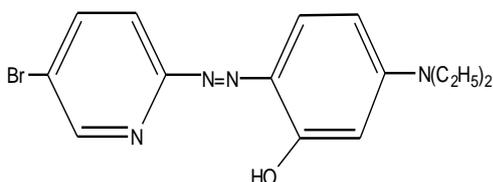
يشمل هذا الصنف المركبات التي ترتبط فيها مجموعة الأزو الجسرية بين حلقتين اروماتيتين إحداهما غير متجانسة حاوية على ذرات هجينة مثل (S,N,O) مثل الثيازول , الاميدازول , والبيريدين والحلقة الثانية قد تكون متجانسة أو غير متجانسة , كما مبين في الصيغ التالية :-



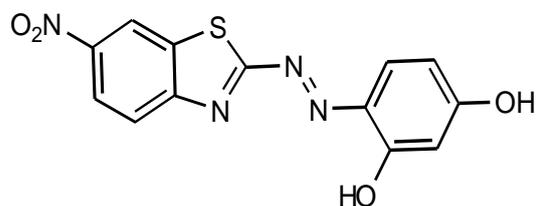
7-(4-Nitro phenyl azo)-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid



4-(2-thiazolyl azo)-1,3-diaminobenzene)



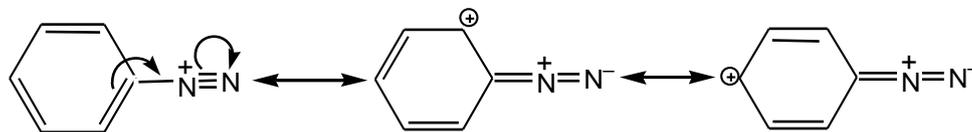
2-(5-Bromo-2-pyridyl azo)-5-(diethylamino)phenol



4-(6-Nitro-2'-benzothiazolyl azo) resorcinol

يعد هذا الصنف من مركبات الأزو (٢٣،١٩) أكثر أهمية من الصنف السابق لإمكانه تكوين حلقات مذبذبة (chelating rings) مستقرة عند تفاعله مع الايونات الفلزية ، وذلك لوجود ذرة النيتروجين الهجينة في الحلقة غير المتجانسة والتي تشكل احد مواقع تناسق الكاشف مع الايون الفلزي ، حيث يميل هذا الصنف من الكواشف لإشغال موقعين للتناسق بدلاً من موقع تناسق واحد ، وأكثر المعقدات المتكونة استقرارية تلك التي تكون حلقات مذبذبة خماسية أو سداسية ، كما وتعد أصباغ الأزو غير متجانسة الحلقة أكثر استخداماً ككواشف عضوية في التقدير الطيفي وأيضاً كدلائل في تقدير الفلزات إضافة إلى استخدامها في تلوين زيوت الكازولين ووقود الديزل (٢٦-٢٤) .

ويمكن ان تُعزى استقرارية ايون الدايزونيوم الاروماتي الموجب الى انتشار الشحنة الموجبة بواسطة نظام باي-الكترن (π -electron) (٣٢) والمبين فيما يلي :-

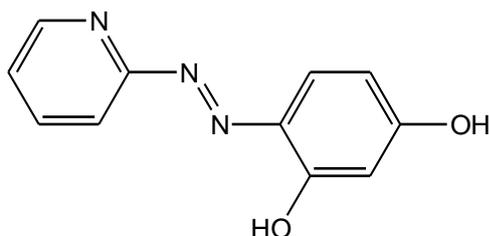


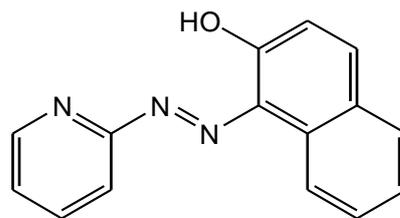
٤-١ استخدامات كواشف الآزو :-

زاد الاهتمام في الآونة الأخيرة بكواشف الآزو العضوية (٣٣-٣٥) نظراً لما تتسم به من ثباتٍ عالٍ وسرعة في تفاعلها مع الايونات الفلزية فضلاً عن حساسيتها وانتقائيتها العاليتين فقد تعددت استعمالاتها لتشمل كافة حقول الكيمياء ، ففي مجال الكيمياء التحليلية أمكن استخدامها في التحليل الطيفية نتيجة لتكوينها معقدات ذات ألوان غامقة ومستقرة وكدلائل في تسحيحات حامض – قاعدة وكمواد مستخلصة.

فمثلاً تعتبر كواشف البيريديل آزو pyridyl azo (وهي حلقة سداسية حاوية على ذرة نتروجين هجينة) وكواشف الثيازوليل آزو thiazolyl azo (وهي حلقة خماسية تحتوي على ذرة كبريت و نتروجين هجينين) ذات أهمية كبيرة في التقدير الطيفي للايونات الفلزية وذلك لحساسيتها العالية حيث يصل معامل الامتصاص المولاري لمعقداتها إلى $10^4 - 10^5$ لتر. مول⁻¹. سم⁻¹ كما إنها تتفاعل مع الايونات الفلزية عند حالات أكسدة مختلفة وضمن مدى واسع من الدالة الحامضية (٣٦) .

إذ يعد الكاشف _____ ان (PAR) (٢-pyridylazo) resorcinol (٢-٤) و (PAN) (٢-naphthol)-٢-(٢-pyridylazo) من أشهر أصناف كواشف البريد يل آزو المستخدمة في التقدير الطيفي ، ففي دراسة حديثة أجريت من قبل AKhond (٣٧) تم استخدام المركب (PAN) كحامل لايونات النحاس عبر غشاء سائل ، وامتازت هذه الطريقة بانتقائية عالية.





1-(2- Pyridyl azo)-2-naphthol

(PAN)

أما المركب PAR فقد استخدم كدليل في تقدير ايون النحاس (II) ^(٣٨) وذلك بتسحيحه مع المركب (EDTA) ، الطريقة طورت من خلال ازدواجها بتقنية الحقن الجرياني عن طريق تكوينها معقد ملون يمتص عند الطول الموجي (٥١٠) نانوميتر.

كذلك تم استخدام المركب

الفلورايد ^(٣٩) في مياه الشرب باستخدام طريقة كروماتوغرافيا السائل ذو الطور العكوس وعلى هياتين هما Zr-F-(٥-Br-PADAP) و Hf-F-(٥-Br-PADAP) حيث كان حد الكشف يساوي ٨×10^{-٤} جزء بالمليون و ٧×10^{-٤} جزء بالمليون على التوالي ، الطريقة طبقت أيضا في تقدير الفلورايد في اللعاب وفي مضادات السرطان خاصة تلك المستعملة في سرطان الغدة البروستاتية .

كذلك تم تقدير النيكل بالطرق الطيفية ^(٤٠) باستخدام الكاشف ١-(٢-pyridylazo)-٢-naphthol-٦-sulphonicacid عند طول موجي (٧٥٠) نانوميتر وبمدى تركيز (١-٠.١) جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري قدره ٦.٥×10^٤ لتر.مول^{-١}.سم^{-١} .

وفيما يخص استخدامات أصباغ الثيازوليل ازو فهي واسعة الانتشار وذلك لسهولة تحضيرها وامتلاك معقداتها استقرارية عالية ^(٤١) ، حيث يعرّف المركب (٢-thiazolylazo)-resorcinol (TAR) من أكثر مركبات الثيازوليل ازو استخداماً وانتشاراً ، فقد استخدم في تقدير ايون الخارصين في نماذج للمياه عند الطول الموجي (٣٥٠) نانوميتر وبمدى من التراكيز يتراوح بين (١-٠.٠١) جزء بالمليون ^(٤٢) .

كذلك استخدم نفس الكاشف من قبل Carvalho وجماعته^(٤٣) في التقدير الطيفي للكروم (III) في سبيكة عند الطول الموجي ٥٤٥ نانوميتر وبمعامل امتصاص مولاري مقداره $١٠^٤ \times ٢.٧$ لتر. مول^{-١}. سم^{-١} وبمدى من التراكيز يتراوح بين (٣-٠.٠٥) جزء بالمليون.

كما قام Ghali^(٤٤) بتحضير الكاشف

(6-nitro-2-benzothiazolylazo)-resorcinol-٤ واستخدامه في تقدير عنصري الكروم السداسي والمولبدنيوم عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم ٤٦٠، ٣٨٤ نانوميتر على التوالي، عند مدى من التراكيز (٢٥-٠.٥) جزء بالمليون وقيمة معامل الامتصاص المولاري ٣٤٢٣ لتر. مول^{-١}. سم^{-١} لمعد الكروم، وضمن مدى تراكيز (٤٠-٠.٤) جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري ٢٣٦٢.٥ لتر. مول^{-١}. سم^{-١} لمعد المولبدنيوم.

كذلك استخدم الكاشف أعلاه من قبل Kahlool^(٤٥) في التقدير الطيفي لأيونات الخارصين والكادميوم والزنابق عند الأطوال الموجية للامتصاص الأعظم (٤٦٢.٥، ٤٤٨.٥، ٥٦٠) نانوميتر على التوالي وضمن مدى من التراكيز (٣-٠.٢) جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري (٥٨٤٦.٧٤) لتر. مول^{-١}. سم^{-١} بالنسبة للخارصين وبمدى تراكيز (٤-٠.٤) جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري (٤٦٥٣.٣٦) لتر. مول^{-١}. سم^{-١} للكادميوم، أما مدى تراكيز ايون الزنابق فتراوح (٣-٠.٢) جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري قدره (٨٩٤٤.٥) لتر. مول^{-١}. سم^{-١}.

كما استطاع Jreou^(٤٦) من تحضير الكاشف

(6-nitro-2-benzothiazolylazo)-resorcinol-٤ واستخدامه في التقدير الطيفي لأيونات الكروم والمولبدنيوم والتكستن السداسية عند الأطوال الموجية للامتصاص الأعظم (٥١٧، ٣٧٦، ٥٢٤) نانوميتر على التوالي، حيث كان مدى التراكيز التي تطاوع قانون بيير لأيون الكروم يقع ضمن (٠.٣-١٢) جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري (٢٨٦٠) لتر. مول^{-١}. سم^{-١}، وبالنسبة لأيون المولبدنيوم فيقع ضمن مدى من التراكيز (٨-٠.٢) جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري (٤١٥١.٥) لتر. مول^{-١}. سم^{-١}، وفيما يخص ايون التكستن فان مدى التراكيز تراوح (١٥-٠.٣) جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري قدره ٣٠٦١.٨ لتر. مول^{-١}. سم^{-١}.

كذلك تم استخدام الكاشف (2-benzothiazolylazo)-salicylic acid-٤ في تقدير النيكل^(٤٧) عند طول موجي ٥٢٥ نانوميتر وبمدى تراكيز مابين (٧.٠٨-٠.٥٩) وبمعامل امتصاص مولاري يساوي $١٠^٤ \times ٠.٦$ لتر. مول^{-١}. سم^{-١}.

كما قام كل من (Zhang و Zezhon) ^(٤٨) باستخدام الكاشف ف
 ٢-(٦-bromo-٢-benzothiazolylazo)diethyl aminophenol في تقدير كميات ضئيلة من
 الزركونيوم في سبيكة الألمنيوم عند الطول الموجي ٣٥٠ نانوميتر وبمعامل امتصاص مولاري مقداره
 $١٠^{\circ} \times ٤.٤$ لتر.مول^{-١}.سم^{-١} وبمدى تراكيز يتراوح (١.٥-٠.٢٥) جزء بالمليون.

كذلك استطاع Kassam ^(٤٩) من تحضير الكاشف ف
 ٢-(٦-Bromo-٢-benzothiazolylazo)-٤-chloro phenol واستخدامه في التقدير الطيفي
 لعنصري النيكل والنحاس عند الطول الموجي (٦٤٢.٨) و(٦٣٦) نانوميتر على التوالي ضمن مدى
 تراكيز (٠.٥-٠.٠٢) و(١.٢-٠.٠٥) جزء بالمليون للنيكل والنحاس على التوالي .

كما استعملت الكواشف الحاوية على حلقة الاميدازول في التقدير الطيفي للعديد من الايونات
 الفلزية ، فقد استعمل الكاشف ١-(٢-benzoimidazolylazo)-٢-hydroxy-٣-naphthoic acid
 في التقدير الطيفي للنحاس ^(٥٠) عند الطول الموجي ٦٠٥ نانوميتر وبمدى pH تراوح بين (١٢-٢.٦)
 وبمطاوعة لقانون بيرى بمدى يتراوح ما بين (٣-٠.١) جزء بالمليون من النحاس . كما واستخدم نفس
 الكاشف في التقدير الطيفي للكوبلت ^(٥١) عند الطول الموجي ٦١٥ نانوميتر وضمن مدى pH (٢.٨-
 ١٠.٣) وبمدى تراكيز يتراوح (٣-٠.١) جزء بالمليون ، أما قيمة الامتصاص المولاري فكانت
 $١٠^{\circ} \times ١.٦٥$ لتر.مول^{-١}.سم^{-١} .

كما تم استخدام الكاشف ^(٥٢) ٢-(١-hydroxy-٢-naphthylazo)-٤,٥-diphenyl
 imidazole في التقدير الطيفي لايون الزئبق(II) ضمن مدى واسع من الدالة الحامضية ما بين
 (١٠-٤) وبمعامل امتصاص مولاري يساوي $١٠^{\circ} \times ١.٦$ لتر.مول^{-١}.سم^{-١} ، وقد تميز الكاشف بحساسيته
 العالية جداً في تعيين كميات مايكروغرامية من الزئبق(II) .

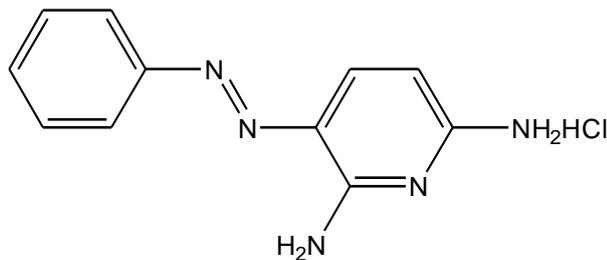
كذلك تم تقدير ايون الزئبق ^(٥٤,٥٣) (II) باستخدام الكاشف العضوي
 ٢-(٤-Quinaldineazo)-٤,٥-diphenylimidazole والكاشف ف
 ١-(٥-Methyl-٤-imidazoleazo)-٢-naphthal عند طول الموجي (٥١٥) و (٥٩٨) نانوميتر
 على التوالي وبمعامل امتصاص مولاري مقداره $١٠^{\circ} \times ٠.٣٦$ و $١٠^{\circ} \times ١.٣٨$ لتر.مول^{-١}.سم^{-١} على
 التوالي لكلا الكاشفين .

كما استخدم الكاشف قيد البحث ٢-(٣-bromo phenylazo)-٤,٥-diphenyl imidazole بعد
 تحضيره لأول مرة من قبل Saad ^(٥٥) في التقدير الطيفي لايونات Zn,Hg ,Cd في محاليلها المائية ,

كذلك استخدم الكاشف نفسه في التقدير الطيفي للكوبلت في مصل دم الإنسان^(٥٦) عند الطول الموجي ٤٤٥ نانوميتر وعند $\text{pH} = ٥$ حيث كان مدى التراكيز المقدر (٠.١-٦.٥) جزء بالمليون وقيمة معامل الامتصاص المولاري يساوي ٩٣٥٩.٤٧ لتر.مول^{-١}.سم^{-١} وبعد كشف مقداره ٠.٠٥٦ جزء بالمليون. وعلى الرغم من الانتشار الواسع لكواشف البريديل أزو والثيازول أزو مقارنة بكواشف الاميدازول أزو إلا إن الأخير اظهر كفاءة تضاهي كواشف البريديل والثيازول أزو في مجال التقدير الطيفي للأيونات الفلزية^(٥٧).

وفي مجال الكيمياء السريرية والصيدلانية^(٥٨) احتلت كواشف الآزو مكاناً بارزاً ، فعلى سبيل المثال استعمل المركب ٣-Hydroxy-٤-(٤-sulpho-١-naphthyl)azo-٢,٧-naphthal-di-sulphonic acid في تكوين المستحضرات الصيدلانية وبعض المنتجات الغذائية ، حيث يكون مستقراً تجاه العوامل المؤكسدة المختلفة وكذلك تم استخدام المركب ٤-Diacetylamino-٣-methyl-٢-methylazobenzene كعقار محفز لخلايا أنسجة الأعضاء الداخلية على النمو والالتئام ، وغالباً ما يعطى بعد العمليات الجراحية .

كما استخدم المركب ٢,٦-diamino-٣-(phenylazo)pyridinemonohydrochloride والمعروف طبيياً باسم Pyridium كدواء لأمراض الجهاز البولي حيث يعمل كمضاد للبكتريا antibacterial^(٥٩).



2,6-diamino-3-(phenylazo)pyridinemonohydrochloride
(Pyridium)

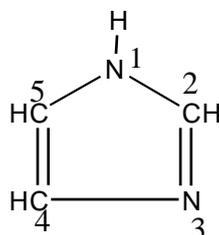
ولكون دراستنا تختص باستخدام احد مركبات الاميدازول أزو واستخدامه ككاشف عضوي في التقدير الطيفي لأيونات Pd^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} لذلك نرى من المفيد أن نعطي فكرة موجزة عن هذه المركبات :-

٥-١ مركبات الاميدازول أزو

الاميدازول عبارة عن مركب ذو حلقة خماسية غير متجانسة تحتوي على ذرتي نتروجين ، وهو مركب صلب متبلور ذائب في الماء ودرجة انصهاره ٩٠ م^{٦٠} .

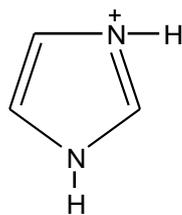
حُضر الاميدازول لأول مرة من قبل Debus^(٦١) من تفاعل الكلايوكسال مع الامونيا ، حيث عزل بذلك مركباً جديداً اسماه كلايوكسال . ويرجع اسم الاميدازول المستعمل الآن إلى Hantzsch^(٦٢) الذي صنف كأزولات كل المركبات الاروماتية ذات الحلقة الخماسية غير المتجانسة التي تحتوي على ذرة نتروجين ثالثة واحدة على الأقل .

أما الآن فيطلق المصطلح اميدازول على الحلقة الخماسية غير المتجانسة التي تحتوي على مجموعة ايمينو إضافة إلى ذرة النتروجين الثالثة ، والتركيب التالي يظهر ترقيم حلقة الاميدازول

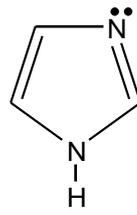


يعد الاميدازول من الكواشف المخيلية الداخلة في تركيب العديد من الأنظمة الكيميائية^(٦٣) والبيولوجية كالهستدين ، الأمر الذي جعل العديد من الباحثين يعكفون على دراسة تناسق البيبتيدات الحاوية على الهستدين مع عدد من ايونات العناصر الفلزية^(٦٤, ٦٥) ، فضلاً عن الفعالية البيولوجية التي تمتلكها مركبات الاميدازول في تثبيط نشاط بعض الإنزيمات الحيوية^(٦٦) ، كما تعتبر حلقة الاميدازول من المركبات المهمة في جسم الإنسان^(٦٧) ، حيث تتواجد في اغلب الإنزيمات الحاوية على فلزي النحاس (II) والخرصين (II) وذلك لقابليتها على تكوين اصرة فلزية قوية مثل إنزيم الفوسفيتيز .

يمتلك الاميدازول مجاميع قابلة للتأين^(٦٨) مثل N-H ، وعلى هذا الأساس يمكن للاميدازول أن يتفاعل بشكله المتعادل أو المتأين ولهذا فأن الاميدازول في المحلول يمكن أن يتواجد على هيئة حامض مقترن أو قاعدة مقترنة ، حيث تمتلك هذه الصيغ أهمية بايولوجية كبيرة في التفاعلات الإنزيمية

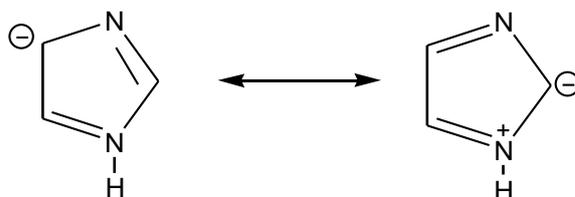


حامض قرين

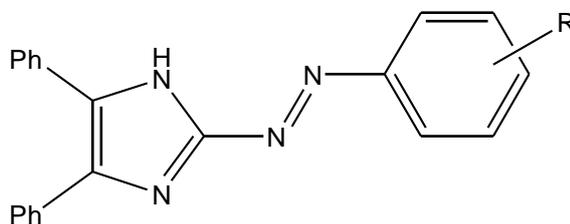


قاعدة قرينة

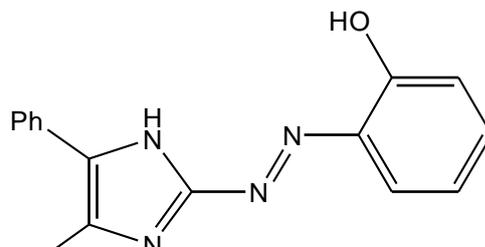
تعد المواقع (٢،٤) هي المواقع الفعالة في حلقة الاميدازول^(٦٩)، أي إن الهجوم الالكتروفيلي يحدث على هذين الموقعين، ويتم ازدواج ملح الدايزونيوم في الموقع رقم (٢) في محلول قاعدي ضعيف ليعطي أصبغاً حمراء زاهية، وقد أوضحت الدراسات الحركية بأن الايون السالب للاميدازول هو الجزء النشط في عملية الازدواج.

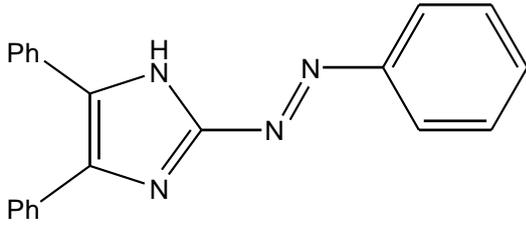


وقد أمكن تحضير العديد من المشتقات والمعوضة في الموقعين (٥،٤) بمجموعة فنيل لكواشف الاميدازول أزو، حيث يبين الشكل التالي الصيغة العامة

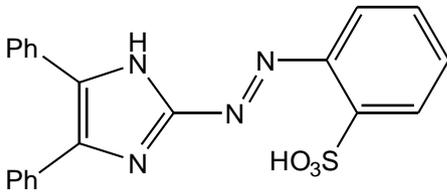


والصيغ التالية تبين بعض الكواشف المحضرة من هذا النوع^(٧٠-٧٢)

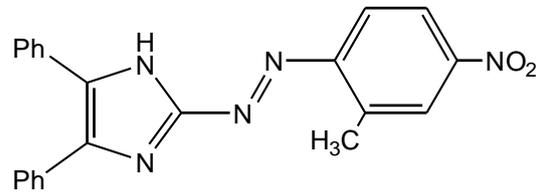




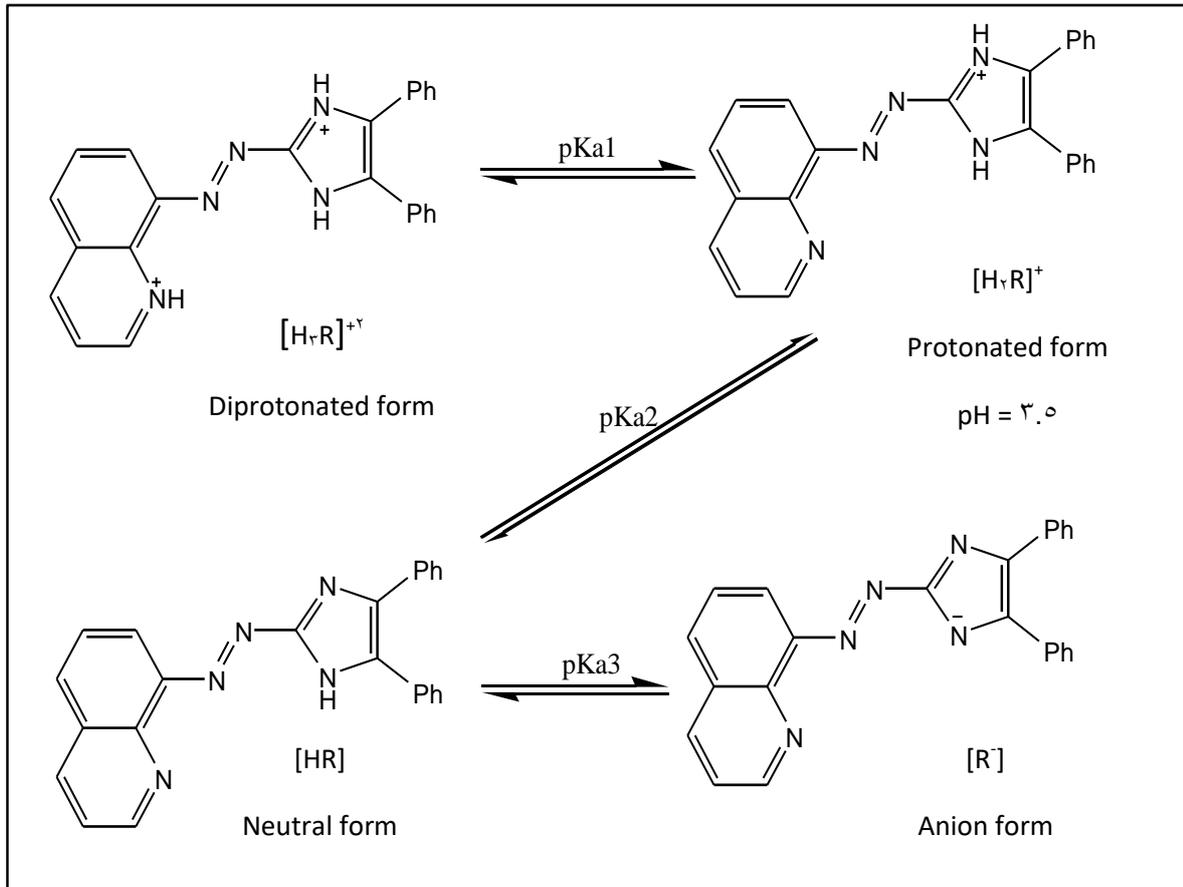
2-(2-benzeneazo)-4,5-diphenylimidazole



2-(2-sulfohenyl azo)-4,5-diphenyl imidazole

2-(2-methyl-4-nitrophenylazo)-
-4,5-diphenyl imidazole

تتغير الصيغ التركيبية لكواشف الاميدازول أزو بتغير الدالة الحامضية^(٧٣) فقد بينت الدراسات التي أجريت للكاشف العضوي ٢-(٨-quinolyazo)-٤,٥-diphenylimidazole التأثير الكبير للدالة الحامضية في تفكك هذا الكاشف وحصول التوازن (حامض- قاعدة) وكما هو مبين في الصيغ أدناه عند دوال حامضية مختلفة

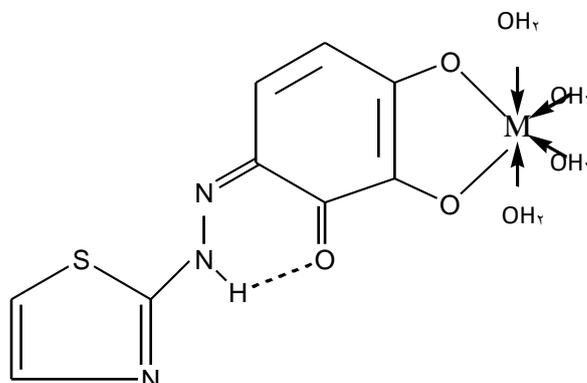


لقد وجدت الدراسات اختلافاً واضحاً في الأطوال الموجية العظمى (λ_{max}) ومعاملات الامتصاص المولاري (ϵ) للصبغ الأربعة في أعلاه وبينت تلك الدراسة إن للصبغة $[R^-]$ أهمية كبيرة في تكوين المعقدات المخلبية بين هذا الكاشف العضوي والايونات الفلزية المرتبطة به.

٥-١ العوامل المؤثرة في تناسق كواشف الازو:-

تعتمد استقرارية المعقد المتكون من تفاعل كواشف الازو مع الايونات الفلزية المختلفة على عدة عوامل^(٧٥, ٧٤) منها ما يتعلق بطبيعة الايون الفلزي والآخر بطبيعة الكاشف المستخدم , حيث يؤثر حجم الايون الفلزي وشحنته بشكل كبير على استقرارية المعقد , والتي تزداد بزيادة شحنة الايون ونقصان حجمه , إضافة إلى عوامل أخرى مثل الكهروسلبية وطاقة التأين , أما فيما يخص الكاشف العضوي فهذا يعتمد على مواقع ارتباطه بالايون الفلزي , إذ إن هذا التأثير يزداد بزيادة عدد الذرات الواهبة للالكترونات والتي تترتب بحيث ترتبط مع الايون الفلزي المركزي مكونة حلقات خماسية وسداسية , فكلما زاد عدد هذه الحلقات المتكونة في المعقد زادت ثباتيته , إضافة إلى عوامل أخرى مرتبطة بتركيب الكاشف العضوي من حيث (حجمه ونوع المجاميع المرتبطة به , وقاعديته) كما يفضل أن تكون ذرة النتروجين الموجودة في الحلقة غير المتجانسة غير مبرتنة Deprotonated^(٧٦) وتوجد هذه الحالة عندما تكون الدالة الحامضية اكبر من ٢.٥ , وهذه تمثل الظروف الاعتيادية في استعمال هذه المركبات في التطبيقات التحليلية.

كذلك تعتمد ثباتية المعقد المتكون على نوع المعوضات في الموقع اورثو المتضمن لذرات واهبة مثل N أو O على الحلقة المتجانسة من خلال تكوين حلقات مخلبية بعد فقدانها لبروتونها , أو تكوين اواصر هيدروجينية ضمنية بين احدى ذرتي نتروجين مجموعة الازو الجسرية وبروتون المجموعة المعوضة , كما في المعقد التالي:



٤-(٢-thiazolylazo) pyrogallol

٦-١ كيمياء النحاس (٧٩،٧٨،٧٤)

النحاس فلز احمر اللون قابل للسحب والطرق وموصل جيد للحرارة والكهربائية ، ذو درجة انصهار (١٠٨٣)°م ودرجة غليانه (٢٣٢٥)°م . عُرف النحاس منذُ قديم الزمان ، فقد استعمل بشكل واسع في صناعة الأدوات البرونزية ، حيث يعتقد إن هذا الفلز معروف منذُ ٨٠٠٠ سنة قبل الميلاد .

لايتأثر النحاس ببخار الماء او بواسطة الحوامض غير المؤكسدة ، لكنه يتفاعل مع الكبريت ومع الهالوجينات ومع حامض الكبريتيك المخفف بوجود الهواء وكذلك مع حامض النتريك المخفف والمركز ومع الامونيا في محلولها المائي وبوجود الهواء ، حيث يذوب النحاس مكوناً محلولاً ازرق اللون يحتوي على المركب $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$.

١-٦-١ وجوده واستعملاته (٧٤ ، ٧٨-٨٥)

يوجد النحاس في الطبيعة على هيئة نظيرين هما Cu^{63} ، Cu^{65} ، وتبلغ نسبة وجوده في القشرة الأرضية حوالي $7 \times 10^{-3} \%$. يتواجد النحاس في الطبيعة بحالتي تأكسد Cu^{+1} ، Cu^{+2} ، ومركبات النحاسوز تكون دايا مغناطيسية ، وتكون عديمة اللون مثل مركب $KCuO$ بسبب اكتمال المدار في هذه الحالة التأكسدية عدا المركب Cu_2O وهي ظاهرة نادرة بين مركبات العناصر الانتقالية .

أما الحالة التأكسدية (+٢) فهي المألوفة للنحاس ومن مركبات كبريتات النحاس $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ و نترات النحاس $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. كما يتواجد النحاس في الطبيعة على هيئة خامات وهي على نوعين كبريتيدية وأوكسيدية ومن اهم هذه الخامات هي الجالكوباييرايت $CuFeS_2$ (Chalcopyrite) والجالكوسايت Cu_2S (Chlcosite) وهي بلورات رمادية اللون والكوبرايت Cu_2O (Cuprite) والتينورايت CuO (Tenorite) وهي بلورات رمادية سوداء .

يتواجد النحاس في اغلب الكائنات الحية ، حيث تبلغ نسبته في الأنسجة النباتية ما بين (٠.٢ - ٢٠٠) مايكروغرام/غرام . أما في الإنسان فيحتوي جسم الشخص البالغ في الأحوال الاعتيادية

على (١١٠ - ١٢٠) ملغم من النحاس , وهو يلعب دوراً رئيسياً في تكوين صبغة الهيموسيانين التنفسية Hemocyanin , إضافة إلى وجوده كعامل مرافق cofactor لبعض الانزيمات .

يستخدم النحاس في الكثير من الصناعات , والتي من أهمها استخدامه في أسلاك نقل الكهرباء وإنتاج ملفات التسخين والتبريد وفي تسقيف السفن وصناعة الغلايات والأحواض في المصانع الكيماوية وألواح الحفر النحاسية وكذلك يدخل في صناعة الاسطوانات النحاسية المستخدمة في طباعة النسيج , إضافة الى استخدامه في الطلاء البرونزي وفي المبيدات الحشرية .

٢-٦-١ سمية النحاس

يعد النحاس عنصراً مهماً في الأنظمة الحيوية^(٨٦) , حيث يتسبب نقصه في حصول مجموعة واسعة من الاضطرابات المرضية , مثل الأنيميا وقصور النمو واضطرابات العظم واضطرابات في الجهاز الهضمي , وهذه جميعها تعتمد على العضو المتواجد فيه والعمر والجنس والبيئة وفترة استمرار النقص .

ومن جهة أخرى فان التعرض لكميات مفرطة من النحاس^(٨٧) وبصورة مستمرة يؤدي إلى تراكم هذا العنصر في الأنسجة وخصوصاً في الكبد , ويعقب هذا التراكم تحرره إلى الدم فينتج عن ذلك الانحلال الدموي وحدوث اليرقان Jaundice , كما يؤدي التعرض المستمر له إلى حدوث الإصابة بالالتهابات الكلوية وحصول تقلص في الأنسجة الكلوية.

إن استنشاق مخلفات الصناعة^(٨٣) هو المصدر الرئيسي للنحاس والذي يسبب التسمم إضافة إلى مصادره الأخرى كتناول الأغذية المحفوظة أو المصبوغة.

٣-٦-١ بعض الطرق المستخدمة لتقدير النحاس

١- طريقة الامتصاص الذري

تعد تقنية الامتصاص الذري من التقنيات الشائعة الاستخدام في تقدير العناصر النزرة وخصوصاً في المياه , حيث قام Lin وجماعته^(٨٨) بتقدير النحاس في مياه البحر باستخدام مطيافية الامتصاص

الذري الكهروحراري , حيث عمل على راتنج مخلبي وبحجم عينة مقداره ٢ مليلتر , حد الكشف كان 1.2×10^{-3} جزء بالمليون وقيمة R.S.D تساوي ٩.٩% .

كما تم تقدير النحاس إضافة إلى الكوبلت والنيكل من قبل Takuwa وجماعته^(٨٩) في زهور وأوراق وسيقان وجذور بعض النباتات والتي جمعت من أفريقيا باستخدام مطيافية الامتصاص الذري الكهروحراري , حيث كان مدى تراكيز النحاس يتراوح من (٣٠-٦٠٠) مايكروغرام / غرام وتراوحت قيمة R.S.D % من ١٤-١% .

وفي دراسة قام بها Miranda وجماعته^(٩٠) لتقدير النحاس في بعض المواد النباتية والاعذية بعد عملية التركيز باستخدام راتنج التانين (Tannin resin) باستخدام مطيافية الامتصاص الذري, حيث كان حد الكشف مساوياً إلى ٠.٠٠١ جزء بالمليون وقيمة R.S.D مساوية إلى ٣% .

٢- الطرق الكهربية

هنالك العديد من الطرق الكهربية استخدمت في تقدير النحاس^(٩١-٩٣) منها طريقة فولتامترى الانتزاع الكاثودي^(٩٤) Cathodic Stripping Voltammetry إذ قدر النحاس في محاليله المائية وكان حد الكشف يساوي ٣ جزء بالمليون وقيمة R.S.D تساوي ١٠% .

وفي دراسة حديثة تمكن Shams وجماعته^(٩٥) من تقدير النحاس إضافة إلى الخارصين والرصاص في بعض النماذج الصناعية باستخدام طريقة فولتامترى الانتزاع الامتزازي Adsorptive Stripping Voltammetry حيث تم امتزاز هذه العناصر على هيئة معقدات مع المركب ٢,٣,٤,٥,٧-pentahydroxy flavone على قطب الزئبق المتقاطر , كان مدى التقدير يتراوح من (٠.٠١-٠.٦) جزء بالمليون وحد الكشف يساوي ٠.٠٠٦ جزء بالمليون .

كما قام Ganjali وجماعته^(٩٦) بتقدير النحاس في الشاي الأسود باستخدام قطب انتقائي حاوي على غشاء محض من المركب (٤-١٠)-٢ على غشاء محض من المركب (١٠-٢)-٢ naphthol-١- (butyl imino methyl enamino) methyl (2-hydroxy-1-naphthyl)

بوصفه احد قواعد شف , كان مدى التقدير يتراوح من (10^{-6} - 10^{-1}) مولاري والاستجابة الخطية بلغت ٢٩ ملي فولت لكل جزء عشري وبمدى pH (٧-٣.٥) , كما تم استخدام القطب في التسحيح المجهادي للنحاس مع المركب EDTA كقطب كاشف Indicator electrode .

كما تم تقدير النحاس في محاليله المائية باستخدام اقطاب ايونية انتقائية حاوية على بعض مركبات CrownEther كأغشيه حاملة للايونات^(٩٧) , حيث كانت الاستجابة الخطية للقطب ٤٢ ملي فولت لكل تركيز عشري والتي تفوق القراءة المتوقعة وذلك لتكون دايمر جزئي داخل غشاء القطب , حد الكشف كان (10^{-6} ×١) مولاري ومدى التراكيز يتراوح من ($10^{-٥}$ - 10^{-1}) مولاري .

وفي دراسة قام بها Shamsipur وجماعته^(٩٨) لتقدير النحاس باستخدام قطب انتقائي حاوي على غشاء بوليمري جديد مكون من ١-hydroxy-٢-(prop-٢-enyl)-٤-(prop-٢-enyloxy)-٢-١٠-anthraquinin أعطى القطب استجابة خطية لمدى واسع من التراكيز تراوحت من ($10^{-٥}$ - 10^{-1}) مولاري وبميل نيرنستي مقداره ٢٧.٣ ملي فولت لكل تركيز عشري وبحد كشف يساوي $١٠^{-٦}$ ×٨ مولاري , كما استخدم هذا القطب كقطب كاشف في التسحيح المجهادي لتقدير ايونات النحاس في مياه المجاري .

٣- طريقة الحقن الجرياني

في دراسة حديثة تمكن Ohno وجماعته^(٩٩) من تقدير النحاس والحديد في مياه النهر والحنفية ونماذج اخرى للمياه الطبيعية باستخدام طريقة طيفية محفزة Catalytic spectrophotometric method بالحقن الجرياني والتي تعتمد على تكوين صبغة عن طريق تفاعل أكسدة-اختزال يمتص الشعاع عند طول موجي ٧٤٠ نانوميتر, مدى التقدير كان (٥-٠.٥) جزء بالليون , وقيمة R.S.D تساوي ٠.٧٨ % .

كما تمكن Purachat وجماعته^(١٠٠) من تقدير النحاس في نماذج من خام النحاس وفي مياه المجاري باستخدام نظام حقن جرياني لوني بسيط Simple colorimetric flow-injection system والذي يعتمد على تفاعل تعقيدي مع الكاشف Nitroso-Rsalt والذي يعطي معقداً يمتص الشعاع عند الطول الموجي ٤٩٢ نانوميتر , ومدى التركيز تراوح من (٧-١) جزء بالمليون وقيمة R.S.D مساوية الى ٠.٤٧% , وحد الكشف ٠.٦٨ جزء بالمليون.

كذلك تم تقدير النحاس من قبل Kawashima وجماعته^(١٠١) باستخدام هذه الطريقة والمعتمدة على تأثير ايون النحاس (II) كعامل مؤكسد خلال التفاعل الازدواجي التأكسدي الحاصل بين المركب N-ethyl-N-(٢-المركب ٣-methyl-٢-benzothiazolinonehydrazone والمرتبط بـ N-ethyl-N-(٢-المركب ٣-methyl-٢-benzothiazolinonehydrazone hydroxy-٣-sulfopropyl)-٣,٥-dimethoxyaniline ليعطي مركباً احمر اللون يمتص الشعاع عند الطول الموجي ٥٢٥ نانوميتر , قيمة R.S.D كانت ٢% لتركيز ٠.٠٥×١٠^{-٣} جزء بالمليون , الطريقة طبقت بنجاح لتقدير النحاس في الفلفل .

٤- طرائق الاستخلاص والكروماتوغرافيا

قام Hejazi وجماعته^(١٠٢) باستخلاص واعادة تركيز ومن ثم تقدير النحاس والكوبلت والنيكل كمعقدات مع المركب (PAN) [١-(٢-pridylazo)-٢-naphthol] باستخدام polytetrafluoroethylene filter كطور صلب , مدى التركيز تراوح من (٠.٠٤١٣-٠.٠٠٠٦) جزء بالمليون , طبقت الطريقة بنجاح في تقدير النحاس في مياه الحنفية والبرك .

كما استطاع Sant'Ana وجماعته^(١٠٣) من استخلاص النحاس على هيئة polyurethane copper-diethyldithiocarbamates complex(DDTC) على سطح رغوة foam(PUF) , لوحظ ان افضل امتصاص للنحاس كان عند تركيزي (٠.٠٨ أو ٠.١٥) جزء بالمليون عند pH يساوي ٦.٨ بوجود ٤.٥×١٠^{-٥} مولاري من المركب (DDTC) .

كما تمكن Cande وجماعته^(١٠٤) من تقدير النحاس وذلك بعد استخلاصه كمعقد مع الكاشف ٤-٢-methyl resorcinol (٤,٥-dimethyl-٢-thiazolylazo) في وسط متعادل , مدى التقدير تراوح من (٠.٣٥-٠.١٥) جزء بالمليون وعند الطول الموجي للامتصاص الاعظم ٥٣٠ نانوميتر وبمعامل امتصاص مولاري مقداره ٢٢٩٠٠ لتر.مول^{-١}.سم^{-١} .

كذلك تم تقدير النحاس^(١٠٥) في مياه فضلات مصانع الطلاء الكهربائي باستخدام تقنية كروماتوغرافيا السائل عالي الاداء ذات الطور العكوس Reverse Phase-HPLC وباستعمال الكاشف ٥-diethylaminophenol-(٢-pyridylazo)-٣,٥-dibromo, مدى التقدير كان (١٢.٨-٠.٤) جزء بالمليون , اما حد الكشف فكان ٠.١ جزء بالمليون.

وفي دراسة حديثة استطاع Al-Nafiai^(١٠٦) من استخلاص النحاس بواسطة بوليمر الايثر التاجي المشبع بالماء من محاليله المائية عند pH (١٠) وبنسبة مئوية للاستخلاص تساوي ٩٣.٥ % .

وبالإضافة إلى هذه الطرق فقد قام العديد من الباحثين باستخدام طرق فصل مختلفة للكروماتوغرافيا في تقدير النحاس^(١٠٧, ١٠٨) .

٥- الطريقة الطيفية

تعتمد هذه الطريقة على العلاقة البسيطة بين امتصاص الشعاع عند طول موجي معين وتركيز المكونات الذائبة في المحلول المراد قياسه , ولأجل تقدير هذه المكونات فإنها تحول في الغالب إلى معقدات ذائبة باستخدام كواشف عضوية.

فقد تمكن Dalman وجماعته^(١٠٩) من تقدير النحاس في بعض المستحضرات الصيدلانية والبايولوجية باستخدام الكاشف ٣-{٢-[٢-(٢-hydroxyimino-١-methylpropylideneamino)-ethylamino]-ethanimino}-butan-٢-oneoxime حيث اعطى معقداً مستقراً بنسبة (١:١) عند درجة حرارة الغرفة وعند طول موجي ٥٧٠ نانوميتر , اما قيمة معامل الامتصاص المولاري فكانت ٠.١٦×١٠^٤ لتر.مول^{-١}.سم^{-١}, ومدى التقدير تراوح (٢٢٥-٠.٢) جزء بالمليون .

كما تم تقدير النحاس إضافة إلى البلاديوم^(١١٠) باستخدام الكاشف N-dodecyl-N-(sodium p-amino-benzene sulfonate)thiourea (DOPT) , حيث كانت الطريقة ذات حساسية عالية وبمعامل امتصاص مولاري يساوي $١٠^٥ \times ١.٥٦$ لتر.مول^{-١}.سم^{-١} عند طول موجي مقداره ٣٠٠.٤ نانوميتر .

كذلك تمكن Kassam وجماعته^(١١١) من تقدير النحاس في مصل دم الإنسان باستخدام الكاشف ٢-٤-chlorophenol-(٦-bromo-٢-benzothiazolylazo) طيفياً عن طريق تكوين معقد اخضر

اللون يمتص الشعاع عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم ٦٣٦ نانومتر وبمدى تراكيز (٠.٠٥-١.٢) جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري ٠.٣٨×١٠^٤ لتر.مول^{-١}. سم^{-١}.

والجدول التالي يوضح بعض الكواشف العضوية المستخدمة في تقدير النحاس بهذه الطريقة:

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

ت	الكاشف العضوي المستخدم	λ_{max} (nm)	مدى التقدير (ppm)	ϵ (l.mole ⁻¹ .cm ⁻¹)	Ref.
١-	٢,٥-Dimercapto-١,٣,٤- thiadiazole	٣٩٠	٠.١-٢٠	٥٦٥٠٠	١١٢
٢-	N,N-di(٢-carboxyethyl)-٣,٤- xylidine	٢٥٢	٣-٢٠	٣٢٩٠	١١٣
٣-	Picolinaldehyde-٤-phenyl-٣- thiosemicarbazone	٤١٣	٢-٣٠	١٦٠٠٠	١١٤
٤-	Pyruvaldehyde(N,N-dibutyl) bis- thiosemicarbazone	٤٨٨	-	١٠٩٠٠	١١٥
٥-	٢-Carboxy benzaldehyde Thiosemi carbazone	٣٤٦	٠.٥-٥	١٢٠٠٠	١١٦
٦-	٢-٤-Dihydroxy-٥-bromo acetophenone thiosemicarbazone	٤٢٠	١٢.٧	١٤٥٠	١١٧
٧-	Benzaldehyde-٤-(٢-hydroxy-٥- Sulfohenyl)-٣-thiosemi- carbazone	٣٢٥	٧.٦٢	٧٤٤	١١٨
٨-	α -(٢-benzimidazolyl)- α' , α'' - (N- ٥-nitro-٢-pyridyl hydrazone) toluene	٤١٠	٢.٥	-	١١٩

٩-	٤-Chloroiso nitrosoaceto- phenone thiosemicarbazone	٤٠٠	٠.٢-٢٠	٢٥١٨	١٢٠
١٠-	Benzildithio semicarbazone	٣٨٠	٠.٥-٤	١٦٣٤٧	١٢١

٧-١ كيمياء الفضة (٧٤, ١٢٢)

الفضة فلز ذو لون ابيض لماع , مرن قابل للطرق وذو درجة انصهار عالية تبلغ ٩٦١ م^٥ ويغلي في درجة (٢٢٨٧-٢١٨٧) م^٥ ولها نظيران هما Ag^{107} , Ag^{109} وذو توصيل كهربائي وحراري عالٍ جداً .

اغلب مركبات الفضة توجد بحالة تأكسد (+١) وهي مركبات كثيرة جداً , والكثير منها قليل او غير قابل للذوبان في الماء ومن أملاحها الذائبة نترات الفضة وفلوريدها وكلوراتها وبركلوراتها . تعد نترات الفضة من اهم املاحها وهي تحضر من تفاعل الفضة مع حامض النتريك .

مركبات الفضة بحالة التأكسد (+٢) هي قليلة جداً ومنها المركبان AgO و AgF_2 , والاخير يعتبر عامل مؤكسد قوي جداً .

اما مركبات الفضة بحالة التأكسد (+٣) فهي نادرة جداً وذلك لكون جهد تأكسد تحويل الفضة الى ايون Ag^{3+} سالب وعالٍ جداً ومن مركباتها المعروفة والقليلة جداً المركب $K_7[Ag(IO_6)_2]$ والمركب $CsAgF_4$.

١-٧-١ وجودها واستعمالاتها (٧٩, ١٢٣)

توجد الفضة في الطبيعة بشكل حر او على شكل مركبات مثل خامات الارجنيتايت (Ag_2S) Argentite والسيريراكرايت Cerargrite ($AgCl$) والبيرارجيراييت Pyrargyrite ($Ag_2Sb_2S_7$) , والفضة الحرة توجد على هيئة صفائح او كتل غير منتظمة في عروق مع بعض الكبريتيدات او مخلوطة مع فلزات اخرى مثل الذهب والرصاص والخاصين والنحاس.....الخ.

تستعمل الفضة في صناعات التصوير والصناعات الفوتوغرافية وفي صناعة الالات الالكترونية والكهربائية وكذلك في صناعة الحلي والزينة وادوات الطعام والشاي وفي الطلاء المعدني وفي صناعة بعض انواع الاقطاب الكهربائية والبطاريات وفي صناعة المرايا وبعض الاصباغ الخاصة والعديد من الالات الصوتية والطبية وفي بعض العقاقير الطبية كاستخدام معقد الفضة (Silver Sulphadiazin) كمضاد للبكتريا وفي صناعة مبيدات الفطريات , بالاضافة الى استخدامات الفضة الحرة توجد ايضاً انواع كثيرة من سبائك الفضة المتنوعة وفي مقدمتها تأتي سبائك الفضة والنحاس والتي تستعمل بشكل رئيسي في صناعة العملة.

١-٧-٢ سمية الفضة (١٢٤-١٢٨)

توجد الفضة في أجزاء مختلفة من جسم الإنسان وبكميات ضئيلة جداً , كما إنها تتواجد على هيئة معقدات مختلفة في مياه الشرب (بكمية قليلة لا تتجاوز ٥ جزء بالمليون) , والتربة , والصخور , ودخان الفحم المتطاير وفي الهواء والسكائر وكذلك في السبائك والنباتات وفي مياه الشرب الخ , لذا فان التعرض المستمر من قبل الإنسان إلى مصادر الفضة يؤدي إلى حصول جملة من الأمراض والتي منها على سبيل المثال الإصابة بمرض الاستسقاء الرئوي الحاد , والنزف الدموي وتلف الأنسجة الحيوية لنخاع العظم والكبد والكلية .

كما إن تعرض الحيوانات المتكرر للفضة يؤدي إلى الإصابة بمرض الأنيميا (فقر الدم) وتضخم القلب وتأخر النمو وتغيرات الانحلال في الكبد .

١-٧-٣ بعض الطرق المستخدمة في تقدير الفضة

١- طريقة الامتصاص الذري

تمكن Manzoori وجماعته^(١٢٩) من تقدير الفضة في نماذج من المياه باستخدام تقنية مطيافية الامتصاص الذري اللهبى (FAAS) وذلك بعد استخلاصها بواسطة المركب Dithizone كعامل تعقدي (Complexing agent) , منحني المعايرة اعطى خطية بمدى يتراوح (٠.٢-٠.٠٠٣) جزء بالمليون وبعد كشف مقداره $١٠^{-٣} \times ٠.٥٦$ جزء بالمليون .

كما تم تقدير الفضة في نماذج من بلورات التلوريوم – انثيمون – بزموت^(١٣٠) بمطيافية الامتصاص الذري اللهبى , حيث كان منحني المعايرة يقع ضمن التراكيز (٣-٠.١) جزء بالمليون وبعد كشف مقداره ٠.٠٥ جزء بالمليون , وقيمة R.S.D % تساوي ١-٣ % .

كذلك استطاع Fang و Pei^(١٣١) من تقدير الفضة في نماذج من طبقات الأرض بمطيافية الامتصاص الذري اللهبى وذلك بعد عملية تركيز وفصل من خلال الترسيب المصاحب مع المعقد Iron(II) – diethyldithiocarbamate ووجود المركب ١٠, ١- فينانثرولين كعامل حجب للحديد , حد الكشف كان بمقدار $١٠^{-٣} \times ٠.٥$ جزء بالمليون و R.S.D % تساوي ٢.١% لتركيز ٠.٠٠٣ جزء بالمليون .

٢- الطريقة الكهربية

في دراسة حديثة قام بها Ibrahim^(١٣٢) لتقدير الفضة باستخدام قطب مصنوع من عجينة الكربون المطور بالمركب Ag-rthylmercury thiosalicylate , حيث كان مدى التقدير يتراوح ما بين ($١٠^{-٧} \times ٥$ – $١٠^{-٣} \times ١$) مولاري , وبعد كشف يساوي $١٠^{-٧} \times ٢.٥$ مولاري وقيمة الميل النيرنستي ٥٩.٣ \pm ١ ملي فولت لكل جزء عشري , اظهر القطب انتقائية عالية جداً للفضة بوجود عدد كبير من الايونات وطبق بنجاح في تقدير الفضة في نماذج من دهون الحروق وفي الافلام المستعملة في الاشعة الطبية , كما استخدم القطب في التسحيحات المجهادية للمركبين Thiopental و Thimerosal مع $AgNO_3$ كقطب كاشف .

كما تم تقدير الفضة في الانسجة الخلوية لعصير الفواكه ودهون الحروق^(١٣٣) باستخدام قطب انتقائي مصنوع من الكربون عند مدى pH (٨.٧-٢.٥) وبمدى تراكيز من ($١٠^{-٨} \times ٢$ - $١٠^{-٢} \times ١$) مولاري , وكانت قيمة الميل النيرنستي تساوي $١٧٥٩ \pm$ ١ ملي فولت لكل جزء عشري وبعد كشف مقداره

١.٢ × ١٠^{-٨} مولاري لـ AgNO_٣ . اظهر القطب تكرارية واستقرارية لمدة شهرين , كما استخدم كقطب كاشف في التسحيحات المجهادية .

كما تمكن Liu وجماعته^(١٣٤) من صنع قطب انتقائي لتقدير الفضة والمتكون من غشاء Polyvinylchloride(PVC) و٥% من المركب bis(diethyldithiophosphates)ionophore , حيث اعطى استجابة خطية لمدى تراكيز تراوحت من (١٠^{-٦}-١٠^{-١}) مولاري وبميل نيرنستي يساوي ٥٧.٣ ملي فولت لكل جزء عشري , طبقت الطريقة بنجاح في تقدير ايونات الفضة في مياه فضلات الطلاء الكهربائي .

٣- طريقة الاستخلاص

تمكن Ghiasvand وجماعته^(١٣٥) من استخلاص الفضة (I) بطريقة سائل – سائل عن طريق تكوين معقد مع الكاشف Tetraspirocyclohexylcalix[٤]pyrrole في وسط pH متعادل تقريباً وبتراكيز ٣.٤ × ١٠^{-٤} مولاري من الكاشف , حد الكشف كان ٥.٥ × ١٠^{-٤} جزء بالمليون و %R.S.D تساوي ٣.٥% , طبقت الطريقة في استخلاص وتقدير ايون الفضة لنماذج مختلفة من المياه .

كما تم استخلاص الفضة (I)^(١٣٦) من محاليل ذات دالة حامضية مختلفة حاوية على حامض HNO_٣ و HCl وباستخدام السليكا جيل المعدلة بمجاميع mercaptopropyl كطور ثابت , مدى التراكيز تراوح ما بين (١-٨٠) مايكروغرام Ag لكل ٠.١ غرام من المادة الممتزة وبدرجة حرارة منخفضة جداً مقدارها ٧٧ كلفن وحد الكشف يساوي ٠.٥ مايكروغرام لكل ٠.٠٢ غرام من المادة الممتزة , وقيمة %R.S.D تساوي ٦% .

كذلك استطاع Koh وجماعته^(١٣٧) من تقدير الفضة في نماذج من البروتين وفي سبيكة اللحم باستخدام تقنية الاستخلاص الطيفي spectrophotometric عن طريق تكوين معقد مخلبي مع الكاشف ١,١٠-phenanthroline , ومن ثم استخلاصه بواسطة المركب

tetrabromophenolphthaleinethylester وتقديره عند طول موجي ٦١٠ نانوميتر وبمعامل امتصاص مولاري مقداره 1.82×10^6 لتر.مول^{-١}.سم^{-١} .

كما قام Al-Sharify^(١٣٨) بدراسة عملية استخلاص الفضة (I) بواسطة البوليمر Dibenzo-١٨-Crown-٦ بوجود ايونات البكرات ووجد إن الاستخلاص يعتمد على تركيز ايونات البكرات والكحول الايثيلي في الطور المائي .

كذلك تمكن Al-Da'amy^(١٣٩) من استخلاص وفصل الفضة على شكل معقد ترابطي ايوني مع بوليمر الكريبتاناند ($Ag^+LNO_3^-$) من محاليلها الحامضية والقاعدية والمتعادلة وبنسبة مولية (١:١:١) ودراسة تأثير كل من الزمن والدالة الحامضية وتركيز الكحول الايثيلي على عملية الاستخلاص والفصل .

٤- طريقة رايلي للتشتت الضوئي Rayleigh light – scattering (RLS)

تمكن Zhao وجماعته^(١٤٠) من تقدير الفضة باستخدام الكاشف الجديد ٢-m-nitrophenylazo-aminothiazole والذي شخص اولاً بتقنيات تحليل العناصر و H-NMR و IR spectra , حيث يتفاعل الكاشف مع الفضة بنسبة (١:١) في وسط قاعدي قليل , حيث يعطي رنيناً شديداً مشتتاً لضوء رايلي (RLS) بوجود المركب Tween-٢٠ , إذ تتناسب شدة التشتت بزيادة تركيز الفضة بمدى يتراوح ما بين (٠.٧-٠.٠٠١) جزء بالمليون وعند طول موجي ٤٥٦ نانومتر وبحد كشف $١٠^{-٤} \times ٥$ جزء بالمليون , الطريقة حساسة وذات انتقائية جيدة للفضة وطبقت لتقدير الفضة كشوائب نزره في الأدوية المستخدمة في علاج مرض السرطان وكذلك لتعيين حاصل الإذابة لمركب كلوريد الفضة AgCl .

٥- الطريقة الطيفية

استطاع Wang وجماعته^(١٤١) من تقدير الفضة (I) والزنابق (II) باستخدام طريقة معتمدة على تأثيرهما التحفيزي على سرعة التفاعل التعويضي للكاشف المتكون من تفاعل المركب $[Fe(CN)_6]^{4-}$ والمركب α, α' -bipyridyl , حيث تمت متابعة التفاعل بطريقة الحقن الجرياني المتوقف-stopped flow injection , ومن ثم قيست المكونات بالطريقة الطيفية عند طول موجي ٥٣٦ نانوميتر , مدى التراكيز تراوح ما بين (٠.٠٤×١٠^{-٣}) جزء بالمليون و R.S.D % تساوي ٣.٢ % , طبقت الطريقة لتقدير الفضة في مياه الحنفية ومياه المجاري .

كذلك تم تقدير الفضة^(١٤٢) باستخدام الكاشف ٢-nitroso-١-naphthol-٤-sulfonic acid عند مدى pH (٩.٥-١١) في نماذج بايولوجية وفي السباتك باستخدام المشتقة الرابعة للطريقة الطيفية Fourth derivative spectrophotometric method عند طول موجي تراوح بين ٦٠٦ و ٥٦٢ نانوميتر وبمعامل ارتباط يساوي ٠.٩٩٩٤ , وقيمة R.S.D % تساوي ١.١ % وبمعامل امتصاص مولاري قدره $١٠^٤ \times ١.٥$ لتر. مول^{-١} . سم^{-١} وبخطية تراوحت من (٠.٢٥-٤) جزء بالمليون .

كذلك تمكن Nasser^(١٤٣) من تقدير الفضة (I) والزنابق (II) والحديد (III) باستخدام الكاشف ٢-methyl-٤-(٣,٤-dihydroxy phenyl)thiazole hydrochloride وذلك عند طول موجي ٣٢٧ نانوميتر وبمدى تراكيز تراوح (٠.٧ - ٤٠) جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري قدره ١٣٦٢ لتر. مول^{-١} . سم^{-١} وبحد كشف يساوي ٠.٥١ جزء بالمليون .

والجدول التالي يوضح بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي للفضة:

الجدول (٢-١) بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي للفضة

ت	الكاشف العضوي المستخدم	مدى التقدير (ppm)	ϵ ($l.mole^{-1}.cm^{-1}$)	Ref.
١-	٥-[٤-(٢-methyl-٣-hydroxy-٥-hydroxy-methyl)pyridyl]rhodanine	٠.٢٥-٤	١.٥×١٠^٤	١٤٤
٢-	٥-[ρ -(dimethylamino) benzylidene] rhodanine	١٠-٤٠	٣.٥×١٠^٤	١٤٥
٣-	٤,٧-dimethyl-٢-thiol-٢-thion-١,٣,٢-dioxophosphorinan (DoPh _{III})	١.٠-١٨	-	١٤٦
٤-	Dithizone	٠.١-٦.٠	٣.٤٥×١٠^٤	١٤٧
٥-	٢-(٨-hydroxyquinolin-٥-ylazo) benzoic acid	٠.٠٥-٠.٦٥	٣.٦٥×١٠^٤	١٤٨
٦-	٢-carboxybenzal-aldehyde- thiosemi-carbazone octylmethyl-ammonium chloride	١٠-٧٠	-	١٤٩
٧-	٤-(٢-hydroxy-٤-substituted-azo benzene)-٢-methyl quinoline	٢.٥-٢٣	-	١٥٠
٨-	Bromopyrogallolredcetyl pyridinium chloride	٢.١٥-٨.٦	٣.٢×١٠^٣	١٥١
٩-	٢-(٢-quinolyazo)-٥-diethyl-aminoaniline	٠.٠١-٠.٦	١.٣٩×١٠^٥	١٥٢

٨-١ كيمياء البلاديوم (١٥٣-١٥٥)

البلاديوم هو احد عناصر السلسلة الانتقالية الثانية , وواحداً من مجموعة البلاتين الستة والتي تشمل عناصر البلاتين Pt , البلاديوم Pd , الروديوم Rh , الروثنيوم Ru , الايريديوم Ir , والاوزميوم Os , وهذه الفلزات تظهر سوية في الطبيعة وتُعد من أندر العناصر الفلزية وتسمى أيضاً مع فلزي الذهب والفضة بالفلزات الثمينة والفلزات النبيلة .

والبلاديوم فلز ابيض تم اكتشافه لأول مرة من قبل العالم البريطاني Wallaston عام ١٨٠٣ , تبلغ درجة انصهاره ١٥٥٢ م° , أما درجة غليانه فتتراوح ٣١٠٠ م° .

يمتاز البلاديوم بحالتي التأكسد (+٢ , +٤) وتعتبر حالة التأكسد (+٢) أكثر استقراراً وتشمل اوكسيده PdO وكبريتيده PdS ونتراتيه Pd(NO₃)₂ وكبريتاته PdSO₄ , ومعقدات البلاديوم بهذه الحالة تتخذ شكل المربع المستوي وهي معقدات دايا مغناطيسية .

يذوب البلاديوم في حامض النتريك المركز , ويعطي راسباً بنياً محمراً من Pd(OH)₂ عند pH (٤) , لكنه يذوب في زيادة من هيدروكسيدات العناصر القلوية , والفلز لا يتأثر بالهواء عند درجات الحرارة الاعتيادية , غير انه يعطي الاوكسيد PdO عند درجات الحرارة الحمراء وهو غير قابل للذوبان في جميع الحوامض .

يكون البلاديوم معقدات مستقرة مع الهالوجينات ومجموعة السيانيد ومجموعة النايترو , أما مركبات حالة التأكسد (+٤) فهي قليلة نسبياً وبسيطة وهي تشمل الاوكسيد والكبريتيد .

١-٨-١ وجوده واستخدامه

يوجد البلاديوم في القشرة الأرضية بنسبة قليلة جداً تبلغ 1×10^{-6} % وغالباً ما يوجد ممتزجاً مع فلزات البلاتين بهيئة سبائك أو مع فلزات أخرى كالنحاس والفضة والذهب والحديد والنيكل^(٧٤).

يستخدم البلاديوم كعامل مساعد^(٧٩)، كما انه يدخل في بعض الصناعات الكهربائية وأجهزة الاتصالات كالهاتف وكذلك تصنع منه أنواعاً عديدة من السبائك مع الفضة أو مع النحاس أو مع بعض العناصر الأخرى وله قابلية عالية على امتصاص غاز الهيدروجين دون الغازات الأخرى لذلك فهو يستعمل لفصل الهيدروجين بالضغط والتبريد، وبعد التسخين يتحرر غاز الهيدروجين النقي جداً.

ونظراً لمقاومته العالية للتآكل^(١٥٦) وطبيعته في تكوين سبائك فهو يستعمل في صناعة الأدوات الطبية وخاصة تلك التي تستخدم في علاج الأسنان وكذلك في صناعة المجوهرات.

١-٨-٢ سمية البلاديوم (١٥٦-١٥٨)

نظراً لاستخدام البلاديوم بشكل واسع كعامل مساعد مؤكسد لبعض المركبات السامة مثل أحادي اوكسيد الكربون والهيدروكربونات واوكسيدات النتروز الناتجة من الغازات الحارة المنبعثة من المكينات المستهلكة، فإن تحرر اوكسيد البلاديوم PdO يشكل خطراً رئيسياً، حيث يعد من الغازات السامة والتي تتغلغل إلى الشرايين الرئوية للإنسان وبالتالي إصابته بالتسمم الرئوي نتيجة لتواجده المستمر في المناطق المزدهمة بالسيارات أو في موانئ الطائرات.

١-٨-٣ بعض الطرق المستخدمة في تقدير البلاديوم

١- طريقة الامتصاص الذري

في دراسة حديثة تمكن Liu وجماعته^(١٥٩) من تقدير البلاديوم والذهب في محاليله المائية باستخدام مطيافية الامتصاص الذري اللهبى والمقترنة بتقنية الحقن الجرياني , حيث تم فصل البلاديوم واعيد تركيزه باستخدام عمود فصل معبأ بمادة Amidinothiourea , حد الكشف كان يساوي $١٠^{-٣} \times ٦.٥$ جزء بالمليون وقيمة R.S.D % تساوي ٠.٠٢٤ % .

كما تم تقدير البلاديوم في محاليله المائية^(١٦٠) وذلك بعد تركيزه عن طريق امتزازه على السليكاجيل silica gel على هيئة معقد مع المركب $Dimethylglyoxime[Pd(DMG)_2]$ باستخدام مطيافية الامتصاص الذري, حد الكشف كان $١٠^{-٣} \times ١.٢$ جزء بالمليون وقيمة R.S.D % تساوي ١.٧ % .

كما استطاع Zhang وجماعته^(١٦١) من تقدير البلاديوم اضافة الى الفضة والذهب باستخدام مطيافية الامتصاص الذري اللهبى وذلك بعد تركيزه بطريقة الحقن الجرياني باستعمال عمود دقيق معبأ بمادة Amidinothiourea – silica gel , حد الكشف بلغ ٠.٠١٧ جزء بالمليون وقيمة R.S.D % تساوي ١.٧ % , النتائج المستحصلة بهذه الطريقة كانت متطابقة بصورة جيدة مع القيم الحقيقية الموثقة .

كما تم تقدير البلاديوم اضافة الى الكاديوم والرصاص في نماذج لدم الإنسان ودم الثور المجفف بالتجميد^(١٦٢) وذلك بعد استخلاصه من نماذج الدم عن طريق تكوين معقد مع المركب o,o-diethyldithiophosphate (DDTP) في وسط حامضي , بعد ذلك تم استخلاص الفلز الى طور اللايوني باستخدام المركب (TritonX-١١٤) octyl phenoxy poly ethoxy ethanol ومن ثم تقديره بمطيافية الامتصاص الذري الكهروحراري , حد الكشف كان $١٠^{-٣} \times ٠.٠١٤$ جزء بالمليون .

٢- الطرق الكهربية

قام Al-Sharify^(١٦٣) بتحضير قطب انتقائي لايون البلاديوم (II) وذلك بالاعتماد على المادة الفعالة Dibenzo-١٨-Crown-٦ والمغمور في بوليمر (PVC) وباستعمال المادة الملدنة Di-n-octylphenylphthalate (DOPP) كمادة رابطة للغشاء , حيث كان مدى التراكيز التي يستجيب لها القطب تتراوح ما بين $(١٠^{-٦} \times ١ - ١٠^{-٣} \times ١)$ مولاري وبميل نيرنستي يساوي ٢٦.٧ ملي فولت لكل

جزء عشري , وقيمة الانحراف القياسي النسبي تساوي ٢% , وحد الكشف كان 1.5×10^{-7} مولاري , وان العمر الزمني للقطب كان (١١) يوم .

كما تم تقدير البلاديوم (II) من قبل Aghmohammadi وجماعته^(١٦٤) باستخدام قطبين انتقائيين للبلاديوم , تم تصميم الاول من غشاء بوليمري (Polymeric Membrane Electrode(PME) والثاني مكون من سلك مغلف (Coated Wire Electrode(CWE) والمعتمدة على الزوج الايوني بين bromopalladate(II) والمركب hexadecylpyridinium cation(HDP⁺) , تم الحصول على الميل النيرنستي للقطبين عند حد كشف يساوي 1×10^{-6} مولاري لقطب (PME) و 5×10^{-8} مولاري لقطب (CWE) , عمر القطب الزمني تراوح ثلاثة اشهر , استخدمت الاقطاب لتقدير البلاديوم (II) في العوامل المساعدة للسليكون – الومينا بطريقة الجهد المباشر Direct Potentiometric .

كذلك تمكن Demkin^(١٦٥) من دراسة التصرف الكيميائي الكهربائي للبلاديوم في محلول Ethylenediaminehydrochloride بطريقة فولتامتري الانتزاع باستعمال قطب الكاربون الكرافيتي , اذ كانت قيمة الانحراف القياسي النسبي للبلاديوم اقل من ٠.٥% .

٣- طريقة الاستخلاص

تمكن Takahiko وجماعته^(١٦٦) من استخلاص البلاديوم (II) بالمركب Didodecylmonothiophosphoric المذاب في n-heptane حيث وجد ان الاستخلاص يكون اسرع بكثير في حالة استعمال مذيب n-heptane بدلاً من toluene .

كما تم فصل كميات نزرعة من البلاديوم^(١٦٧) المتواجد مع المركب Chloroplatinic acid والمركب Rhodium chloride في وسط حامضي مكون من HCl و KSCN وذلك من خلال تكوين معقد المزدوج الايوني $Pd(SCN)_2^{2-}$ (Palladium thiocyanate) كأيون سالب ومعقد البوتاسيوم مع الايثر التاجي [K(DC₁₈C₆)] Dicyclohexyl-18-crown-6 كأيون موجب في مذيب الكلوروفورم .

كما استطاع Al-Nafiai^(١٠٦) في دراسة حديثة من استخلاص وفصل البلاديوم إضافة إلى النحاس باستخدام بوليمر الايثر التاجي المشبع بالماء ٦-Crown-18-poly Dibenzo و بمدى تراكيز تراوح (١.٧-١٦.٧) جزء بالمليون عند pH تساوي ٧ , حيث كانت النسبة المئوية للاستخلاص %E تساوي ٩١% , كما تمت دراسة تأثير بعض الدوال الثرموديناميكية على عملية الاستخلاص .

كما استخلص البلاديوم (II) ^(١٦٨) باستخدام العضيدة ٦-Crown-18-Dibenzo والعضيدة ٨-Crown-24-Dibenzo والمذابتين في ١,٢-dichloroethane و dichloromethane على التوالي ومدى تراكيز (١.٥٦٦ × ١٠^{-٥} - ١.٥٦٦ × ١٠^{-٤}) مولاري من الاوساط الحامضية والقاعدية والمتعادلة , ووجد ان النسبة المئوية للاستخلاص (%E) تزداد بزيادة الدالة الحامضية في الوسط المائي ضمن المدى (٧-١١) و (٤-٩) مع العضيدتين على التوالي , كذلك تضمنت الدراسة حساب الدوال الثرموديناميكية لعملية استخلاص ايون البلاديوم (II) .

كما تمكن Al-Sharify وجماعته ^(١٦٩) من استخلاص البلاديوم من محاليله المائية بواسطة الايثر التاجي ٦-Crown-18-Dibenzo والمذاب في ١,٢-dichloroethane وبتراكيز ١.١ × ١٠^{-٤} مولاري من ايون البلاديوم , حيث كانت افضل نسبة استخلاص %E عند pH (٧) تساوي ٩٢% .

٤- الطريقة الطيفية

استعملت الطرق الطيفية بشكل واسع في تقدير البلاديوم إذ تمكن Si وجماعته ^(١٧٠) من تقدير البلاديوم طيفياً وذلك باستخدام الكاشف ٢-(2-quinolylazo)-٥-dimethylaminoaniline (QADMAA) بوجود (٠.٥-٢.٥) مولاري من حامض HCl حيث تم تكوين معقد بنفسجي اللون بنسبة ٢:١ (بلاديوم - QADMAA) , معامل الامتصاص المولاري كان ١.٣٥ × ١٠^٥ لتر. مول^{-١} . سم^{-١} عند طول موجي ٦٠٠ نانوميتر , مدى التراكيز المقدر (٠.١-٠.٦) جزء بالمليون , وحد الكشف بلغ ٠.٠٠١٢ جزء بالمليون .

كما تم تقدير البلاديوم إضافة إلى النحاس^(١١٠) عن طريق تكوين معقد مع الكاشف N-dodecyl-(sodium *p*-amino-benzenesulfonate thiourea(DOPT) حيث كانت قيمة معامل الامتصاص المولاري تساوي ١٠٤×٧.٤١ لتر. مول^{-١} . سم^{-١} عند طول موجي ٢٩٦ نانوميتر .

والجدول التالي يوضح بعض الكواشف العضوية المستخدمة في تقدير البلاديوم بالطريقة الطيفية :-

جدول (٣-١) بعض الكواشف العضوية المستخدمة في تقدير البلاديوم طيفياً

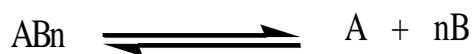
ت	الكاشف العضوي المستخدم	λ_{max} (nm)	مدى التقدير (ppm)	ϵ (l.mole ⁻¹ .cm ⁻¹)	Ref.
١-	Pyridoxal-٤-phenyl-٣-thio semi-carbazone	٤٦٠	٠.٤-٦.٤	٢٢٠٠٠	١٧١
٢-	١-(٢-pyridylazo)-٢-naphthol (PAN)	٦١٤	٠.٢-١٠	-	١٧٢
٣-	٥-methyl-٢,٣-hexadione dioxime	٣٧٩	٥-٩٠	٣٤٩٠	١٧٣
٤-	١,٣-bis(hydroxymethyl)benzimidazole-٢-thione	٣٧٠	٦.٠	١٥٤٣٠	١٧٤
٥-	٣-phenoxy benzaldioxime	٤٣٥	٠.٤-٤٠	٢٤٣٤	١٧٥
٦-	Sodium iso amyloxanthate	٣٦٠	-	٩٥٠٠	١٧٦
٧-	٥-chloro salicylaldehyde guanyhydrazone	٤٠٠	-	٧١٢٩	١٧٧
٨-	Pyridylazo-resorcinol	٥٣٥	>٣	٣١٠٠٠	١٧٨
٩-	١-amino-٤-hydroxyanthraquinone	٦٢٠	٣-١٤.٥	١١٠٠٠	١٧٩
١٠-	٤,٦-dihydroxy-٢-mercapto-pyrimidine	٣٧٨	٠.٥-٣٥	٣٠٧٠	١٨٠

١١-	١-[٦-methyl-٢-benzothiazolyl) azo]-٢-hydroxy-٣-naphthoicacid	٥٨٠	٣.٢-١٠.٦	٦٢٠	١٨١
-----	---	-----	----------	-----	-----

٩-١ حساب ثابت استقرارية المعقدات (١٨٢)

عندما تكون نسبة مكونات المعقد معروفة يتم تحضير محاليل تحتوي على تراكيز متساوية من المادتين A و B ويقاس امتصاص المعقد المتكون عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم , حيث إن المعقد المتكون في هذه الظروف يكون بحالة تفكك جزئي ويعبر عن هذا الامتصاص بالقيمة (Es) , كذلك يتم تحضير محاليل تحتوي على الكميات نفسها من A (المادة المراد تقديرها) ولكن بوجود زيادة من المادة B , ويقاس امتصاص المعقد المتكون عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم نفسه , الذي يكون في حالة غير متفككة ويعبر عنه بالقيمة (Em) , وباستعمال المعادلة الآتية يمكن الحصول على درجة التفكك (α) :-

$$\alpha = \frac{Em - Es}{Em} \dots\dots\dots (l - 1)$$



c

• •

التركيز الابتدائي

التركيز التوازني $n\alpha c$ αc $c(1-\alpha)$

إذ تمثل c التركيز الكلي للمعقد معبراً عنه بالمول. لتر⁻¹

ويمكن كتابة ثابت عدم استقرارية المعقد كما يأتي :

$$K_{ins.} = \frac{(\alpha c).(n\alpha c)^n}{c(1-\alpha)} \dots\dots\dots(1-2)$$

إذ تمثل n عدد مولات الكاشف , وان ثابت الاستقرارية يعطى بالعلاقة :

$$K_{st.} = \frac{1}{K_{ins.}} \dots\dots\dots(1-3)$$

١٠-١ الهدف من البحث

يهدف البحث إلى اعدادة تحضير الكاشف (٥٥) ف-٤,٥-(٣-bromophenylazo)-٢-diphenylimidazole واستخدامه في تقدير كميات مايكروغرامية لايونات النحاس والفضة والبلاديوم في محاليلها المائية عن طريق تكوين معقدات ملونة .

كما وتهدف الدراسة الى استعمال طريقة تحليلية طيفية سهلة وسريعة وحساسة وذلك بتحديد الطول الموجي للامتصاص الاعظم لمعقدات النحاس والفضة والبلاديوم مع هذا الكاشف ومن ثم تعيين الظروف الفضلى لتكوين هذه المعقدات من حيث حجم محلول الكاشف (تركيزه) و الفترة الزمنية ودرجة الحرارة والذالة الحامضية.

كذلك تحديد مدى التراكيز التي تطاوع قانون بير في الامتصاصية لكل ايون اضافة الى تعيين نسبة الفلز الى الكاشف وشحنة المعقدات, مع ايجاد ثوابت الاستقرار للمعقدات ودراسة التداخلات المحتملة من تواجد الايونات الاخرى التي تتفاعل مع الكاشف , و حساب دقة وضبط الطريقة التحليلية المتبعة , ومن ثم دراسة بعض الصفات الفيزيائية والكيميائية لرواسب المعقدات لغرض اقتراح الصيغة التركيبية لها , واخيراً اجراء تطبيق للطريقة التحليلية المتبعة .

الفصل الثاني

الجزء العملي Experimental

١-٢ الأجهزة المستعملة

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

A-Cintra ° GBC Scientific Equipment.

B- SP٨ -١٠٠,pyeunicam, England.

حيث استخدم الأول (A) لمسح أطياف كل من محلول الكاشف والايونات الفلزية ومعقداتها ، أما الثاني (B) فقد استعمل في عموم التجارب لقياس المحاليل عند الأطوال الموجية المقررة .

٢- مطياف الأشعة تحت الحمراء

Test scan Shimadzu FT-IR ٨٠٠٠ series

٣- جهاز قياس الدالة الحامضية

pH Meter ,PW ٩٤٢١, Philips, England

٤- جهاز قياس درجة الانصهار

Electrothermal Melting point, Gowlland, England .

٥- جهاز قياس التوصيلية

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

٦- ميزان حساس الكتروني ذو اربع مراتب عشرية

Balance BP ٣٠١٥,Sartorius,Germany.

٧- فرن تجفيف بمدى حراري (٣٠٠-٠) م°

Oven BS Size two ,Gallenkamp, England.

٨- حمام مائي

Water bath -٩٠ , Humbury, England .

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

Chemicals

٢-٢ المواد الكيميائية

تم استخدام المواد الكيميائية الآتية والمجهزة من الشركات المبينة إزاء كل منها:-

أ- المواد المجهزة من قبل شركة B.D.H

ت	المادة	الصيغة	النقاوة
١-	Amberlite Resin IR – ١٢٠ (Na)	—	Standard grade
٢-	Amberlite Resin IRA -٤٠٠ (Cl)	—	Standard grade
٣-	Carbon tetra chloride	CCl _٤	٩٩.٩%
٤-	Citric acid	C _٦ H _٨ O _٧	٩٩.٥%
٥-	Dimethylformamide	C _٣ H _٧ NO	٩٩%
٦-	Cupric chloride	CuCl _٢	٩٩%
٧-	Dioxan	C _٤ H _٨ O _٢	٩٩.٥%
٨-	Ferrous sulphate heptahydrate	FeSO _٤ .٧H _٢ O	٩٩%
٩-	Ferric Chloride	FeCl _٣	٩٦%
١٠-	Glacial acetic acid	CH _٣ COOH	٩٩%

١١-	Hydrochloric acid	HCl	Analar
١٢-	Lead nitrate	Pb(NO ₃) ₂	٩٩%
١٣-	m- bromoaniline	C ₆ H ₄ Br.NH ₂	٩٨%
١٤-	Potassium chromate	K ₂ CrO ₄	٩٧%
١٥-	Sodium nitrite	NaNO ₂	٩٦%
١٦-	Nitric acid	HNO ₃	Analar
١٧-	Strontium chloride hexahydrate	SrCl ₂ .٦H ₂ O	٩٩%

ب- المواد المجهزة من قبل شركة Fluka

ت	المادة	الصيغة	النقاوة
١-	Aluminum nitrate nonahydrate	Al(NO ₃) ₃ .٩H ₂ O	٩٨.٥%
٢-	Bismuth nitrate Pentahydrate	Bi(NO ₃) ₃ .٥H ₂ O	٩٧%
٣-	Ammonium acetate	CH ₃ COONH ₄	٩٨%
٤-	Benzil	C ₁₄ H ₁₀ O ₂	٩٨%
٥-	Hexamethylenetetramine	C ₆ H ₁₂ N ₄	٩٨%

٦-	Palladium nitrate dehydrate	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	٩٨٪
٧-	Nickel chloride hexahydrate	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	٩٨٪
٨-	Silver nitrate	AgNO_3	>٩٩٪
٩-	Sodium hydroxide	NaOH	٩٧٪
١٠-	Sodium Chloride	NaCl	٩٨٪
١١-	Tartaric acid	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	٩٩٪
١٢-	Calcium chloride	CaCl_2	٩٧٪
١٣-	Ammonium chloride	NH_4Cl	٩٨٪
١٤-	Sodium fluoride	NaF	٩٩٪

ج- المواد المجهزة من قبل شركة MERCK

ت	المادة	الصيغة	النقاوة
١-	Ammonium molybdate	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	٩٩.٩٪
٢-	Arsenic Oxide	As_2O_3	٩٩.٩٪
٣-	Ascorbic acid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	٩٩٪
٤-	Barium nitrate	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	٩٨٪
٥-	Cobalt nitrate hexahydrate	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	٩٩.٩٪
٦-	Magnesium nitrate hexahydrate	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	٩٩.٩٪
٧-	Manganese chloride tetra hydrate	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	٩٩.٩٪

٨-	Sodium tungstate dehydrate	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	٩٩%
٩-	Zinc Sulfate hepta hydrate	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	٩٩.٩%
١٠-	Ammonium ceric nitrate	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	٩٨%
١١-	١,١٠-Phenanethroline	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	٩٩%
١٢-	٥-Sulfosalicylic acid	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	٩٨%
١٣-	Ethylenediaminetetraacetic acid disodium dehydrate	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8 \text{N}_2 \text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	٩٩%

د- المواد المجهزة من شركات أخرى

ت	المادة	الصيغة	النقاوة	الشركة
١-	Acetic acid	CH_3COOH	Analar	GCC
٢-	Buffer powder	—	—	Pye Unicam
٣-	Chloroform	CH_2Cl	٩٩%	Ferck
٤-	Ethyl alcohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	٩٩.٩٨%	GCC
٥-	Oxalic acid	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	٩٩%	Flosons
٦-	Cadmium chloride	CdCl_2	Pure	RIEDEL-DEHAEN AG SEELZE-HANNOVER
٧-	Mercuric nitrate dehydrate	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	٩٩%	Williams

٢-٣ تحضير المركب العضوي ٤,٥ - ثنائي فنيل اميدازول

٤,٥ diphenyl imidazole

حُضِر مشتق الأميدازول^(١٨٣) وذلك من خلال إضافة (١٠٠) مليلتر من حامض الخليك الثلجي إلى مزيج مكون من (٤.٢) غرام من البنزل benzil و(٠.٥٢) غم (٠.٠٠٤) مول من سداسي مثيلين رباعي امين و(١٢.٠) غم (٠.١٥) مول من خلاص الأمونيوم في ورق زجاجي سعة ٢٥٠ مليلتر, تم تصعيد المحلول لمدة ساعة واحدة باستعمال المكثف العاكس , ومن ثم نقل المحلول إلى بيكر سعة (١) لتر بعد تبريده, وخفف بإضافة (٤٠٠) مليلتر من الماء المقطر, تم ترسيب مشتق الأميدازول بإضافة محلول هيدروكسيد الأمونيوم ذي تركيز (٠.٨٨) مولاري , وبعد إتمام عملية الترسيب رشح الراسب الأبيض وغسل عدة مرات بالماء المقطر , تمت إعادة بلورته باستخدام الكحول الأثيري للحصول على راسب ابيض, ترك الراسب ليحفظ في الهواء , النسبة المئوية للناتج (٨٠%), ودرجة انصهاره (٢٢٩-٢٣١)م^(١٨٤).

٢-٤ تحضير الكاشف ٢- (٣-بروموفنيل آزو) - ٤,٥ - ثنائي فنيل أميدازول

٢-(٣-bromo phenylazo)-٤,٥-diphenyl imidazole

حضر ملح الدايزونيوم بإتباع الطريقة المقترحة من قبل Shibata^(١٨٥), وذلك بإذابة (١.٧٢٠٣) غم (٠.٠١) مول من ٣- بروموانيلين في مزيج مكون من (٢) مليلتر (١٢) مولاري حامض الهيدروكلوريك و (١٠) مليلتر من الماء المقطر , برد المزيج الى درجة (-٥ م^٥) واضيف إليه (١٠) مليلتر من محلول نترت الصوديوم المائي ١٠% قطرة قطرة مع التحريك المستمر مع ملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق (٥ م^٥) , ترك المحلول ليستقر لمدة (١٥) دقيقة لإتمام عملية الديزرة , تبعها اضافة محلول الدايزونيوم قطرة قطرة مع التحريك المستمر الى محلول (٢.٢٦) غم (٠.٠١) مول من مشتق الاميدازول المذاب في مزيج من الكحول الاثيري (٢٠٠) مل و(٥٠) مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (١٠%) و (٥٠) مل من بيكاربونات الصوديوم (١٠%) المبرد الى درجة (٠ م^٥) , لوحظ تلون المحلول باللون الأحمر الغامق , ترك المحلول إلى اليوم التالي , حيث تكون راسب برتقالي اللون عند إضافة الماء المقطر , رشح وغسل عدة مرات بالماء المقطر واعيدت بلورته باستعمال مزيج

الكحول الايثيلي والماء بنسبة (١:١) ثم ترك ليجف في الهواء , النسبة المئوية (٨٥%) ودرجة انصهاره (١٦٤-١٦٦) م°

٥-٢ تحضير المحاليل القياسية

Preparation of Standard Solutions.

أ- محلول ايون النحاس (II) القياسي (١٠٠) جزء بالمليون

حضر بإذابة (٠.٠٢١٢) غرام من كلوريد النحاس (CuCl_2) بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة (١٠٠) مليلتر ثم اكمل الحجم إلى حد العلامة ، ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل القياسية الاخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر .

ب- محلول ايون الفضة (I) القياسي (١٠٠) جزء بالمليون

حضر بإذابة (٠.٠١٥٨) غرام من نترات الفضة (AgNO_3) بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة (١٠٠) مليلتر ثم اكمل الحجم الى حد العلامة ، ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل القياسية الاخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر .

ج- محلول ايون البلاديوم (II) القياسي (١٠٠) جزء بالمليون

حضر بإذابة (٠.٠٢٥٠) غرام من نترات البلاديوم المائي ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة (١٠٠) مليلتر ثم اكمل الحجم الى حد العلامة ، ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل القياسية الاخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر .

د- تحضير محاليل الكاشف ٢- (٣- بروموفينيل ازو)-٤,٥- ثنائي فنيل اميدازول

١- محلول الكاشف بتركيز (١٠^{-٣} × ١) مول . لتر^{-١} .

اذيب (٠.٠٤٠٣) غم من الكاشف الصلب في قنينة حجمية سعة (١٠٠) مليلتر بكمية قليلة من الكحول الايثيلي , ثم اكمل الحجم الى حد العلامة بنفس الكحول.

٢- محلول الكاشف بتركيز (١٠^{-٤} × ١) مول.لتر^{-١}

حضر بأخذ (٥ مل) من محلول الكاشف المحضر أعلاه إلى قنينة حجمية سعة ٥٠ مليلتر وأكمل الحجم الى حد العلامة بواسطة الكحول الايثيلي .

هـ- تحضير محاليل عوامل الحجب

حضرت محاليل عوامل الحجب التالية في قنينة حجمية سعة ١٠٠ مليلتر بالماء المقطر

بتركيز (٠.٠١) مول . لتر^{-١} وكما موضح في الجدول التالي :-

ت	المادة المحضرة	الوزن (غم)
١-	محلول حامض التارتريك	٠.١٥٠٠
٢-	محلول حامض الاوكزاليك	٠.٠٩١٠
٣-	محلول حامض الستريك	٠.١٩٢١
٤-	محلول حامض الاسكوريك	٠.١٧٦١
٥-	محلول حامض ٥- سلفوسالسليك	٠.٢٤٥٢
٦-	محلول فلوريد الصوديوم	٠.٠٤١٩
٧-	محلول ١٠,١ فينانثرولين	٠.١٩٨٢

٠.٣٧٢٢	محلول Na ₂ -EDTA	-٨
--------	-----------------------------	----

و- تحضير محاليل الايونات الفلزية

اولاً:- تحضير محاليل قياسية بتركيز (١٠٠٠) جزء بالمليون من ايون كل فلز وبحجم ٢٥٠ مليلتر من الماء المقطر وكما مبين في الجدول التالي:-

الوزن/غم	المركب المحضر	الايون	ت
٠.٦٩٠٠	نترات الكاديوم المائية	الكاديوم(II)	-١
١.٢٤٤٠	كبريتات الحديد المائية	الحديد(II)	-٢
٠.٤٠٠٠	نترات الرصاص المائية	الرصاص(II)	-٣
١.٠١٢٠	كلوريد النيكل المائي	النيكل(II)	-٤
٠.٦٣٥٠	كلوريد الصوديوم	الصوديوم(١)	-٥
٠.٦٤٧٠	نترات البوتاسيوم	البوتاسيوم(١)	-٦
٠.٤٧٥٠	نترات الباريوم	الباريوم(II)	-٧
٣.٤٧٧٠	نترات الألمنيوم	الألمنيوم(III)	-٨
١.٢٣٥٠	نترات الكوبلت المائية	الكوبلت(II)	-٩
٠.٤٢٦٨	نترات الزنبيق المائية	الزنبيق(II)	-١٠
١.١٣٧٠	نترات الخارصين المائية	الخارصين(II)	-١١
٠.٦٩١٨	كلوريد الكالسيوم	الكالسيوم(II)	-١٢

٠.٩٠٠٠	كلوريد المنغنيز المائي	المنغنيز (II)	-١٣
٢.٦٣٥٠	نترات المغنيسيوم المائية	المغنيسيوم (II)	-١٤
٠.٧٤٣١	كلوريد الامونيوم	الامونيوم (I)	-١٥
٠.٧٦٠٠	كلوريد السترونشيوم المائي	السترونشيوم (II)	-١٦
٠.٤١٠٠	كرومات البوتاسيوم	الكروم (VI)	-١٧
٠.٤٤٧٥	تنكستات الصوديوم	التنكستن (VI)	-١٨
٠.٦٩٨٣	كلوريد الحديد	الحديد (III)	-١٩
٠.٩٧٨٠	نترات السيريوم الأمونية	السيريوم (IV)	-٢٠
٠.٥١١٠	مولبيدات الامونيوم	المولبيديوم (VI)	-٢١
٠.٥٣٢٠	بوتاسيوم رباعي كلورو بلاتينات	البلاتين (II)	-٢٢
٠.٣٢٥٩	نترات الثاليوم	الثاليوم (I)	-٢٣

٢٤- ايون الزرنيخ :-أذيب (٠.٢٦٤٠) غرام من اوكسيد (As₂O₃) بإضافة (٠.٢) مولاري من هيدروكسيد الصوديوم ثم حمض المحلول بإضافة (٢) مل من حامض الهيدروكلوريك بتركيز (٦) مولاري وأكمل الحجم بالماء المقطر إلى (١٠٠) مليلتر .

٢٥- ايون الفناديوم :- أذيب ٠.١١٤٩ غم من ملح فنادات الامونيوم (NH₄VO₃) في قليل من محلول ٠.٢ مولاري NaOH بعد ذلك حمض المحلول بحامض H₂SO₄ بتركيز ٦ مولاري ثم اكمل الحجم إلى ٥٠ مليلتر بالماء المقطر.

٢٦- ايون البزموت :- أذيب (٠.٢٣٢١) غم من نترات البزموت بإضافة (٠.١) مل من حامض النتريك المركز وأكمل الحجم بالماء المقطر إلى (١٠٠) مليلتر .

ثانيا:- محاليل الايونات الفلزية بتركيز مختلفة

تم تحضير محاليل للأيونات الفلزية بتركيزات مختلفة وذلك من خلال التخفيف المتعاقب للمحاليل المحضرة في أولاً.

ز- تحضير المحاليل المنظمة (١٨٦)

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

pH	X(ml) Na_2HPO_4	Y(ml) citric acid
٢.٢	٠.٤٠	١٩.٦
٣	٤.١١	١٥.٨٩
٤	٧.٧١	١٢.٢٩
٥	١٠.٣٠	٩.٧٠
٥.٥	١١.٣٧	٨.٦٣
٦	١٢.٦٣	٧.٣٧
٧	١٦.٤٧	٣.٥٣
٨	١٩.٤٥	٠.٥٥

٦-٢ دراسة طيفية للكاشف

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

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

أخذت مجموعة من أنابيب الاختبار ووضع في كل منها (١) مليلتر من محاليل الأيونات الفلزية المختلفة (٣٠) أيون بتركيز (١٠٠٠) جزء بالمليون ، ثم أضيف إليها محلول الكاشف بتركيز (١×١٠^{-٣}) مولاري قطرة فقطرة مع الرج إلى أن يصبح حجم الكاشف المضاف (٣) مليلتر مع ملاحظة ظهور لون جديد أو تكون راسب أثناء عملية الإضافة بعدها سخن المزيج إلى درجة حرارة (٦٠)°م في حمام مائي لمدة عشر دقائق .

بعد ذلك قسم المزيج إلى قسمين أضيف إلى أحدهما قطرات من محلول (٠.٠١) مولاري هيدروكسيد الصوديوم في حين أضيف للآخر قطرات من (٠.٠١) مولاري من حامض الهيدروكلوريك وذلك لمعرفة تأثير الدالة الحامضية على التفاعل وتسجيل النتائج المستحصلة حيث الغرض من هذه الدراسة معرفة الأيونات التي تتفاعل مع الكاشف والاستفادة منها في التحليل النوعي.

٨-٢ دراسة طيفية للكاشف مع أيونات النحاس (II) والفضة (I) والبلاديوم (II) .

تم أخذ ثلاثة قناني حجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع في كل منها (١) مليلتر من محلول (١٠٠) جزء بالمليون من أيونات النحاس (II) والفضة (I) والبلاديوم (II) كلاً على انفراد ، بعد ذلك تبعها إضافة (٣) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (١٠^{-٤}×١) مولاري وأكمل الحجم بالماء المقطر إلى حد العلامة ، وبعدها تم إجراء مسح طيفي لهذه المحاليل في المنطقة (١٨٠-١١٠٠) نانوميتر مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها في خلية المرجع ، كذلك تم إجراء مسح طيفي ضمن المدى نفسه من الأطوال الموجية لمحاليل الأيونات والكاشف كلاً على انفراد مقابل محاليل المرجع لكل منها .

٩-٢ تحديد الظروف الفضلى

تبيين من الفقرة السابقة ان قمم الامتصاص الاعظم (λ_{max}) هي (٥٠٦، ٥٠٢، ٥٢٠) نانوميتر لكل من معقد النحاس والفضة والبلاديوم على التوالي ، بعدها استكملت التجارب الاتية لتحديد الظروف الفضلى لكل معقد وكما ياتي:-

١-٩-٢ حجم الكاشف المضاف

أ- اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر و اضيف الى كل منها (١) مليلتر من (٥) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس (II) , ثم أضيف اليها على التوالي حجوم مختلفة من محلول الكاشف بتركيز ($10^{-4} \times 1$) مولاري تراوحت من (١ الى ٧) مليلتر ثم اكمل الحجم إلى حد العلامة بالماء المقطر وسجل الامتصاص عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (٥٠٦) نانوميتر ولكل محلول مقابل محلول الكاشف كمرجع ولكل المحاليل المقاسة .

ب- اعيدت طريقة العمل نفسها المتبعة في الخطوة (أ) لتحديد حجم الكاشف اللازم لاتمام التفاعل مع ايون الفضة (I) والبلاديوم (II) وسجل الامتصاص عند الاطوال الموجية (٥٠٢) و(٥٢٠) نانوميتر على التوالي .

٢-٩-٢ استقرارية المعقدات المتكونة مع الزمن

أ- اخذت قنينة حجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (٥) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس (II) ثم اضيف اليها الحجم الأفضل من الكاشف و اكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر ثم قيس الامتصاص لهذا المحلول عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم للمعقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع وبفترات زمنية ولمدة ٢٤ ساعة .

ب- اعيدت طريقة العمل نفسها المتبعة في الخطوة (أ) مع معقدات ايونات الفضة (I) والبلاديوم (II) وسجلت الامتصاصية عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم لهذه المعقدات مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع .

٣-٩-٢ تأثير درجة الحرارة

أ- اخذت قنينة حجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (٥) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس (II) ثم اضيف اليها الحجم الافضل من الكاشف واكمل الحجم بالماء المقطر إلى حد العلامة ، بعدها وضعت في حمام مائي ذي مدى من درجات الحرارة تراوحت من (٥-٨٠)°م ثم قيس الامتصاص لهذه المحاليل عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم للمعقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع .

ب- اعيدت التجربة المتبعة في الخطوة (أ) مع معقدات الفضة والبلاديوم وسجل الامتصاص عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم لكل معقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع .

٤-٩-٢ تأثير الدالة الحامضية

أ- دراسة تأثير الدالة الحامضية على معقد النحاس:-

اخذت مجموعتان من القناني الحجمية سعة (١٠) مل ووضع في كل منها (١) مليلتر من تركيز (٥) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس (II) ثم اضيف الى كل منها الحجم الافضل من الكاشف بعدها اضيف الى المجموعة الاولى حجوم مختلفة من محلول (٠.٠١) مولاري حامض الهيدروكلوريك وفي المجموعة الثانية حجوم مختلفة من محلول (٠.٠١) مولاري من هيدروكسيد الصوديوم ثم اكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة وبذلك تم الحصول على مدى واسع من الدالة الحامضية ، بعدها قيس الامتصاص عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم للمعقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها لكل محلول في خلية المرجع .

ب - دراسة تأثير الدالة الحامضية على معقدات الفضة والبلاديوم :-

اعيدت التجربة اعلاه في الخطوة (أ) مع معقدات ايونات الفضة والبلاديوم بتركيز (٥) جزء بالمليون لكل منهما وسجل الامتصاص عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم لكل معقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع .

٢- ١٠- بناء منحنيات المعايرة Construction of calibration curves

٢-١٠-١-1 منحني المعايرة لمعقد النحاس

حضرت سلسلة من محاليل ايون النحاس (II) وبتراكيز تراوحت ما بين (٠.٠١-١) جزء بالمليون والحاوية على (٥) مليلتر من الكاشف ذي التركيز (١ × ١٠^{-٤}) مولاري في قناني حجمية سعة (١٠) مل (مع اتباع الظروف الفضلى المثبتة ، وقيست المحاليل عند الطول الموجي (٥٠٦) نانوميتر .

٢-١٠-٢-2 منحني المعايرة لمعقد الفضة

حضرت سلسلة من محاليل ايون الفضة (I) وبتراكيز تراوحت ما بين (٠.٠١-١.٣) جزء بالمليون والحاوية على (٣) مليلتر من الكاشف ذي التركيز (١ × ١٠^{-٤}) مولاري في قناني حجمية سعة (١٠) مل (مع اتباع الظروف الفضلى المثبتة ، وقيست المحاليل عند الطول الموجي (٥٠٢) نانوميتر .

٢- ١٠- ٣- منحني المعايرة لمعقد البلاديوم

حضرت سلسلة من محاليل ايون البلاديوم (II) وبتراكيز تراوحت ما بين (٠.٠١-١) جزء بالمليون والحاوية على (٣) مليلتر من الكاشف ذي التركيز (١ × ١٠^{-٤}) مولاري في قناني حجمية سعة (١٠) مل (مع اتباع الظروف الفضلى المثبتة ، وقيست المحاليل عند الطول الموجي (٥٢٠) نانوميتر .

٢- ١١- دراسة طبيعة المعقدات الذاتية

من خلال هذه الدراسة تم ايجاد نسبة الايون الفلزي الى العضيدة للمعدات المتكونة في المحلول وباستعمال طريقتي التغيرات المستمرة والنسب المولية.

٢-١١-١ طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) (١٨٢)

Continuous Variations (Job's) method

أخذت ثلاث مجاميع من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها حجوم مختلفة تراوحت ما بين (٠.٥-٤.٥) مليلتر من تركيز (١ × ١٠^{-٤}) مولاري من محلول ايون النحاس (II) في المجموعة الأولى ومن محلول ايون الفضة (I) وبالتركيز نفسه في المجموعة الثانية ومن محلول ايون البلاديوم (II) وبالتركيز نفسه في المجموعة الثالثة ثم أضيف إليها حجوم مختلفة تراوحت ما بين (٠.٥-٤.٥) مليلتر من الكاشف وتركيز (١ × ١٠^{-٤}) مولاري بحيث يصبح الحجم في جميع القناني متساوياً مع الاختلاف بنسب الإضافات مع إتباع الظروف الفضلى لكل معقد ثم اكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وسجل الامتصاص عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم لكل معقد مقابل محاليل الكاشف المحضرة بالطريقة نفسها كمحلول مرجع.

Mole Ratio Method

٢-١١-٢ طريقة النسب المولية (١٨٧)

أخذت ثلاثة مجاميع من القناني الحجمية ووضع في كل مجموعة (٢.٥) مليلتر من تركيز (١ × ١٠^{-٤}) مولاري في محاليل أيونات النحاس (II)، الفضة (I) والبلاديوم (II) على التوالي ، ثم أضيف إليها حجوم مختلفة من الكاشف بتركيز (١ × ١٠^{-٤}) مولاري تراوحت ما بين (٠.٥-٧) مليلتر ثم اتبعت الظروف الفضلى المثبتة لكل معقد و اكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة وقيس الامتصاص لكل مجموعة عند λ_{max} لكل معقد .

٢-١٢ تعيين شحنة المعقد (١٨٨)

أ- معقد النحاس

تم تعيين شحنة المعقد بطريقة كروموتوغرافيا التبادل الايوني باستعمال مبادل سالب نوع (CI) Amberlite Resin IR-٤٠٠ واخر موجب نوع (Na) Amberlite Resin IR-١٢٠ اذ اجريت عملية الانتفاخ للمبادل بوضعه في الماء المقطر لمدة ٢٤ ساعة مع إتباع بقية العوامل الأخرى لتحضير المبادل ، ثم اخذ عمودان قطر الواحد منهما (٢) سم ووضع في نهايته السفلى صوف زجاجي ، بعدها ملئ العمود بالمبادل وبارتفاع (٣) سم مع الاخذ بنظر الاعتبار عدم ترك مسافات بين حبيبات المبادل وأن يغطي السطح العلوي للمبادل بالماء المقطر اللأأيوني بمسافة (٢) سم بعدها أخذت قنيتان حجميتان سعة (٢٥) مليلتر ووضع في كل منها (٢.٥) مليلتر من محلول أيون النحاس بتركيز (٥) جزء بالمليون ثم اضيف لها (١٢.٥) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (1×10^{-4}) مولاري وبعدها اكمل الحجم بالماء المقطر اللأأيوني لغاية العلامة ثم سكبت احدهما في العمود الذي يحتوي مبادلاً أيونياً سالباً والاخرى في العمود الذي يحتوي على مبادل أيوني موجب وعلى أربع دفعات ، ثلاث دفعات بحجم (٥) مليلتر والاخيرة (١٠) مليلتر ثم قيس الامتصاص عند (٥٠٦) نانوميتر لمحلول معقد النحاس النازل من كل من عمودي المبادل الايوني .

ب- معقد الفضة والبلاديوم

أعيدت طريقة العمل في اعلاه لكل من معقدي الفضة والبلاديوم وقيس الامتصاص عند الاطوال الموجية (٥٠٢) ، (٥٢٠) نانوميتر على التوالي .

١٣-٢ الدقة Precision

عينت دقة الطريقة التحليلية بإيجاد الانحراف القياسي (S.D) والانحراف القياسي النسبي المئوي (%R.S.D) لسبعة محاليل بالتركيز نفسه لكل معقد من المعقدات الثلاثة مع تثبيت الظروف الفضلى الخاصة بكل معقد بعدها يتم قياس الامتصاصية عند λ_{max} لكل معقد مقابل محلول الكاشف كمرجع والمحضر تحت الظروف نفسها.

١٤-٢ الضبط Accuracy

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

$$E_{rel} \% = \frac{d}{\mu} \times 100 \dots \dots \dots (2-1)$$

إذ أن :-

$d =$ الفرق بين القراءة التحليلية والحقيقية

$\mu =$ القيمة الحقيقية

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

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

١٥-٢ الحجب (١٨٩ ، ١٩٠) Masking

١-١٥-٢ حجب الايونات التي يمكن ان تتداخل مع أيون النحاس (II)

١- اخذت قنينة حجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مايلتر من تركيز (٥) جزء بالمليون من محلول أيون النحاس وأضيف اليها (٥) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (1×10^{-4}) مولاري واتبعت الظروف الفضلى لتكوين معقد النحاس وأكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (٥٠٦) نانوميتر مقابل محلول الكاشف في خلية المرجع.

٢- اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع في كل منها (١) مليلتر من محلول ايون النحاس بتركيز (٥) جزء بالمليون ، بعد ذلك اضيف اليها (١) مليلتر من محاليل الايونات المتداخلة كلاً على افراد ، ثم اضيف اليها (٥) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز $(10^{-4} \times 1)$ مولاري ورفعت الدالة الحامضية الى (٧) واتبعت بقية الظروف الفضلى لتكوين معقد النحاس واكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (٥٠٦) نانوميتر مقابل محلول المرجع ، الغرض من هذه الدراسة معرفة تأثير الايون المتداخل على امتصاصية معقد النحاس.

٣- اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (٥) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس ، ثم أضيف (٢) مليلتر من (٠.٠١) مولاري من عوامل الحجب المختلفة عند $\text{PH} = ٧$ والعوامل هي حامض التارتريك ، حامض الاوكزاليك ، حامض الستريك ، حامض الاسكوربك ، حامض ٥- سلفوسالسليك ، فلوريد الصوديوم ، ١٠،١ ، فينانثرولين و EDTA كلاً على افراد ، بعدها تم اضافة (٥) مليلتر من محلول الكاشف ذي التركيز $(10^{-4} \times 1)$ مولاري ثم نظمت الدالة الحامضية الى (٧) واتبعت بقية الظروف الفضلى لتكوين معقد النحاس واكمل الحجم إلى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند (٥٠٦) نانوميتر مقابل محلول المرجع ، الغرض من هذه الدراسة هو تحديد مدى تأثير عوامل الحجب على امتصاصية المعقد قيد الدراسة .

٤- تم تكوين محلولين ، محلول رقم (١) يتكون من (٠.٠١) مولاري عند $\text{pH} = ٧$ من حامض ٥- سلفوسالسليك ومحلول رقم (٢) يتكون من (٠.٠١) مولاري من فلوريد الصوديوم عند $\text{pH} = ٧$ ، ثم اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (٥) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس ثم اضيف اليها حجوم مختلفة من احد المحلولين مع تثبيت حجم المحلول الآخر وكما مبين في الجدول رقم (٣-٦) مع مراعاة بقية الظروف الفضلى المثبتة لتكوين معقد النحاس ، وقيس الامتصاص عند λ_{max} لمعقد النحاس .

٢-١٥-٢ حجب الايونات التي تتداخل مع ايون الفضة (I)

أ- اعيدت طريقة العمل نفسها المتبعة في الخطوات (٣،٢،١) من الفقرة السابقة (٢-١٥-١) ولكن عند دالة حامضية (٥.٥) وقياس الامتصاص عند λ_{max} (٥٠٢) لمعقد الفضة .

ب- تم تكوين مزيجين ، المزيج رقم (١) يتكون من (٠.٠١) مولاري من كل من حامض التارتريك وحامض الستريك عند $pH = ٥.٥$ ، اما المزيج رقم (٢) فيتكون من (٠.٠١) مولاري من حامض الاوكزاليك و ١٠،١ - فينانثرولين عند $pH = ٥.٥$ ، ثم اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع في كل منها (١) مليلتر من تركيز (٥) جزء بالمليون من محلول ايون الفضة ثم اضيف اليها حجوم مختلفة من احد المزيجين مع تثبيت حجم المزيج الآخر، وكما مبين في الجدول رقم (٣-١١) مع مراعاة بقية الظروف الفضلى المثبتة لتكوين المعقد وقياس الامتصاص عند λ_{max} لمعقد الفضة .

٣-١٥-٢ حجب الايونات التي تتداخل مع ايون البلاديوم (II)

أ- اعيدت طريقة العمل نفسها المتبعة في الخطوات (٣،٢،١) من الفقرة السابقة (٢-١٥-١) ولكن عند دالة حامضية (٦) وقياس الامتصاص عند λ_{max} (٥٢٠) لمعقد البلاديوم .

ب- تم تكوين مزيجين ، المزيج رقم (١) يتكون من (٠.٠١) مولاري من حامض الاسكوربك وحامض ٥- سلفوسالسليك والمزيج رقم (٢) يتكون من (٠.٠١) مولاري من فلوريد الصوديوم و ١٠،١- فينانثروولين عند $pH = ٦$ ، ثم اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (٥) جزء بالمليون من ايون البلاديوم ثم اضيف اليها حجوم مختلفة من احد المزيجين مع تثبيت حجم المزيج الآخر وكما مبين في الجدول رقم (٣-١٦) مع مراعاة بقية الظروف الفضلى المثبتة للمعقد وقياس الامتصاص عند λ_{max} لمعقد البلاديوم .

٤-١٥-٢ دراسة تأثير تغيير حجم مزيج عوامل الحجب على امتصاصية المعقد

أ- اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من ايون النحاس بتركيز (٥) جزء بالمليون واضيف اليها (١) مليلتر من الايون المتداخل بتركيز (٧) جزء بالمليون ثم اضيف اليها حجوم مختلفة من مزيج عوامل الحجب المثبت في الخطوة (٤) من الفقرة (٢-١٥-١) والمتضمن المحلول رقم (١) والمحلول رقم (٢) بتركيز (٠.٠١) مولاري وعند $pH = ٧$ ، تبعتها اضافة (٥) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز $(١٠^{-٤} \times ١)$ مولاري واتباع الظروف الفضلى ثم اكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة ، وقياس الامتصاص عند λ_{max} لمعقد النحاس ، الغرض

من هذه الدراسة هو ايجاد افضل حجم من مزيج عوامل الحجب والذي يمكن ان يستعمل لتقدير ايون النحاس وكما مبين في الجدول رقم (٣-٧) .

ب- اتبعت طريقة العمل اعلاه مع ايوني الفضة والبلاديوم وباستعمال مزيج عوامل الحجب للفضة والمتضمن المزيج رقم (١) والمزيج رقم (٢) عند $pH = ٥.٥$ ومزيج عوامل الحجب لايون البلاديوم والمتضمن المزيج رقم (١) والمزيج رقم (٢) عند $pH = ٦$ ، قيس الامتصاص عند λ_{max} لكل من معقدي الفضة والبلاديوم وكما مبين في الجدول رقم (٣-١٢) والجدول رقم (٣-١٧) على التوالي .

١٦-٢ ترسيب المعقدات

١-١٦-٢ ترسيب معقد النحاس

تم تحضير معقد النحاس بنسبة ١:٢ وذلك من اضافة (٠.٤٠٣) غرام (٠.٠٠١) مول من الكاشف المذاب في الكحول الايثيلي وبحجم (٥٠) مليلتر بصورة تدريجية مع التحريك الى (٠.٠٦٧٢) غرام (٠.٠٠٠٥) مول من كلوريد النحاس المذاب في الماء المقطروب بحجم (٥٠) مليلتر ، حيث لوحظ تكون راسب احمر عند ترك المحلول ليستقر الى اليوم التالي ، رشح المحلول وغسل عدة مرات بالماء المقطر وترك ليجف .

٢-١٦-٢ ترسيب معقد الفضة

تم تحضير معقد الفضة بنسبة ١:١ من اضافة (٠.٤٠٣) غرام (٠.٠٠١) مول من الكاشف المذاب في الكحول الايثيلي وبحجم (٥٠) مليلتر بصورة تدريجية مع التحريك الى (٠.١٦٩٩) غرام (٠.٠٠١) مول من نترات الفضة المذاب في الماء المقطر وبحجم (٥٠) مليلتر حيث لوحظ تكون راسب برتقالي عند ترك المحلول ليستقر الى اليوم التالي ، رشح المحلول وغسل عدة مرات بالماء المقطر وترك ليجف .

٣-١٦-٢ ترسيب معقد البلاديوم

تم تحضير معقد البلاديوم بنسبة ١:٢ وذلك من اضافة (٠.٤٠٣) غرام من (٠.٠٠١) مول الكاشف المذاب في الكحول الايثيلي وبحجم (٥٠) مليلتر بصورة تدريجية مع التحريك الى (٠.١٣٣٢) غرام (٠.٠٠٠٥) من نترات البلاديوم المائية المذابة في الماء المقطر وبحجم (٥٠) مليلتر ، حيث لوحظ تكون

راسب احمر غامق عند ترك المحلول ليستقر الى اليوم التالي ، رشح المحلول وغسل عدة مرات بالماء المقطر وترك ليحفظ .

١٧-٢ دراسة ذوبانية الرواسب

بعد ان نقيت رواسب المعقدات الثلاثة باستعمال الكحول الايثيلي المطلق تم إجراء دراسة لمعرفة ذوبانية هذه الرواسب في بعض المذيبات القطبية وغير القطبية وهي الكحول الايثيلي ، الايثر ، الدايبوكسان ، الكلوروفورم ، البنزين ، رابع كلوريد الكربون ، الهبتان ، ثنائي مثيل فورماميد ، اسيتوفينون ، ماء مقطر وذلك باضافة كمية صغيرة ثابتة من الراسب في بيكر سعة (٢٥) مليلتر ، واضافة (٥) مليلتر من المذيب في كل مرة وتسجيل ما يحدث .

١٨-٢ قياس التوصيلية المولارية لرواسب المعقدات

تم تحضير محلول لكل من الرواسب المحضرة في الفقرة (٢-١٦) وبتركيز (٠.٠٠١) مولاري في مذبيبي الاسيتون والكحول الايثيلي ، إذ اخذ بيكران زجاجيان سعة (٢٥) مليلتر ووضع في كل منهما (٠.٠٠٩٤) غرام من راسب معقد النحاس واذيب احدهما باضافة (١٠) مليلتر من الأسيتون وأذيب الآخر باضافة (١٠) مليلتر من الكحول الايثيلي ، بعدها قيست توصيلية المحلول بجهاز التوصيلية ، واعيدت طريقة العمل نفسها بالنسبة لراسبي معقدي الفضة والبلاديوم وذلك بأخذ (٠.٠٠٥٥) غرام و (٠.٠٠٩٨) غرام من راسبي المعقدين على التوالي .

١٩-٢ اطياف الـ FT-IR لراسبي المعقدين والكاشف

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

٢٠-٢ التطبيقات

تم إجراء تطبيق للطريقة التحليلية المتبعة في البحث في تقدير ايون النحاس في مصل الدم وفي ماء شط الحلة .

١-٢٠-٢ تقدير النحاس في مصل الدم

تم اخذ عينة من الدم بحجم (٤) مليلتر واضيف اليها (٣) مليلتر من الماء الملكي المحضر مسبقاً ثم ترك لفترة (١٥) دقيقة لإكمال عملية هضم المحلول ، بعد ذلك وضع في جهاز الطرد المركزي لمدة (١٥) دقيقة وذلك لفصل مصل الدم عن البلازما ، اخذ (١) مل من المصل ووضع في قنينة حجمية سعة (١٠) مليلتر مع اضافة الحجم المثلى من المزيجين رقم (١) و (٢) من عوامل الحجب في الفقرة (٣-٤-٨) تلاها اضافة (٥) مليلتر من الكاشف بتركيز $(10^{-4} \times 1)$ مولاري مع مراعاة بقية الظروف الفضلى المثبتة ثم أكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (٥٠٦) نانوميتر مقابل محلول المرجع ، بعد ذلك تم تقدير ايون النحاس في نفس المصل باستخدام مطيافية الامتصاص الذري .

٢-٢٠-٢ تقدير النحاس في ماء شط الحلة

تم اخذ عينة من مياه شط الحلة بحجم (١) لتر واضيف اليها (٢٠) مليلتر من حامض النتريك المركز ، ثم وضع المحلول فوق صفيحة حارة وبخر المحلول لحين الحصول على حجم (١٠) مليلتر مع ملاحظة عدم غليانه ، بعد ذلك اخذ (١) مل من المحلول ووضع في قنينة حجمية سعة (١٠) مليلتر واضيف اليها الحجم الامثل من المزيجين رقم (١) و(٢) من عوامل الحجب في الفقرة (٣-٤-٨) ،تبعها اضافة (٥) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز $(10^{-4} \times 1)$ مولاري مع مراعاة بقية الظروف الفضلى المثبتة ثم اكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (٥٠٦) نانوميتر مقابل محلول المرجع ، بعد ذلك تم تقدير ايون النحاس في نفس ماء الشط باستخدام مطيافية الامتصاص الذري .

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

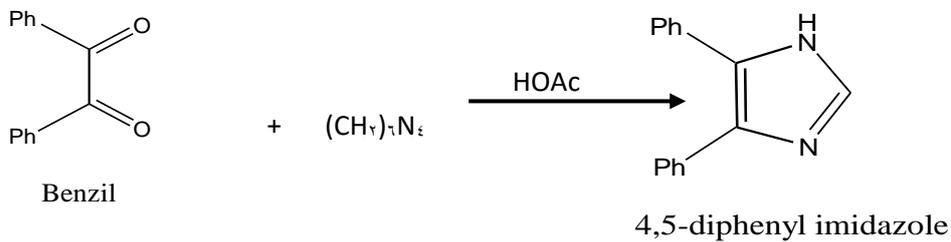
Results and discussion

١-٣ تحضير الكاشف ٢-(٣-برومو فنييل ازو)-٤,٥- ثنائي فنييل اميدازول

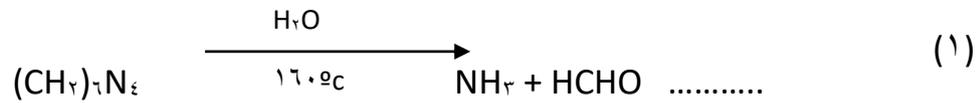
١-١-٣ تحضير المركب الأولي ٤,٥- ثنائي فنييل اميدازول

٤,٥-diphenyl imidazole

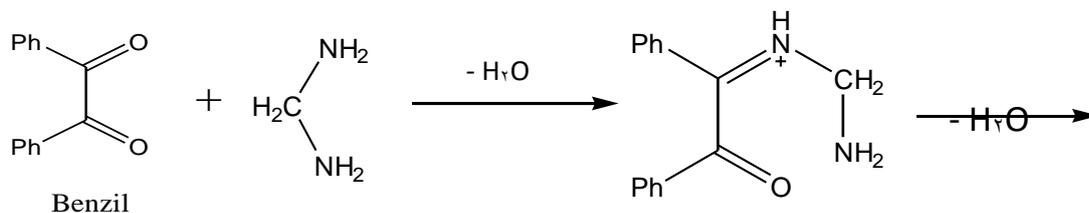
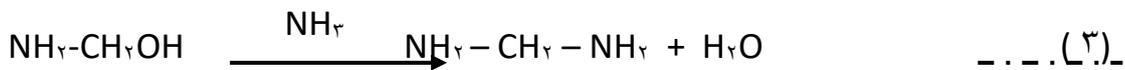
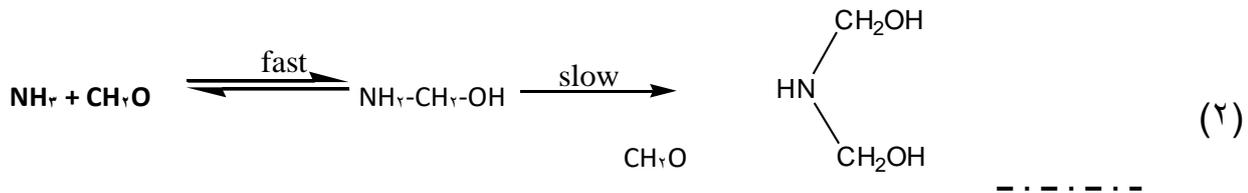
تم الاعتماد على طريقة تكاثف الكاربونيل مع الامونيا والالديهيد^(١٨٣) لتكوين مشتق الاميدازول (٤,٥-diphenyl imidazole) حيث يتفاعل البنزل (Benzil) وسداسي مثيلين رباعي الأمين Hexamethylenetetramine (HMTA) بوجود حامض الخليك للحصول على الناتج وكما موضح في المعادلة الآتية:-

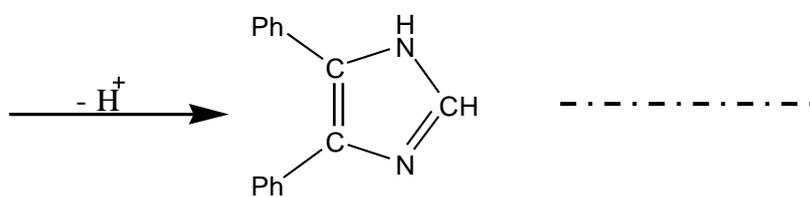
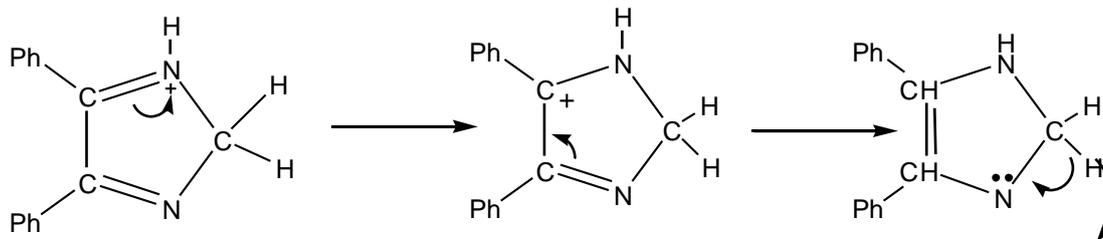


حيث بين كل من (Lebach) و (Alysworth)^(١٩٢, ١٩١) طريقة تحلل المركب (HMTA) سداسي مثيلين رباعي الأمين إلى الامونيا والفورمالديهايد في درجة حرارة (١٦٠ °م) وكما مبين في المعادلة الآتية:-



ويمكن وصف طريقة تحضير مشتق الاميدازول^(١٩٤, ١٩٣) ٤,٥- diphenyl imidazole كما يأتي:-





4,5- diphenylimidazole

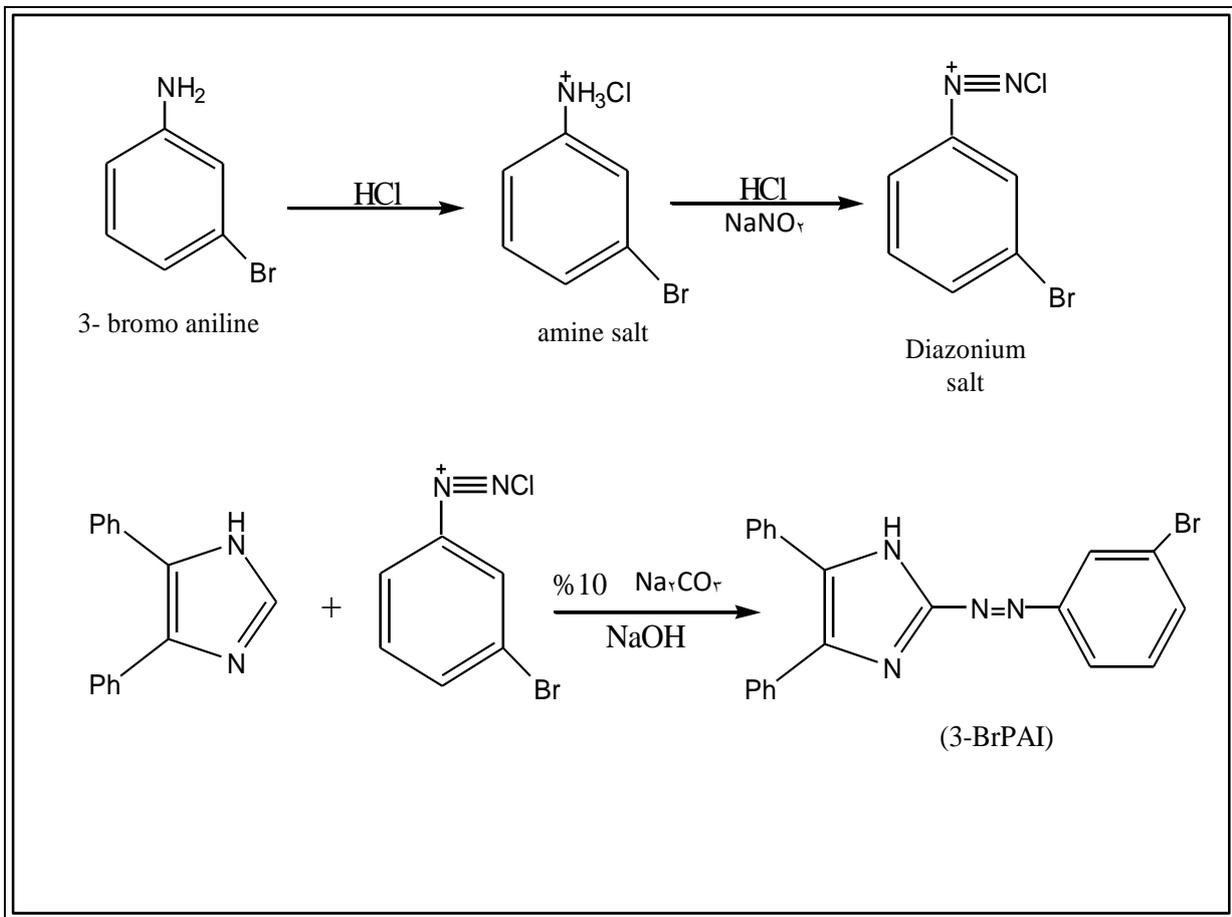
(ξ)

٣-١-٢ تحضير الكاشف ٢-(٣-برومو فنيل ازو)-٤,٥-ثنائي فنيل اميدازول

٢-(٣-Bromo phenyl azo)-٤,٥-diphenyl imidazole (٣-BrPAI)

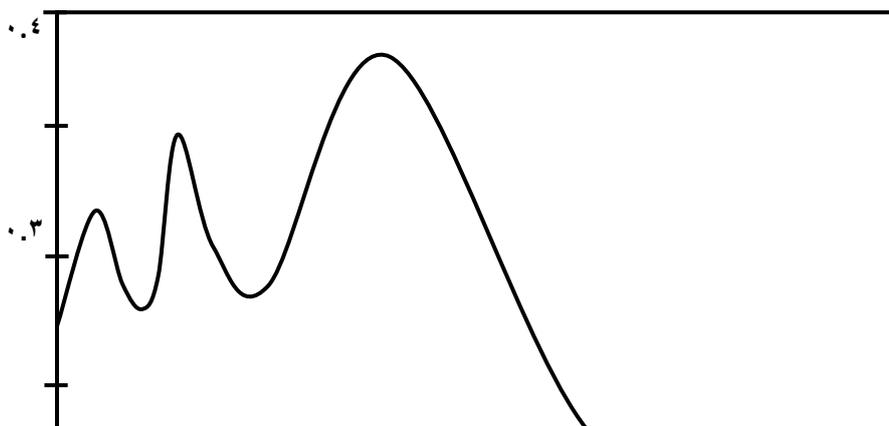
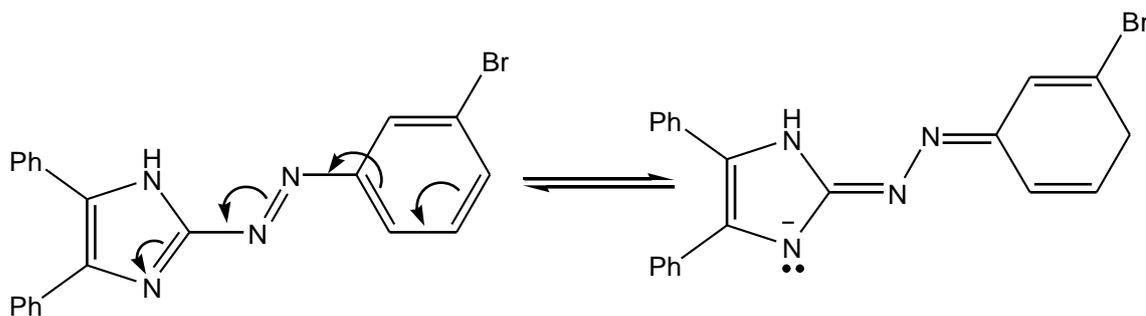
تم تحضير الكاشف اعتماداً على حقيقة حدوث الهجوم الالكتروفيلي على حلقة الاميدازول عند الموقع (٢) , حيث يزدوج ملح الدايزونيوم مع مشتق الاميدازول في محلول قلوي لإنتاج صبغات ازو حمراء (٦٠).

فقد اتبعت طريقة الباحث (Shibata) وجماعته^(١٨٥) في تحضير ملح الدايزونيوم للمركب ٣- بروموانيلين (٣-bromoaniline) بالطريقة التقليدية , بعد ذلك اضيف الملح الى محلول كحولي قاعدي لمشتق الاميدازول للحصول على الكاشف المذكور اعلاه وكما هو موضح في المعادلة التالية:-



٢-٣ طيف امتصاص الكاشف وتأثير الدالة الحامضية على محاليه

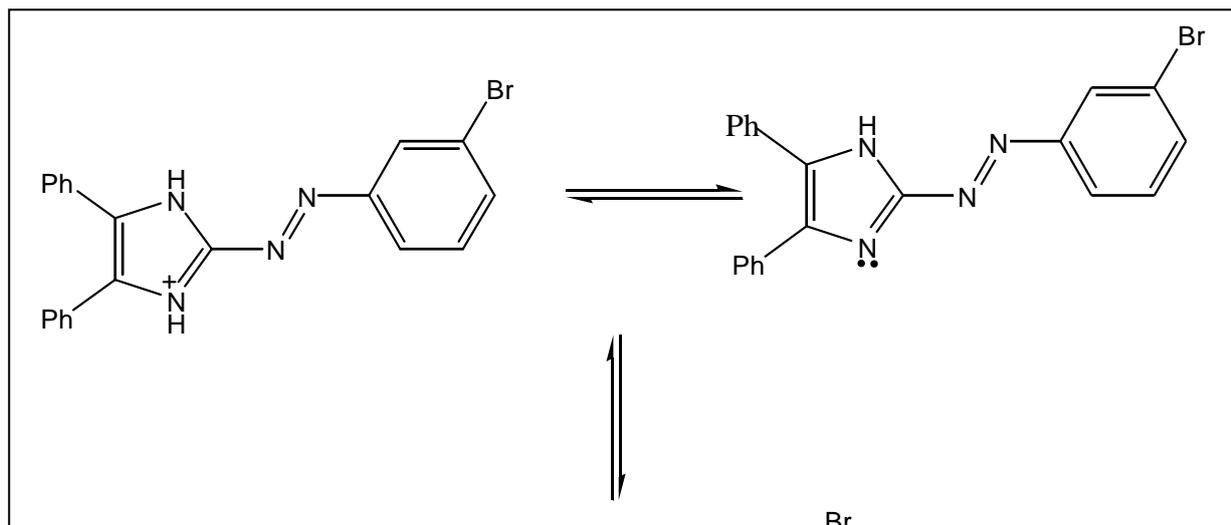
يبين الشكل (١-٣) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمحلول الكاشف (٣-BrPAI) في الكحول الايثيلي , حيث يعطي ثلاث قمم رئيسية الأولى عند طول موجي (٢٤٤) نانوميتر , والثانية عند (٢٨٨) نانوميتر وهي تمثل الاثارات الموضعية $\pi \rightarrow \pi^*$ للحلقات الاروماتية , أما القمة الثالثة فتظهر عند طول موجي (٤٣٠) نانوميتر وهي تمثل الانتقالات الالكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ العائدة للحلقات المقترنة من خلال مجموعة الازو والخاصة بانتقالات الشحنة والمعروف ان هذه الانتقالات تحدث بصورة رئيسية من حلقة البنزين إلى الحلقات غير المتجانسة^(١٩٥) , وهنا تحدث من الحلقة المتجانسة إلى حلقة الاميدازول عبر مجموعة الازو الجسرية وكما مبين في أدناه:



٠.٢
Abs

الشكل (١-٣) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمحلول الكاشف في الكحول الايثيلي

أما فيما يخص تأثير الدالة الحامضية على محلول الكاشف فقد وجد عدم تأثر هذه القمم عند تغيير الدالة الحامضية للمحلول في مدى من الـ PH يتراوح ما بين (١-٩) ، وعند زيادة قاعدية المحلول عن هذا المدى تبين حدوث إزاحة حمراء إلى طول موجي أعلى ، حيث يكون محلول الكاشف اصفر اللون في الأوساط الحامضية والمتعادلة والمتوسطة القاعدية ولكنه يصبح برتقالياً في الأوساط القاعدية القوية ، ويمكن تفسير هذه الحالة من خلال طور التوازن الآتي:-



	Neutral form
Protonated form	Yellow , $\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$
Yellow, $\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$	

Anion form
Orange , $\lambda_{\max} = 483 \text{ nm}$

٣-٣ الاختبارات الأولية لتفاعل الكاشف (٣-BrPAI) مع عدد من الايونات الفلزية

يبين الجدول (١-٣) نتائج الدراسة الأولية لتفاعل الكاشف مع (٣٠) ايون فلزي مع تثبيت ظروف التفاعل من تركيز ودرجة حرارة ودالة حامضية ، ومن خلال هذه النتائج تم التعرف على الايونات التي تتفاعل مع الكاشف والتي تعطي محاليل ملونة أو رواسب يمكن الإفادة منها في التحليل الكمي والنوعي ، اذ تبين من الدراسة ان الايونات التي يمكن تعطي كشافاً موجباً مع الكاشف هي: Ag^+ ، Cd^{2+} ، Co^{2+} ، Cu^{2+} ، Hg^{2+} ، Ni^{2+} ، Pd^{2+} ، Zn^{2+} أما بقية الايونات المدونة في هذا الجدول فأنها لاتعطي كشافاً موجباً ضمن ظروف التجربة المنتخبة .

الجدول (١-٣) نتائج الفحوصات الأولية لتفاعل الكاشف (٣-BrPAI) مع عدد من الايونات الموجبة

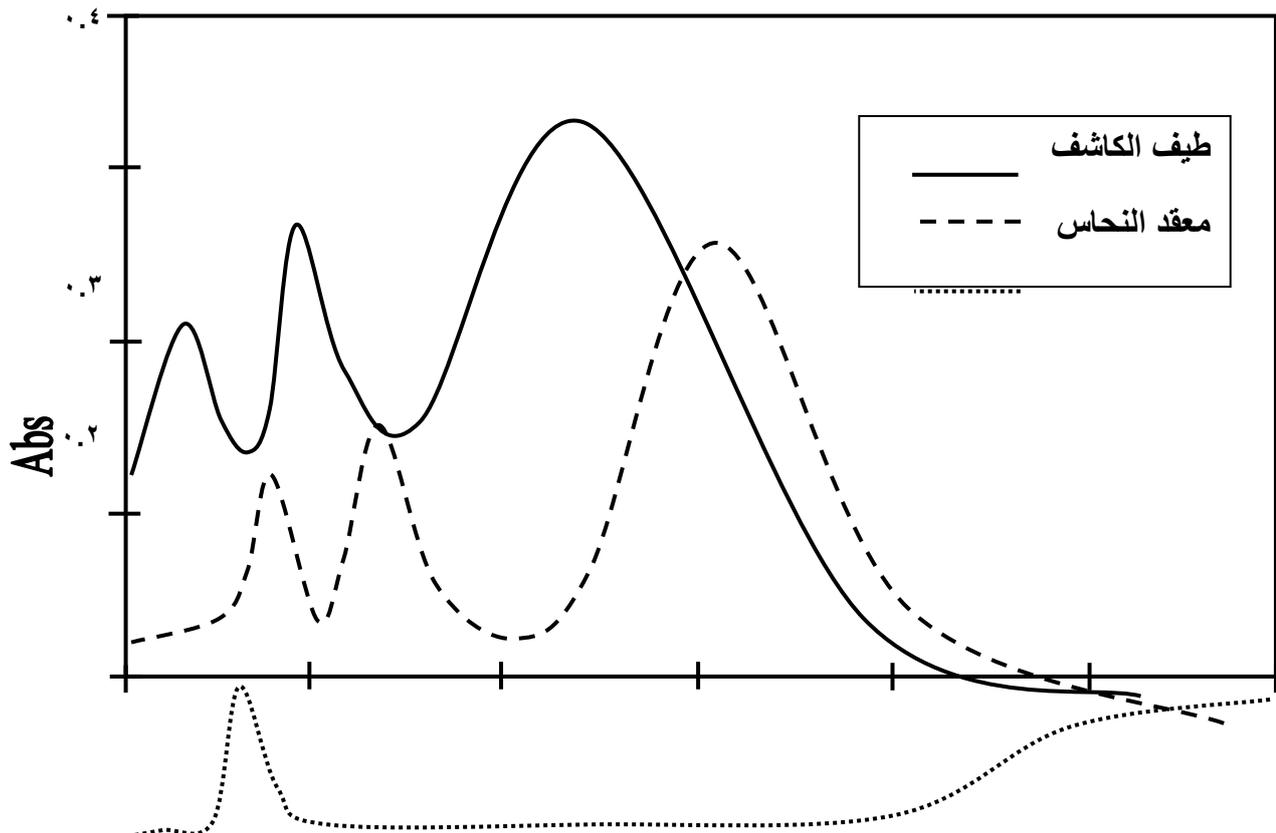
ت	الايون	لون محلوله	لون المحلول بعد إضافة الكاشف	لون المحلول أو الراسب في الوسط الحامضي	لون المحلول أو الراسب في الوسط القاعدي	لون المحلول أو الراسب بعد التسخين إلى ٦٠ م°	الاستنتاج
-١	Ag ⁺	عديم اللون	برتقالي فاتح	برتقالي فاتح	بني مصفر	برتقالي فاتح	يتفاعل
-٢	Al ³⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
-٣	As ³⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
-٤	Ba ²⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
-٥	Bi ³⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
-٦	Ca ²⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
-٧	Ce ⁴⁺	اصفر فاتح	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
-٨	Cd ²⁺	عديم اللون	برتقالي فاتح	اصفر فاتح	بني مصفر	وردي فاتح	يتفاعل
-٩	Co ²⁺	وردي فاتح	بني غامق	بني فاتح	اصفر	برتقالي شاحب	يتفاعل
-١٠	CrO ₄ ²⁻	برتقالي	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
-١١	Cu ²⁺	ازرق فاتح	وردي	وردي فاتح	بني فاتح	وردي	يتفاعل
-١٢	Fe ²⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
-١٣	Fe ³⁺	اصفر فاتح	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
-١٤	Hg ²⁺	عديم اللون	برتقالي	برتقالي	اصفر	وردي فاتح	يتفاعل
-١٥	K ⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
-١٦	Mg ²⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
-١٧	Mn ²⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
-١٨	MoO ₄ ²⁻	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
-١٩	Na ⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
-٢٠	NH ₄ ⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
-٢١	Ni ²⁺	اخضر فاتح	بني فاتح	بني فاتح	بني مصفر	بني فاتح	يتفاعل
-٢٢	Pb ²⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل
-٢٣	Pd ²⁺	بني فاتح	وردي غامق	وردي	وردي غامق	وردي	يتفاعل
-٢٤	Pt ²⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لا يتفاعل

لا يتفاعل	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	عديم اللون	Pt ⁴⁺	-٢٥
لا يتفاعل	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	عديم اللون	Sr ²⁺	-٢٦
لا يتفاعل	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	عديم اللون	Tl ¹⁺	-٢٧
لا يتفاعل	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	اصفر فاتح	VO ₃ ⁻	-٢٨
لا يتفاعل	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	عديم اللون	WO ₄ ²⁻	-٢٩
يتفاعل	وردي فاتح	اصفر	برتقالي	برتقالي	عديم اللون	Zn ²⁺	-٣٠

٤-٣ معقد النحاس (II) :

Absorption Spectrum طيف الامتصاص ١-٤-٣

يبين الشكل (٣-٢) طيف الامتصاص لمعقد النحاس (II) مع الكاشف ٣-BrPAI إذ أعطى الطيف قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي ٥٠٦ نانوميتر ، وهذه القيمة مغايرة ل λ_{max} لمحلول الكاشف في الكحول الايثيلي وكذلك مغايرة لطيف ايون النحاس في الماء المقطر ، وظهور اللون الواضح لمحلول المزج واختلافه عن الوان محلولي الكاشف والايون الفلزي هي دلالة على تكوين المعقد .



٢٠٠ ٣٠٠ ٤٠٠ ٥٠٠ ٦٠٠ ٧٠٠ ٨٠٠

Wavelength (nm)

شكل (٢-٣) اطياف الامتصاص لكل من معقد النحاس ومحلولي الكاشف والايون الفلزي

٢-٤-٣ تحديد الظروف الفضلى للمعقد Optimum Conditions

أ- حجم الكاشف

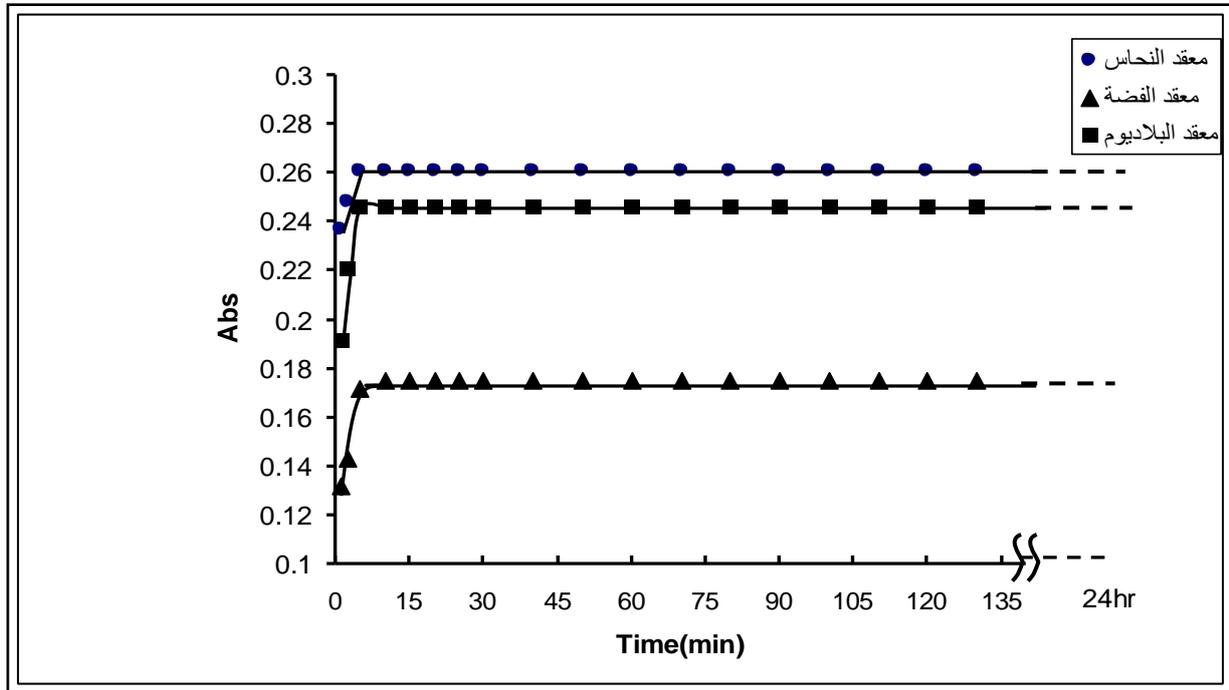
يبين الجدول (٢-٣) تغير قيم امتصاصية محلول معقد النحاس مع إضافة حجوم مختلفة من الكاشف بتركيز (١ × ١٠^{-٤}) مولاري ، إذ يتضح من الجدول إن الحجم الأفضل هو (٥) مليلتر لإكمال التفاعل لـ(١) مليلتر من محلول ايون النحاس بتركيز (٠.٥) جزء بالمليون عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم (٥٠٦) نانوميتر .

الجدول (٢-٣) حجم الكاشف الافضل لاكمال التفاعل لمعقد النحاس والفضة والبلاديوم

حجم الكاشف (١٠ ^{-٤} × ١) مولاري بالمليتر	قيمة الامتصاص من (١) مليتر من (٠.٥) جزء بالمليون من		
	Cu ^{٢+} at ٥٠٦ nm	Ag ^{١+} at ٥٠٢ nm	Pd ^{٢+} at ٥٢٠ nm
١	٠.٠٦٠	٠.٠٤١	٠.١١٣
٢	٠.١٣٠	٠.٠٧٧	٠.٢١٨
٣	٠.٢٠٣	٠.١٦٨	٠.٢٤٣
٤	٠.٢٢٦	٠.١٢٠	٠.٢٣٢
٥	٠.٢٦٢	٠.١١٥	٠.٢٠٦
٦	٠.١٨٧	٠.١١٠	٠.١٧٢
٧	٠.١٤٢	٠.٠٨٣	٠.١١٠

ب- تأثير المدة الزمنية

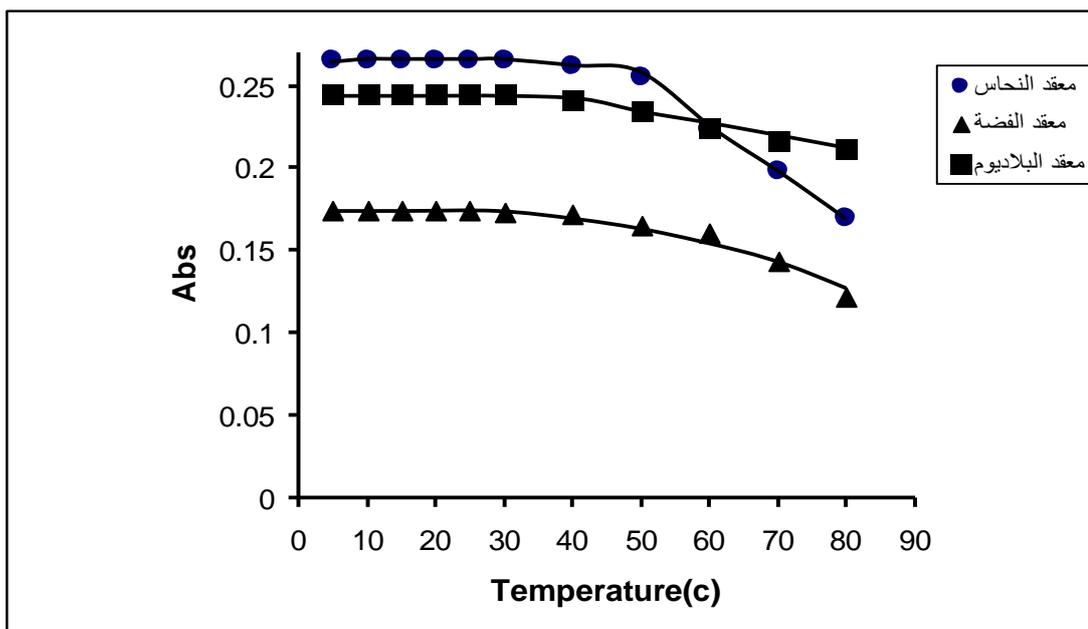
يبين الشكل (٣-٣) تغير امتصاصية محلول معقد النحاس بزيادة المدة الزمنية ، إذ يلاحظ من الشكل بقاء امتصاصية المعقد ثابتة تقريباً إلى مدة زمنية تصل إلى (٢٤) ساعة مما يدل على إن المعقد ذو ثبوتية عالية ، وثبتت مدة خمس دقائق بوصفها وقتاً مفضلاً لإكمال التفاعل بين محلول ايون النحاس ومحلول الكاشف .



الشكل (٣-٣) يوضح ثبوتية المعقدات المتكونة مع الزمن

ج- تأثير درجة الحرارة

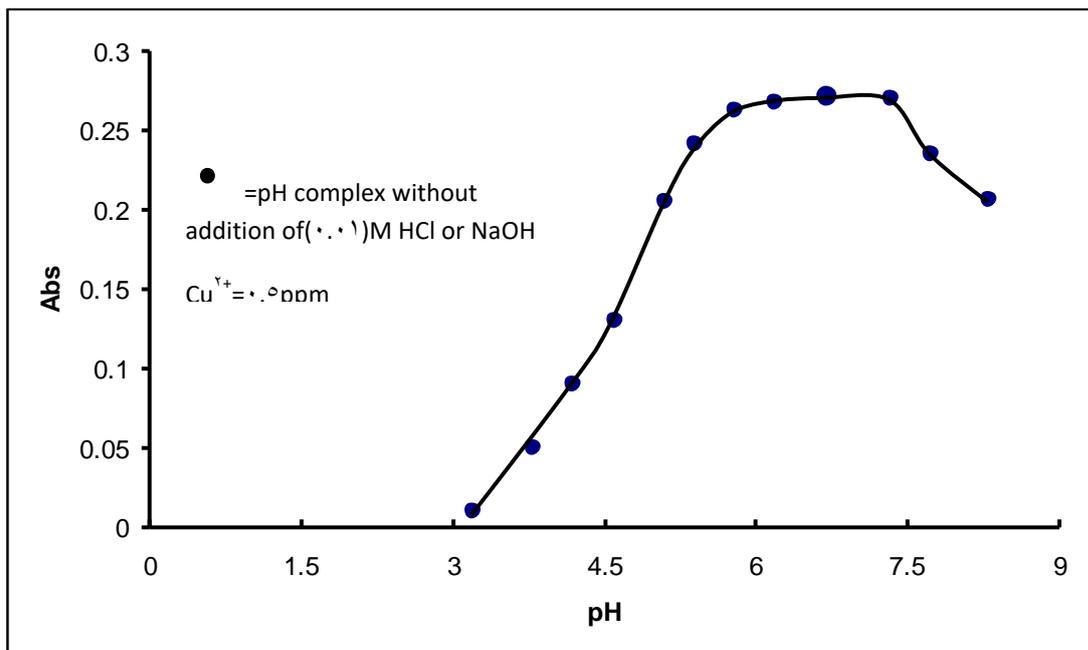
يبين الشكل (٤-٣) تأثير درجة الحرارة على امتصاصية محلول معقد النحاس ، اذ يلاحظ من الشكل ان لدرجة الحرارة تأثيراً على ثبوتية المعقد واعتبرت درجة الحرارة ما بين (٥-٥٠) م هي الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على أفضل امتصاص بعدها تقل امتصاصية المعقد وهذا يعزى إلى تجزؤ المعقد وتفككه في درجات حرارة أعلى من (٥٠) م



الشكل (٣-٤) ثبوتية معقد النحاس والفضة والبلاديوم مع درجة الحرارة

د- تأثير الدالة الحامضية

يبين الشكل (٣-٥) تغير امتصاصية محلول معقد النحاس بتغير pH المحلول . إذ يلاحظ حصول انخفاض في قيمة الامتصاصية لمحلول المعقد عند الاتجاه إلى pH حامضية وهذا يمكن إن يعزى إلى تكون ايون الازوليوم الموجب والنتاج عن ارتباط بروتون الحامض القوي مع المزدوج الالكتروني غير المتأصر لنتروجين حلقة الاميدازول مما يؤدي إلى تقليل فعالية الكاشف للتفاعل مع ايون النحاس وبالتالي نقصان في تركيز المعقد المتكون ، كذلك حصول انخفاض في قيمة الامتصاصية بعد (pH=٧.٥) لحصول منافسة بين الكاشف وايونات الهيدروكسيد التي تتفاعل مع ايون النحاس لتكوين هيدروكسيد النحاس وبذلك تقل امتصاصية محلول المعقد بسبب نقصان فعالية الكاشف للتفاعل مع ايون النحاس ونقصان تركيز المعقد المتكون ، لذا يتضح انه بالإمكان تقدير ايون النحاس بهذا الكاشف في مدى من pH يتراوح ما بين (٥-٧.٥) .



الشكل (٥-٣) يوضح تأثير الدالة الحامضية على امتصاصية معقد النحاس

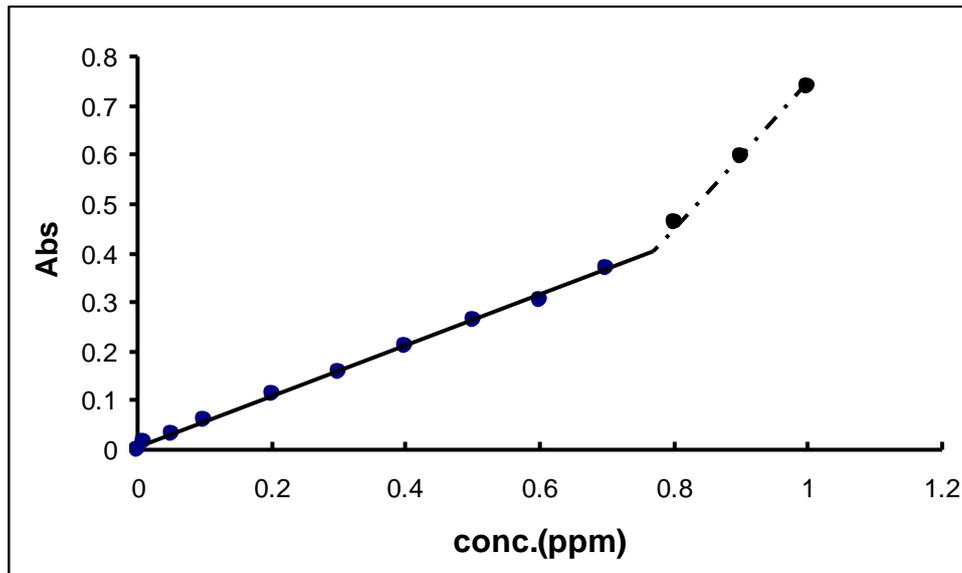
٣-٤-٣ منحنى المعايرة

يبين الشكل (٦-٣) منحنى المعايرة لمعقد النحاس ويظهر انطباقه لقانون بيير في مدى (٠.٧-٠.٠١) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس عند الطول الموجي (٥٠٦) نانوميتر وبمعامل ارتباط ($r = 0.9987$) وبعده كشف (٠.٠٠٦) جزء بالمليون ، وكانت قيمة معامل الامتصاص المولاري (E) تساوي ($10^4 \times 3.2$) لتر . مول⁻¹ . سم⁻¹ ، كما تم حساب حساسية ساندل Sandell Sensitivity من خلال حساب معامل الامتصاص النوعي (a) من العلاقة الآتية :

$$a = \frac{\varepsilon}{At.wt. \times 1000} \dots\dots\dots(1-3)$$

$$S = \frac{0.001}{a} \dots\dots\dots(2-3)$$

وكانت تساوي (٠.٠٠٢) مايكروغرام .سم^{-٢} , ومن خلال هذه النتائج يتبين إن الطريقة حساسة للنحاس , زيادة على إمكانية استعمالها في تعيين التراكيز الواطئة من النحاس.

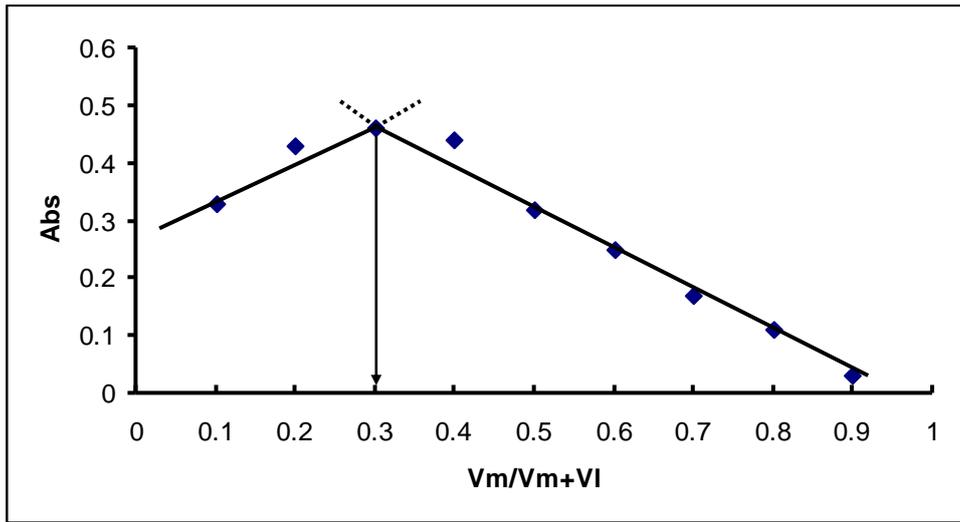


الشكل (٦-٣) منحنى المعايرة للنحاس

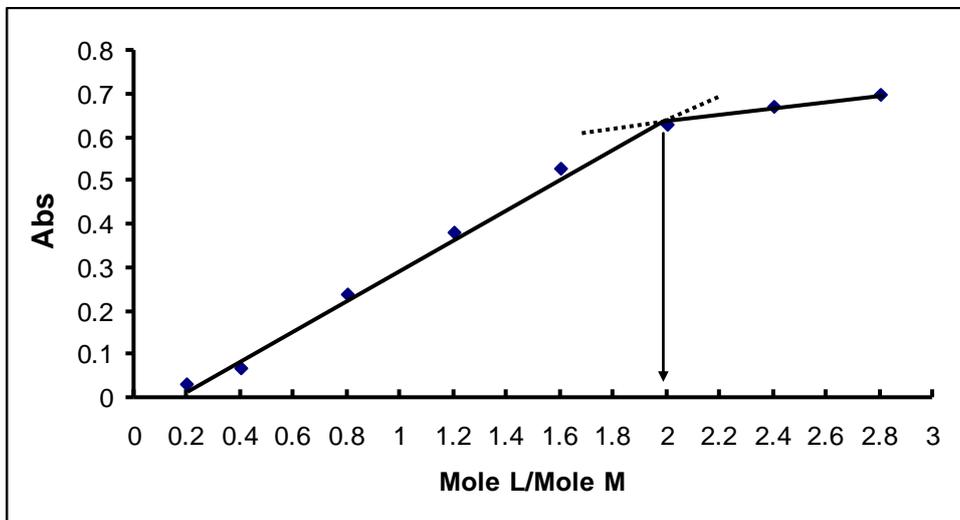
٣-٤-٤ طبيعة المعقد

يبين الشكلين (٧-٣) و (٨-٣) طريقتي التغيرات المستمرة والنسب المولية لمعقد النحاس مع

الكاشف , إذ يستنتج من هذين الشكلين إن نسبة النحاس إلى الكاشف هي (٢:١) عند $\text{pH} = \gamma$



شكل (٧-٣) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد النحاس عند $\text{pH} = \gamma$



الشكل (٣-٨) طريقة النسب المولية لمعقد النحاس عند $\text{pH} = 7$

٣-٤-٥ حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقد

تم حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار لمعقد النحاس بموجب المعادلات (١-١) و (٢-١) و (٣-١) إذ تبين بعد تطبيق هذه المعادلات إن درجة التفكك ($\alpha = 0.16$) وقيمة ثابت الاستقرار ($k_{st.} = 10^9 \times 0.1$) لتر^٢.مول^{-٢} . مما يدل على ان المعقد ذو استقرار عالية ويمكن دراسته بسهولة .

٣-٤-٦ تعيين شحنة المعقد

لتعيين شحنة المعقد المتكون من تفاعل الكاشف (٣-BrPAI) مع ايون النحاس مُرر محلول المعقد الذائب على المبادل الأيوني الموجب مرة وعلى المبادل الأيوني السالب مرة أخرى , إذ يبين الجدول (٣-٣) قيم امتصاصية معقد النحاس قبل وبعد إمراره على المبادل الأيوني (الموجب والسالب) :- (

الجدول (٣-٣) قيم امتصاصية معقد النحاس قبل وبعد إمراره على المبادل الأيوني (الموجب والسالب)

الدفعة	امتصاصية المعقد بعد إمراره على المبادل الموجب	الدفعة	امتصاصية المعقد بعد إمراره على المبادل السالب
٠	٠.٢٤٦	٠	٠.٢٤٦

١	٠.٢٤١	١	٠.٢٣٩
٢	٠.٢٤٣	٢	٠.٢٤٢
٣	٠.٢٤٣	٣	٠.٢٤٤
٤	٠.٢٤٥	٤	٠.٢٤٤

{تشير الدفعة (٠) إلى امتصاصية المعقد قبل إمراره على المبادل الأيوني}

إذ تشير النتائج من الجدول أعلاه إلى إن الامتصاصية للمعقد تبقى ثابتة تقريباً بعد إمرار محلول المعقد في كلا المبادلين الموجب والسالب أي إن المعقد لا يحتجز وهذه دلالة على إن معقد النحاس مع الكاشف متعادل.

٣-٤-٧ الدقة والضبط

تم التعبير عن دقة الطريقة التحليلية من خلال حساب الانحراف القياسي النسبي المئوي (% R.S.D) لتركيز (٠.٢٥) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس كما موضح في أدناه :

رقم القراءة	الامتصاص X_i	الانحراف عن المعدل $(X_i - X)$	مربع الانحراف $(X_i - X)^2$
١	٠.١٣٧	٠.٠	٠.٠

1×10^{-6}	$+0.001$	0.138	٢
\dots	\dots	0.137	٣
1×10^{-6}	-0.001	0.136	٤
4×10^{-6}	-0.002	0.135	٥
\dots	\dots	0.137	٦
1×10^{-6}	-0.001	0.136	٧
$\sum (X_i - X)^2 = 7 \times 10^{-6}$		$\sum X_i = 0.956$ المعدل ($X = 0.137$)	

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

$$S.D = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X)^2}{(n-1)}} \dots\dots\dots (٣-٣)$$

وبالتعويض ينتج:

$$S.D = \sqrt{\frac{\sum (7 \times 10^{-6})^2}{6}} = 0.0011$$

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

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

$$\%R.S.D = \frac{0.0011}{0.137} \times 100 = 1.4\%$$

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

$$D.L = \frac{3 \times S.D \times Conc.}{X} \dots\dots\dots(5-3)$$

$$D.L = \frac{3 \times 0.0011 \times 0.25}{0.137} = 0.006 \text{ ppm}$$

ولإيجاد ضبط الطريقة التحليلية تم حساب كل من الخطأ النسبي المئوي (%E_{rel}) ونسبة الاستيعادية (%R_e) باستعمال المعادلات (١-٢) و (٢-٢) وتركيز (٠.٢٥) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس.

القيمة الحقيقية = ٠.٢٥٠ جزء بالمليون

القيمة التحليلية = ٠.٢٥٥ جزء بالمليون

d = ٠.٠٠٥ جزء بالمليون

$$\%E_{rel} = \frac{d}{\mu} \times 100 = \frac{0.005}{0.25} \times 100 = +2\%$$

$$\%R_e = 100 \pm \%E_{rel} = 100 + 2 = 102 \%$$

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

٣-٤-٨ الحجب

خلال هذه الدراسة تم استعمال عوامل حجب مختلفة لحجب الايونات Ag^+ , Pd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , عند وجودها كلاً على انفراد مع ايون النحاس وبتركيز (٠.٧) جزء بالمليون , علماً ان تركيز ايون النحاس في المحلول (٠.٥) جزء بالمليون , إذ تم في البداية دراسة الايونات المتداخلة ومعرفة مدى تداخلها مع ايون النحاس وكما موضح في الجدول (٤-٣)

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

الايون المتداخل	الصيغة الموجودة فيها	الخطأ النسبي %
Ag ⁺	AgNO ₃	-٢.٢%
Cd ^{٢+}	CdCl _٢ .H _٢ O	٨.٢%
Co ^{٢+}	Co(NO _٣) _٢ .٦H _٢ O	-٦.٧%
Hg ^{٢+}	HgCl _٢	٢.٧%
Ni ^{٢+}	NiCl _٢ .٦H _٢ O	-١٦%
Pd ^{٢+}	Pd(NO _٣) _٢ .٢H _٢ O	-٢٨.٣%
Zn ^{٢+}	ZnSO _٤	١.٣%

كما تمت دراسة تأثير عوامل الحجب المختلفة (حيث تم اختيار ٨ عوامل حجب تعمل على حجب معظم الايونات المتداخلة) على امتصاصية معقد النحاس بأخذ (٢) مليلتر من (٠.٠١) مولاري من عوامل الحجب وكما موضح في الجدول (٥-٣)

الجدول (٥-٣) تأثير عوامل الحجب على معقد النحاس

ت	Masking Agent (at pH=٧)	Abs
١-	١,١٠ – Phenanthroline	٠.٠٠٥
٢-	Ethylenediaminetetra acetic acid (Na _٢ -EDTA)	٠.٠٠٤

٣-	Tartaric acid	٠.٠٢٣
٤-	Citric acid	٠.٠٣٨
٥-	Ascorbic acid	٠.١٤٧
٦-	٥- Sulfosalicylic acid	٠.٢٦١
٧-	Oxalic acid	٠.٠٠٧
٨-	Sodium fluoride (NaF)	٠.٢٦٣

{امتصاصية معقد النحاس بدون أي إضافة (٠.٢٦٨)}

إذ تدل النتائج إن كلاً من ٥-sulfosalicylic acid و NaF لا تسبب حجماً لايون النحاس أو يكون تأثيرها قليلاً على امتصاصية معقد النحاس , أما بقية عوامل الحجب فإنها تسبب حجماً لايون النحاس , لذلك تم تكوين محلولين محلول رقم (١) يتألف من (٠.٠١) مولاري من ٥-sulfosalicylic acid ومحلول رقم (٢) يتكون من (٠.٠١) مولاري من NaF أما قيمة الـpH فكانت (٧) لكلا المحلولين , بعد ذلك أجريت دراسة لمعرفة مدى تأثير اختلاف كمية احد المكونين مع بقاء كمية المكون الثاني ثابتة وكما موضح في الجدول (٦-٣)

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

Abs	حجم المحلول رقم (٢) بالمليتر	حجم المحلول رقم (١) بالمليتر
٠.٢٤٤	٢	٠.٥
٠.١٨٥	٢	١
٠.٢٥٥	٢	٢
٠.٢٦٦	٠.٥	١
٠.٢٦٢	١	١

{امتصاصية معقد النحاس بدون أي اضافة (٠.٢٦٨)}

اذ يلاحظ من الجدول حصول تغيير في قيمة امتصاصية المحلول المعقد من إضافة حجوم مختلفة من مزيج محلول التعقيد ماعدا الحجم (١) مليتر من المحلول رقم (١) والحجم (٠.٥) مليتر من المحلول رقم (٢) لذلك تعد هذه الحجوم هي الاكثر ملائمة في الاستعمال لغرض زيادة انتقائية الطريقة.

كذلك اجريت دراسة للحصول على افضل حجم من محلول مكونات التعقيد والذي يمكن استعماله لحجب الايونات المتداخلة كلاً على انفراد مع ايون النحاس وبتركيز (٠.٧) جزء بالمليون , علماً ان تركيز ايون النحاس (٠.٥) جزء بالمليون وكما موضح في الجدول (٧-٣)

الجدول (٧-٣) أفضل حجم من محلول مكونات التعقيد

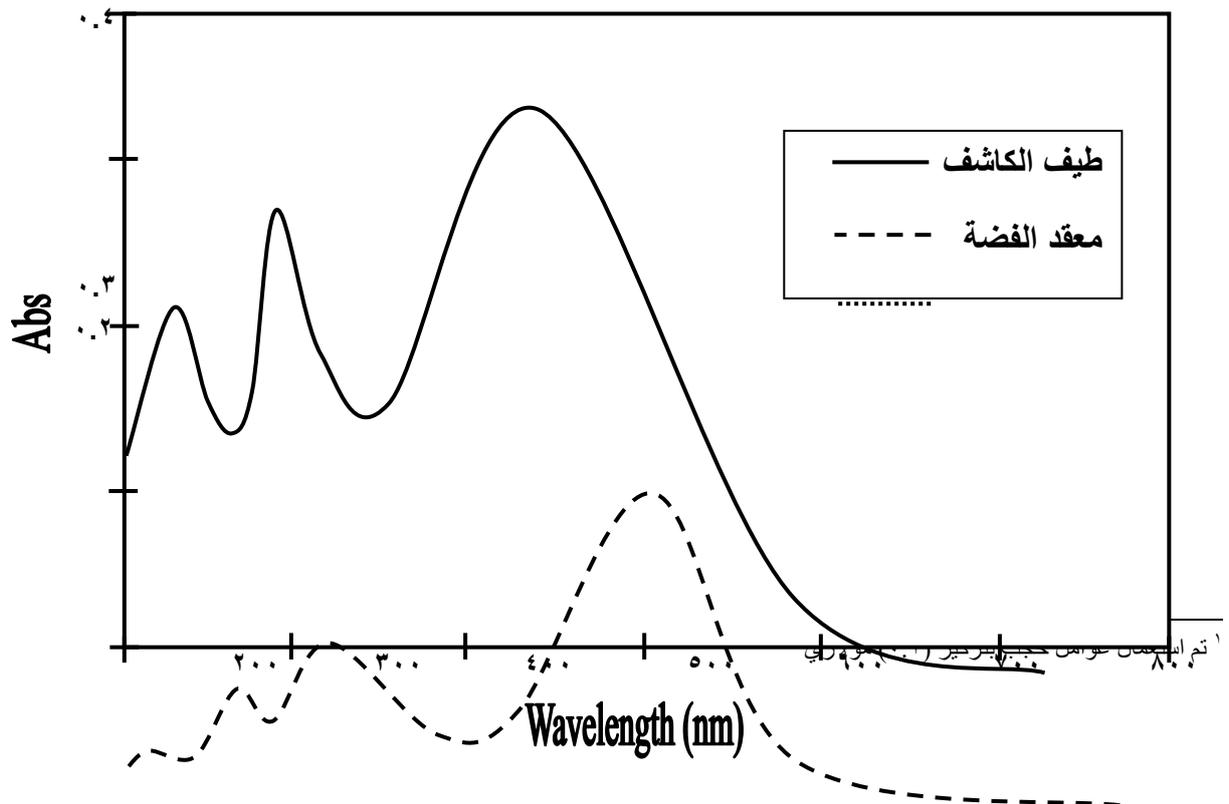
الايون المتداخل	الحجم الأفضل بالمليتر
Ag ⁺	٣
Cd ^{٢+}	٣

Co ²⁺	٣
Hg ²⁺	٣
Ni ²⁺	١
Pd ²⁺	١٢
Zn ²⁺	٢

٥-٣ معقد الفضة

Absorption Spectrum ١-٥-٣ طيف الامتصاص

يبين الشكل (٩-٣) اطياف الامتصاص لكل من معقد الفضة ومحلولي الكاشف والايون الفلزي , اذ اظهر محلول المعقد قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (٥٠٢) نانوميتر وهي قمة مغايرة لقمة امتصاص محلولي الكاشف والايون الفلزي مما يدل على تكون المعقد.





الشكل (٣-٩) طيف امتصاص معقد الفضة مع الكاشف 3-BrPAI

٣-٥-٢ تحديد الظروف الفضلى للمعقد Optimum Conditions

أ- حجم الكاشف

يبين الجدول (٣-٢) تغير قيم امتصاصية محلول معقد الفضة مع إضافة حجوم مختلفة من الكاشف بتركيز (١ × ١٠^{-٤}) مولاري ، إذ يتضح من الجدول إن الحجم الأفضل هو (٣) مليلتر لإكمال التفاعل لـ (١) مليلتر من محلول ايون الفضة بتركيز (٠.٥) جزء بالمليون عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم (٥٠٢) نانوميتر

ب- تأثير المدة الزمنية

يبين الشكل (٣-٣) تغير امتصاصية محلول معقد الفضة بزيادة المدة الزمنية ، إذ يلاحظ من الشكل بقاء امتصاصية المعقد ثابتة تقريباً إلى مدة زمنية تصل إلى (٢٤) ساعة مما يدل على إن المعقد

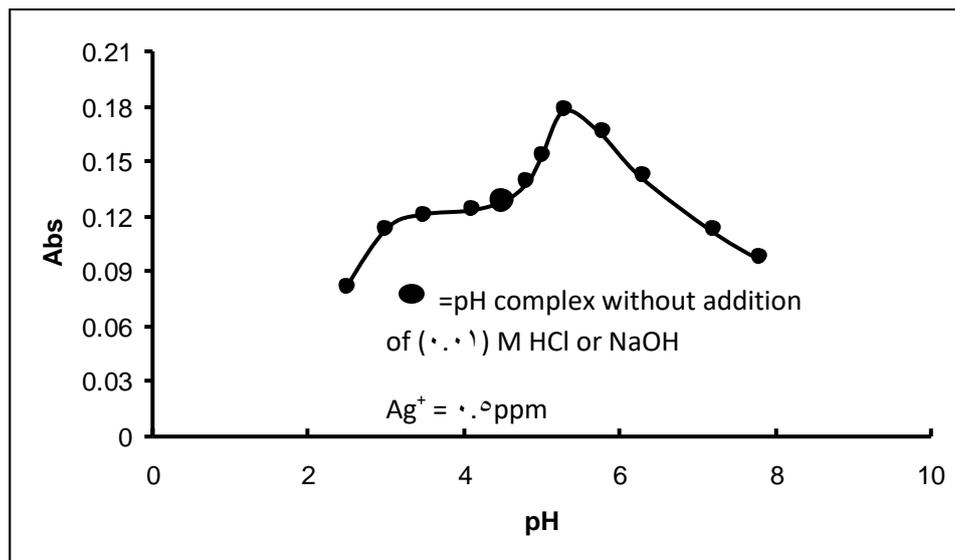
ذو ثبوتية عالية ، وثبتت مدة عشرة دقائق بوصفها وقتاً مفضلاً لإكمال التفاعل بين محلول ايون الفضة ومحلول الكاشف 3-BrPAI.

ج- تأثير درجة الحرارة

يبين الشكل (٣-٤) تأثير درجة الحرارة على امتصاصية محلول معقد الفضة ، إذ يلاحظ من الشكل إن لدرجة الحرارة تأثيراً على ثبوتية المعقد واعتبرت درجة الحرارة ما بين (٥-٤٠) م هي الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على أفضل امتصاص بعدها تقل امتصاصية المعقد وهذا يعزى إلى تجزؤ المعقد وتفككه في درجات حرارة أعلى من (٤٠) م .

د- تأثير الدالة الحامضية

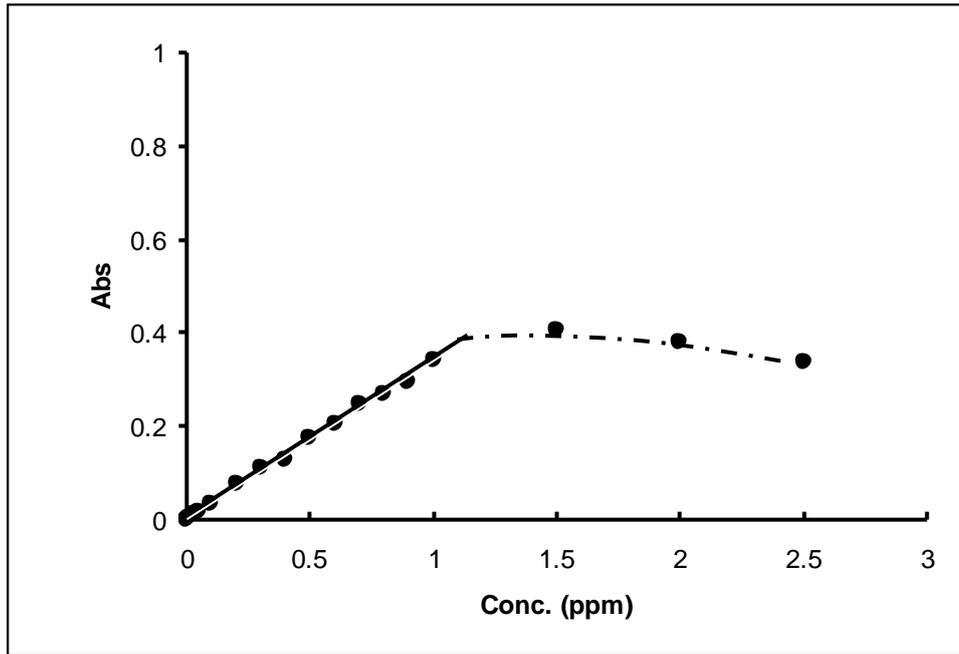
يبين الشكل (٣-١٠) تغير امتصاصية محلول معقد الفضة بتغير pH المحلول . إذ يلاحظ حصول انخفاض في قيمة الامتصاصية لمحلول المعقد عند الاتجاه الى pH حامضية وهذا يمكن ان يعزى الى تكون ايون الازوليوم الموجب والناجم عن ارتباط بروتون الحامض القوي مع المزدوج الالكتروني غير المتأصر لنتروجين حلقة الاميدازول مما يؤدي إلى تقليل فعالية الكاشف للتفاعل مع ايون الفضة وبالتالي نقصان في تركيز المعقد المتكون ، كذلك حصول نقصان كبير في قيمة الامتصاصية بعد (pH=٧) لحصول منافسة بين الكاشف وايونات الهيدروكسيد التي تتفاعل مع ايون الفضة لتكوين هيدروكسيد الفضة وبذلك تقل امتصاصية محلول المعقد بسبب نقصان فعالية الكاشف للتفاعل مع ايون الفضة ونقصان تركيز المعقد المتكون ، لذا يتضح انه بالإمكان تقدير ايون الفضة بهذا الكاشف في مدى من pH يتراوح ما بين (٤-٦.٥) .



الشكل (١٠-٣) تأثير الدالة الحامضية على امتصاصية معقد الفضة مع الكاشف ٣-BrPAI

٣-٥-٣ منحنى المعايرة

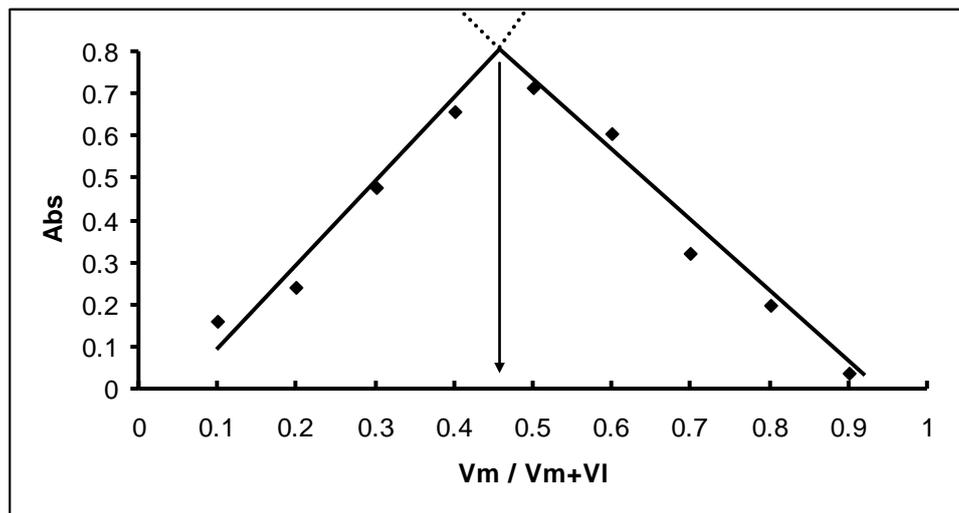
يبين الشكل (١١-٣) منحنى المعايرة لمعقد الفضة ويظهر انطباقه لقانون بيير في مدى (١-٠.٠١) جزء بالمليون من محلول ايون الفضة عند الطول الموجي (٥٠٢) نانوميتر وبمعامل ارتباط ($r = 0.9979$) وبحد كشف (٠.٠٠٩) جزء بالمليون ، وكانت قيمة معامل الامتصاص المولاري (ϵ) تساوي (3.7×10^4) لتر . مول⁻¹ . سم⁻¹ ، وبلغت حساسية ساندل Sandell Sensitivity (٠.٠٠٣) مايكروغرام . سم⁻² ومن خلال هذه النتائج يتبين ان الطريقة حساسة , زيادة على امكانية استعمالها في تعيين التراكيز الواطنة من الفضة



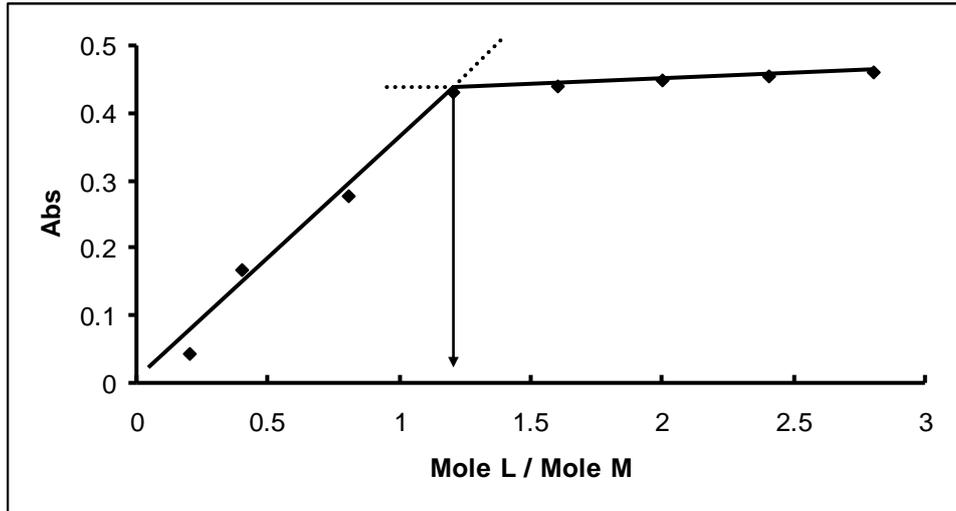
الشكل (٣-١١) منحنى المعايرة للفضة

٣-٥-٤ طبيعة المعقد

يبين الشكلين (٣-١٢) و (٣-١٣) طريقتي التغيرات المستمرة والنسب المولية لمعقد الفضة مع الكاشف , اذ يستنتج من هذين الشكلين ان نسبة الفضة الى الكاشف هي (١:١) عند $pH = ٥.٥$



الشكل (٣-١٢) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد الفضة عند $pH = ٥.٥$



الشكل (٣-١٣) طريقة النسب المولية لمعقد الفضة عند $\text{pH} = ٥.٥$

٣-٥-٥ حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقد

تم حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار لمعقد الفضة بموجب المعادلات (١-١) و (٢-١) و (٣-١) إذ تبين بعد تطبيق هذه المعادلات إن درجة التفكك ($\alpha = ٠.٢١$) وقيمة ثابت الاستقرار ($k_{st} = ١.٨ \times ١٠^٥$) لتر.مول^{-١}. مما يدل على إن المعقد ذو استقرار عالية ويمكن دراسته بسهولة .

٣-٥-٦ تعيين شحنة المعقد

لتعيين شحنة المعقد المتكون من تفاعل الكاشف (BrPAI-٣) مع ايون الفضة مُرر محلول المعقد الذائب على المبادل الايوني الموجب مرة وعلى المبادل الايوني السالب مرة اخرى , اذ يبين الجدول (٣-٨) قيم امتصاصية معقد الفضة قبل وبعد إمراره على المبادل الأيوني (الموجب والسالب) :-

الجدول (٣-٨) قيم امتصاصية معقد الفضة قبل وبعد إمراره على المبادل الايوني (الموجب والسالب)

الدفعة	امتصاصية المعقد بعد إمراره على المبادل الموجب	الدفعة	امتصاصية المعقد بعد إمراره على المبادل السالب
٠	٠.١٧٥	٠	٠.١٧٥
١	٠.١٧٢	١	٠.١٧١
٢	٠.١٧٢	٢	٠.١٧٣
٣	٠.١٧٤	٣	٠.١٧٣
٤	٠.١٧٤	٤	٠.١٧٤

{تشير الدفعة (٠) الى امتصاصية المعقد قبل إمراره على المبادل الايوني}

إذ تشير النتائج من الجدول اعلاه الى ان الامتصاصية للمعقد تبقى ثابتة تقريباً بعد إمرار محلول المعقد في كلا المبادلين الموجب والسالب أي ان المعقد لا يحتجز وهذه دلالة على ان معقد الفضة مع الكاشف متعادل.

٧-٥-٣ الدقة والضبط

تم التعبير عن دقة الطريقة التحليلية من خلال حساب الانحراف القياسي النسبي المئوي (% R.S.D) لتركيز (٠.٢٥) جزء بالمليون من محلول ايون الفضة كما موضح في ادناه :

مربع الانحراف (Xi-X) ²	الانحراف عن المعدل (Xi-X)	الامتصاص Xi	رقم القراءة
1 × 10 ⁻⁶	٠.٠٠١	٠.٠٨٧	١
٠.٠	٠.٠	٠.٠٨٦	٢
1 × 10 ⁻⁶	-٠.٠٠١	٠.٠٨٥	٣
٤ × 10 ⁻⁶	٠.٠٠٢	٠.٠٨٨	٤
1 × 10 ⁻⁶	-٠.٠٠١	٠.٠٨٥	٥
1 × 10 ⁻⁶	٠.٠٠١	٠.٠٨٧	٦
٠.٠	٠.٠	٠.٠٨٦	٧
$\sum (Xi-X)^2 = 8 \times 10^{-6}$		$\sum Xi = 0.604$ المعدل (X=٠.٠٨٦)	

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

$$S.D = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X)^2}{(n-1)}} \dots\dots\dots (٣-٣)$$

وبالتعويض ينتج

$$S.D = \sqrt{\frac{8 \times 10^{-6}}{6}} = ٠.٠٠١$$

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

$$\%R.S.D = \frac{S.D}{X} \times ١٠٠ \dots\dots\dots (٤-٣)$$

$$\%R.S.D = \frac{0.001}{0.086} \times ١٠٠ = ١.٢\%$$

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

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

$$D.L = \frac{3 \times 0.001 \times 0.25}{0.086} = ٠.٠٠٩ \text{ ppm}$$

ولإيجاد ضبط الطريقة التحليلية تم حساب كل من الخطأ النسبي المئوي (%E_{rel}) ونسبة الاستيعادية (%R_e) باستعمال المعادلات (١-٢) و (٢-٢) وتركيز (٠.٢٥) جزء بالمليون من محلول ايون الفضة.

القيمة الحقيقية = ٠.٢٥٠ جزء بالمليون

القيمة التحليلية = ٠.٢٤٧ جزء بالمليون

d = ٠.٠٠٣ - جزء بالمليون

$$\%E_{rel} = \frac{d}{\mu} \times 100 = \frac{-0.003}{0.25} \times 100 = -1.2\%$$

$$\%R_e = 100 \pm \%E_{rel} = 100 - 1.2 = 98.8\%$$

٨-٥-٣ الحجب

استعملت خلال هذه الدراسة عوامل حجب مختلفة لحجب الايونات Cu^{2+} , Pd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} عند وجودها كلاً على انفراد مع ايون الفضة وبتركيز (٠.٧) جزء بالمليون , علماً ان تركيز ايون الفضة في المحلول (٠.٥) جزء بالمليون , اذ تم في البداية دراسة الايونات المتداخلة ومعرفة مدى تداخلها مع ايون الفضة وكما موضح في الجدول (٩-٣)

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

الايون المتداخل	الصيغة الموجودة فيها	الخطأ النسبي %
Cu^{2+}	$CuCl_2$	-٢١.٦%
Cd^{2+}	$CdCl_2 \cdot H_2O$	١٤.٤%
Co^{2+}	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	-٧.١%
Hg^{2+}	$HgCl_2$	-٨.٧%
Ni^{2+}	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	-٤.٢%
Pd^{2+}	$Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	-٧.٤%
Zn^{2+}	$ZnSO_4$	-٩.٨%

كما تمت دراسة تأثير عوامل الحجب المختلفة (حيث تم اختيار ٨ عوامل حجب تعمل على حجب معظم الايونات المتداخلة) على امتصاصية معقد الفضة بأخذ (٢) مليلتر من (٠.٠١) مولاري من عوامل الحجب وكما موضح في الجدول (١٠-٣)

الجدول (١٠-٣) تأثير عوامل الحجب على معقد الفضة

ت	Masking Agent (at pH=٥.٥)	Abs
١-	١,١٠ – Phenanethroline	٠.١٧٦
٢-	Ethylenediaminetetra acetic acid (Na _٢ -EDTA)	٠.٠٩٥
٣-	Tartaric acid	٠.١٧٥
٤-	Citric acid	٠.١٧٥
٥-	Ascorbic acid	٠.٠٦٥
٦-	٥- Sulfosalicylic acid	٠.١١٥
٧-	Oxalic acid	٠.١٧٤
٨-	Sodium fluoride (NaF)	٠.٠١٧

{امتصاصية معقد الفضة بدون أي إضافة (٠.١٧٦)}

إذ تدل النتائج إن كلاً من ٥-sulfosalicylic acid و Na_٢-EDTA و ascorbic acid و NaF تسبب حجباً لايون الفضة في حين لا تؤثر بقية عوامل الحجب او يكون تأثيرها قليلاً على امتصاصية معقد الفضة , لذلك تم تكوين مزيجين مزيج رقم (١) يتألف من (٠.٠١) مولاري من Tartaric acid و Citric acid وأما المزيج رقم (٢) فيتكون من (٠.٠١) مولاري من ١,١٠-phenanethroline و

Oxalic acid أما قيمة الـpH فكانت (٥.٥) لكلا المزيجين , بعد ذلك اجريت دراسة لمعرفة مدى تأثير اختلاف كمية احد المكونات مع بقاء كمية المكون الثاني ثابتة وكما موضح في الجدول (١١-٣)

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

Abs	حجم المزيج رقم (٢) بالمليتر	حجم المزيج رقم (١) بالمليتر
٠.٠٨١	٢	٠.٥
٠.١٢٣	٢	١
٠.١١٦	٢	٢
٠.١٢٥	٠.٥	١
٠.١٧٤	١	١

{امتصاصية معقد الفضة بدون أي اضافة(٠.١٧٦)}

إذ يلاحظ من الجدول حصول تغيير في قيمة امتصاصية المحلول المعقد من إضافة حجومات مختلفة من مزيجي محلول التعقيد ماعدا الحجم (١) مليتر من كلا المزيجين لذلك تعد هذه الحجوم هي الأكثر ملائمة في الاستعمال لغرض زيادة انتقائية الطريقة.

كذلك أجريت دراسة للحصول على أفضل حجم من محلول مكونات التعقيد والذي يمكن استعماله لحجب الايونات المتداخلة كلاً على انفراد مع ايون الفضة وبتركيز (٠.٧) جزء بالمليون , علماً ان تركيز ايون الفضة (٠.٥٠) جزء بالمليون وكما موضح في الجدول (٣-١٢)

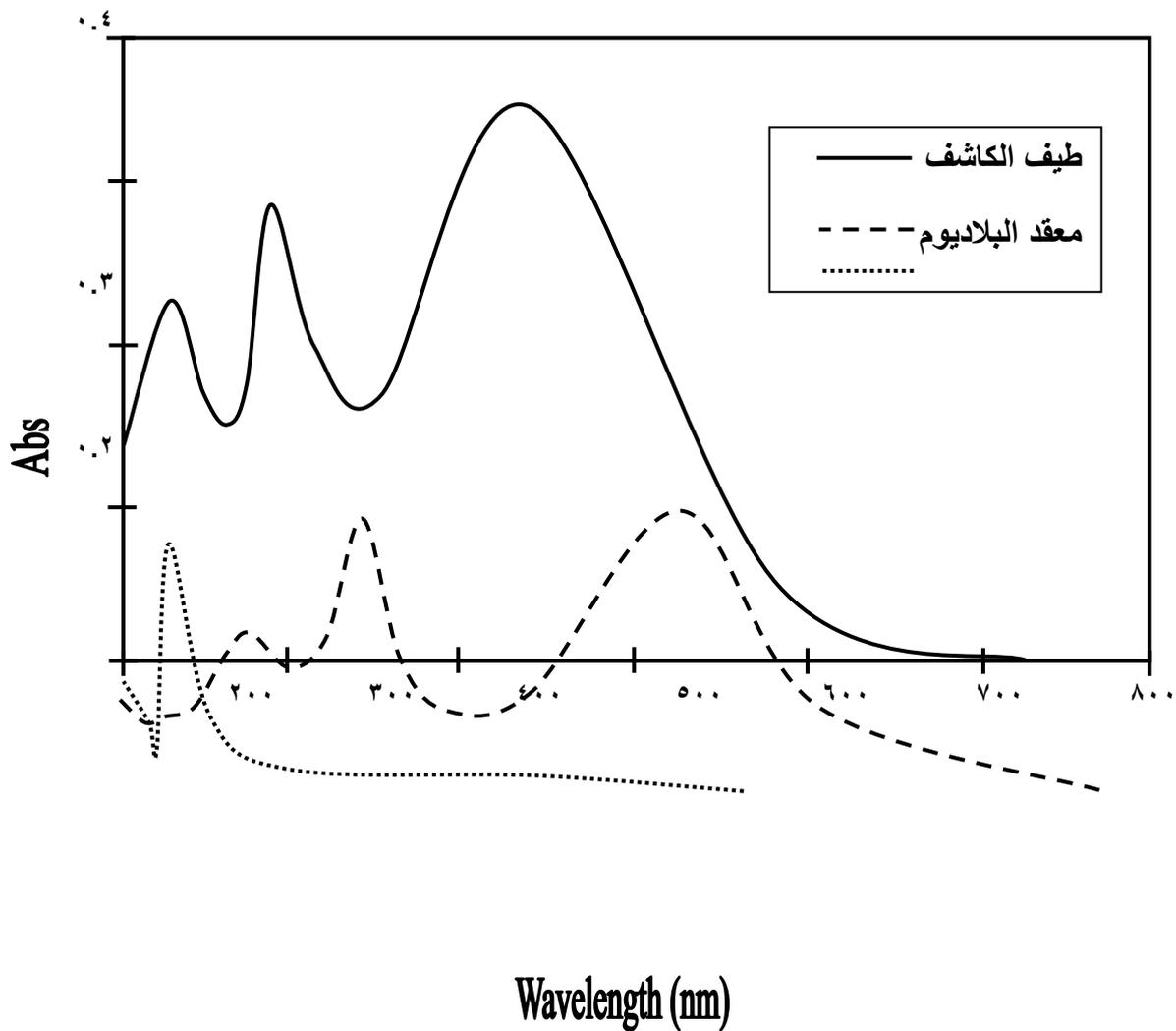
الجدول (٣-١٢) أفضل حجم من محلول مكونات التعقيد

الايون المتداخل	الحجم الأفضل بالمليتر
Cu^+	٣
Cd^{2+}	٤
Co^{2+}	٣
Hg^{2+}	١
Ni^{2+}	٣
Pd^{2+}	٢٢
Zn^{2+}	٢

٦-٣ معقد البلاديوم

١-٦-٣ طيف الامتصاص

يبين الشكل (٣-٤) أطياف الامتصاص لكل من معقد البلاديوم ومحلولي الكاشف والايون الفلزي , إذ اظهر محلول المعقد قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (٥٢٠) نانوميتر وهي قمة مغايرة لقمة امتصاص محلولي الكاشف والايون الفلزي مما يدل على تكون المعقد.



الشكل (٣-١٤) اطراف الامتصاص لمعقد البلاديوم مع محلولي الكاشف ٣-BrPAI والايون الفلزي

٣-٦-٢ تحديد الظروف الفضلى للمعقد

أ- حجم الكاشف

يبين الجدول (٣-٢) تغير قيم امتصاصية محلول معقد البلاديوم مع إضافة حجوم مختلفة من الكاشف بتركيز (١ × ١٠^{-٤}) مولاري ، إذ يتضح من الجدول إن الحجم الأفضل هو (٣) مليلتر لإكمال التفاعل لـ (١) مليلتر من محلول ايون البلاديوم بتركيز (٠.٥) جزء بالمليون عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم (٥٢٠) نانوميتر .

ب- تأثير المدة الزمنية

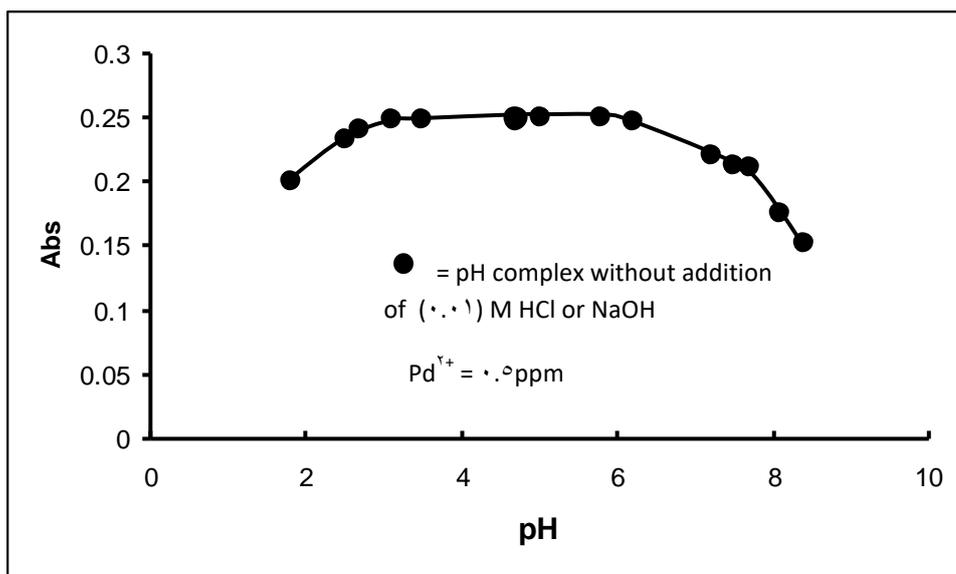
يبين الشكل (٣-٣) تغير امتصاصية محلول معقد البلاديوم بزيادة المدة الزمنية ، إذ يلاحظ من الشكل بقاء امتصاصية المعقد ثابتة تقريباً إلى مدة زمنية تصل إلى (٢٤) ساعة مما يدل على إن المعقد ذو ثبوتية عالية ، وثبتت مدة عشرة دقائق بوصفها وقتاً مفضلاً لإكمال التفاعل بين محلول ايون البلاديوم ومحلول الكاشف .

ج- تأثير درجة الحرارة

يبين الشكل (٣-٤) تأثير درجة الحرارة على امتصاصية محلول معقد البلاديوم ، إذ يلاحظ من الشكل إن لدرجة الحرارة تأثيراً على ثبوتية المعقد واعتبرت درجة الحرارة ما بين (٤٠-٥) م هي الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على أفضل امتصاص بعدها تقل امتصاصية المعقد وهذا يعزى إلى تجزؤ المعقد وتفككه في درجات حرارة أعلى من (٤٠) م .

د- تأثير الدالة الحامضية

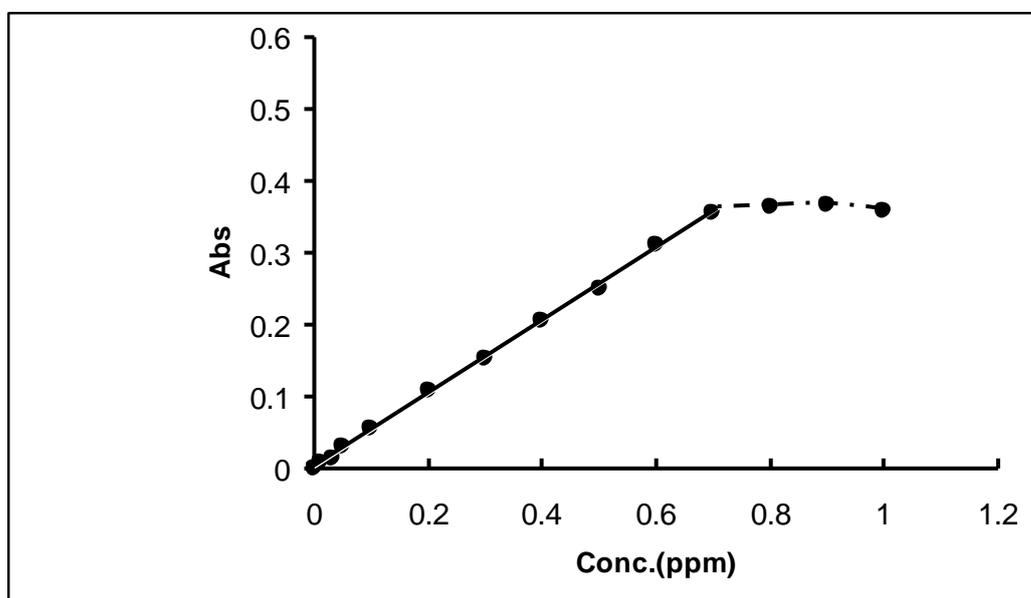
يبين الشكل (٣-١٥) تغير امتصاصية محلول معقد البلاديوم بتغير pH المحلول . اذ يلاحظ حصول انخفاض في قيمة الامتصاصية لمحلول المعقد عند الاتجاه الى pH حامضية وهذا يمكن ان يعزى الى نفس الاسباب التي ذكرت سابقاً في معقدي النحاس والفضة وهي تكون ايون الازوليوم الموجب والناجم عن ارتباط بروتون الحامض القوي مع المزدوج الالكتروني غير المتأصر لنتروجين حلقة الاميدازول مما يؤدي إلى تقليل فعالية الكاشف للتفاعل مع ايون البلاديوم وبالتالي نقصان في تركيز المعقد المتكون ، كذلك حصول انخفاض في قيمة الامتصاصية بشكل كبير بعد (pH = ٧) تقريباً لحصول منافسة بين الكاشف وايونات الهيدروكسيد التي تتفاعل مع ايون البلاديوم لتكوين هيدروكسيد البلاديوم وبذلك تقل امتصاصية محلول المعقد بسبب نقصان فعالية الكاشف للتفاعل مع ايون البلاديوم ونقصان تركيز المعقد المتكون ، لذا يتضح انه بالإمكان تقدير ايون البلاديوم بهذا الكاشف في مدى من pH يتراوح ما بين (٥.٢-٧) .



الشكل (٣-١٥) تأثير الدالة الحامضية على امتصاصية معقد البلاديوم

٣-٦-٣ منحنى المعايرة

يبين الشكل (١٦-٣) منحنى المعايرة لمعدد البلاديوم ويظهر انطباقه لقانون بيير في مدى (٠.٧-٠.٠١) جزء بالمليون من محلول ايون البلاديوم عند الطول الموجي (٥٢٠) نانوميتر وبمعامل ارتباط ($r = ٠.٩٩٩٤$) وبحد كشف (٠.٠٠٦) جزء بالمليون ، وكانت قيمة معامل الامتصاص المولاري (ϵ) تساوي (١٠.٤×١٠^4) لتر . مول^{-١} . سم^{-١} ، وبلغت حساسية ساندل Sandell Sensitivity (٠.٠٠٢) مايكروغرام . سم^{-٢} ومن خلال هذه النتائج يتبين ان الطريقة حساسة , زيادة على امكانية استعمالها في تعيين التراكيز الواطئة من البلاديوم .

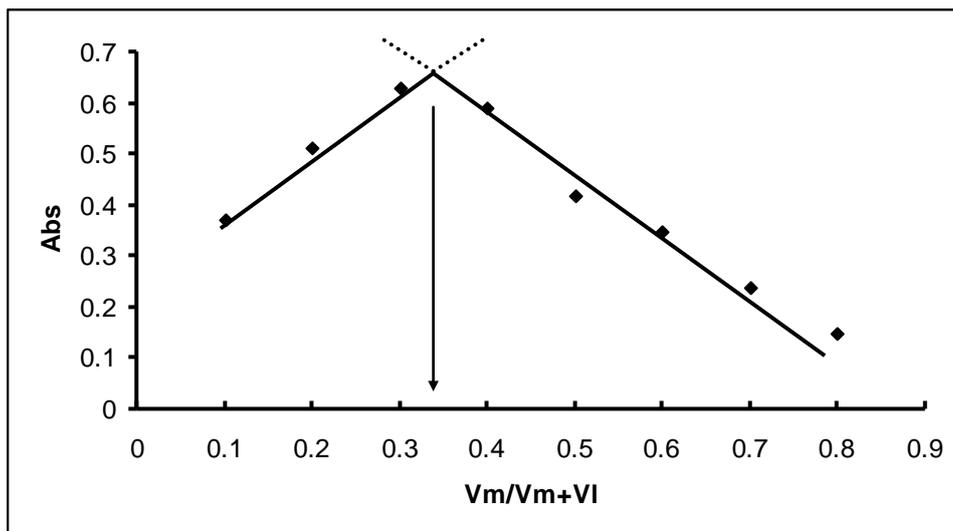


الشكل (١٦-٣) منحنى المعايرة للبلاديوم

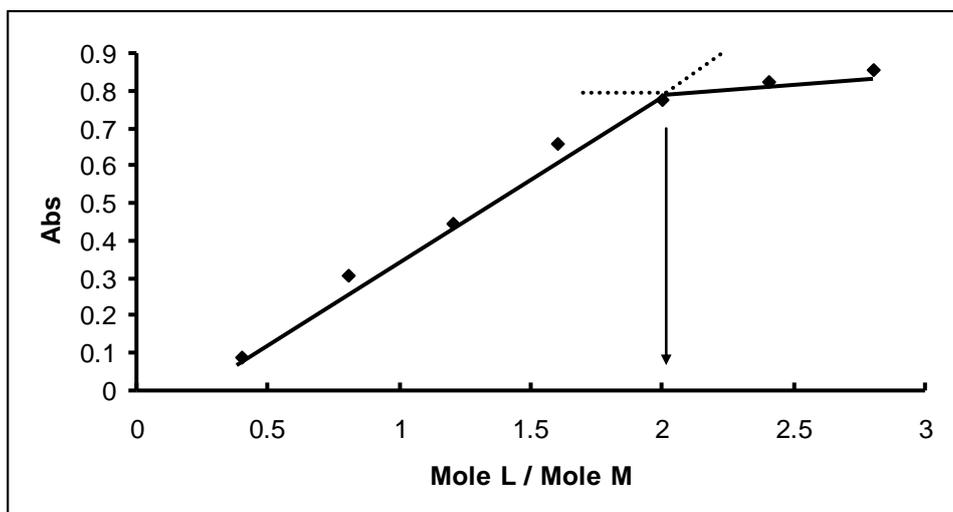
٤-٦-٣ طبيعة المعدد

يبين الشكلين (١٧-٣) و (١٨-٣) طريقتي التغيرات المستمرة والنسب المولية لمعدد البلاديوم

مع الكاشف , اذ يستنتج من هذين الشكلين ان نسبة البلاديوم الى الكاشف هي (٢:١) عند $\text{pH} = ٦$



الشكل (١٧-٣) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد البلاديوم عند $\text{pH} = 6$



الشكل (١٨-٣) طريقة النسب المولية لمعقد البلاديوم عند $\text{pH} = 6$

٥-٦-٣ حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقد

تم حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية لمعقد البلاديوم بموجب المعادلات (١-١) و (٢-١) و (٣-١) إذ تبين بعد تطبيق هذه المعادلات إن درجة التفكك ($\alpha = 0.18$) وقيمة ثابت الاستقرارية ($k_{st} = 3.5 \times 10^9$) لتر^٢.مول^{-٢} . مما يدل على إن المعقد ذو استقرارية عالية ويمكن دراسته بسهولة

٦-٦-٣ تعيين شحنة المعقد

لتعيين شحنة المعقد المتكون من تفاعل الكاشف (٣-BrPAI) مع ايون البلاديوم مُرر محلول المعقد الذائب على المبادل الايوني الموجب مرة وعلى المبادل الايوني السالب مرة اخرى , اذ يبين الجدول (١٣-٣) قيم امتصاصية معقد البلاديوم قبل وبعد إمراره على المبادل الأيوني (الموجب والسالب) :-

الجدول (١٣-٣) قيم امتصاصية معقد البلاديوم قبل وبعد امراره على المبادل الايوني (الموجب والسالب)

الدفعة	امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل الموجب	الدفعة	امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل السالب
٠	٠.٢٤٥	٠	٠.٢٤٥
١	٠.٢٤١	١	٠.٢٤٠
٢	٠.٢٤١	٢	٠.٢٤١
٣	٠.٢٤٣	٣	٠.٢٤٣
٤	٠.٢٤٥	٤	٠.٢٤٤

{تشير الدفعة (٠) الى امتصاصية المعقد قبل امراره على المبادل الايوني}

إذ تشير النتائج من الجدول أعلاه إلى إن الامتصاصية للمعقد تبقى ثابتة تقريباً بعد إمرار محلول المعقد في كلا المبادلين الموجب والسالب أي إن المعقد لا يحتجز وهذه دلالة على ان معقد البلاديوم مع الكاشف متعادل.

٧-٦-٣ الدقة والضبط

تم التعبير عن دقة الطريقة التحليلية من خلال حساب الانحراف القياسي النسبي المئوي (R.S.D) % لتركيز (٠.٢٥) جزء بالمليون من محلول ايون البلاديوم كما موضح في ادناه :

رقم القراءة	الامتصاص X_i	الانحراف عن المعدل $(X_i - X)$	مربع الانحراف $(X_i - X)^2$
١	٠.١٣٢	٠.٠	٠.٠
٢	٠.١٣١	-٠.٠٠١	1×10^{-6}
٣	٠.١٣٢	٠.٠	٠.٠
٤	٠.١٣٠	٠.٠٠٢	4×10^{-6}

1×10^{-6}	-٠.٠٠١	٠.١٣١	٥
٠.٠	٠.٠	٠.١٣٢	٦
1×10^{-6}	٠.٠٠١	٠.١٣٣	٧
$\sum(X_i - X)^2 = 7 \times 10^{-6}$		$\sum X_i = 0.921$ المعدل ($X = 0.132$)	

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

$$S.D = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X)^2}{(n-1)}} \dots\dots\dots (3-3)$$

وبالتعويض ينتج

$$S.D = \sqrt{\frac{7 \times 10^{-6}}{6}} = 0.0011$$

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

$$\%R.S.D = \frac{S.D}{X} \times 100 \dots\dots\dots (4-3)$$

$$\%R.S.D = \frac{0.0011}{0.132} \times 100 = 0.83\%$$

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

$$D.L = \frac{3 \times S.D \times Conc.}{X} \dots\dots\dots (5-3)$$

$$D.L = \frac{3 \times 0.0011 \times 0.25}{0.132} = 0.006 \text{ ppm}$$

ولإيجاد ضبط الطريقة التحليلية تم حساب كل من الخطأ النسبي المئوي ($\%E_{rel}$) ونسبة الاستيعادية ($\%R_e$) باستعمال المعادلات (١-٢) و (٢-٢) وتركيز (٠.٢٥) جزء بالمليون من محلول ايون الفضة.

القيمة الحقيقية = ٠.٢٥٠ جزء بالمليون

القيمة التحليلية = ٠.٢٥٦ جزء بالمليون

$d = ٠.٠٠٦$ جزء بالمليون

$$\%E_{rel} = \frac{d}{\mu} \times 100 = \frac{0.006}{0.25} \times 100 = 2.4\%$$

$$\%R_e = 100 \pm \%E_{rel} = 100 + 2.4 = 102.4\%$$

٨-٦-٣ الحجب

استعملت خلال هذه الدراسة عوامل حجب مختلفة لحجب الايونات Cu^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} عند وجودها كلاً على انفراد مع ايون البلاديوم وتركيز (٠.٧) جزء بالمليون , علماً ان تركيز ايون البلاديوم في المحلول (٠.٥) جزء بالمليون , اذ تم في البداية دراسة الايونات المتداخلة ومعرفة مدى تداخلها مع ايون البلاديوم وكما موضح في الجدول (١٤-٣)

الجدول (١٤-٣) الايونات التي تتداخل مع ايون البلاديوم

الايون المتداخل	الصيغة الموجودة فيها	الخطأ النسبي%
Cu^{2+}	$CuCl_2$	-١٦.١%

Cd^{2+}	$CdCl_2 \cdot H_2O$	-٧.٧%
Co^{2+}	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	-٠.٧%
Hg^{2+}	$HgCl_2$	-٢%
Ni^{2+}	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	-١.٢%
Ag^+	$AgNO_3$	-٠.٩%
Zn^{2+}	$ZnSO_4$	-٣.١%

كما تمت دراسة تأثير عوامل الحجب المختلفة (حيث تم اختيار ٨ عوامل حجب تعمل على حجب معظم الايونات المتداخلة) على امتصاصية معقد البلاديوم بأخذ (٢) مليلتر من (٠.٠١) مولاري من عوامل الحجب وكما موضح في الجدول (١٥-٣)

الجدول (١٥-٣) تأثير عوامل الحجب على معقد البلاديوم

ت	Masking Agent (at pH=٦)	Abs
١-	١,١٠ – Phenanthroline	٠.٢٤٢
٢-	Ethylenediaminetetra acetic acid (Na_4 -EDTA)	٠.٠١٦
٣-	Tartaric acid	٠.١٣٨
٤-	Citric acid	٠.٠٥٣
٥-	Ascorbic acid	٠.٢٤٤
٦-	٥- Sulfosalicylic acid	٠.٢٤١

٧-	Oxalic acid	٠.٠٩٦
٨-	Sodium fluoride (NaF)	٠.٢٤٥

{امتصاصية معقد البلاديوم بدون أي إضافة (٠.٢٤٥)}

إذ تدل النتائج إن كلاً من ٥-sulfosalicylic acid و ١,١٠ phenanethroline و ascorbic acid و NaF لا تسبب حجماً لايون البلاديوم في حين تسبب بقية عوامل الحجب حجماً لايون البلاديوم , لذلك تم تكوين مزيجين مزيج رقم (١) يتألف من (٠.٠١) مولاري من ascorbic acid و ٥-sulfosalicylic acid و أما المزيج رقم (٢) فيتكون من (٠.٠١) مولاري من ١,١٠-phenanethroline و NaF أما قيمة الـpH فكانت (٦) لكلا المزيجين , بعد ذلك اجريت دراسة لمعرفة مدى تأثير اختلاف كمية احد المكونات مع بقاء كمية المكون الثاني ثابتة وكما موضح في الجدول (١٦-٣)

الجدول (١٦-٣) تأثير محلول مكونات التعقيد على امتصاصية معقد البلاديوم

حجم المزيج رقم (١) بالمليتر	حجم المزيج رقم (٢) بالمليتر	Abs
٠.٥	٢	٠.٠٢٧
١	٢	٠.١٩٠
٢	٢	٠.١٧٣

١	٠.٥	٠.٢٤٥
١	١	٠.٢٢٣

{امتصاصية معقد البلاديوم بدون أي اضافة(٠.٢٤٥)}

اذ يلاحظ من الجدول حصول تغيير في قيمة امتصاصية المحلول المعقد من إضافة حجوم مختلفة من مزيجي محلول التعقيد ماعدا الحجم (١) مليلتر من المزيج رقم (١) والحجم (٠.٥) من المزيج رقم (٢) لذلك تعد هذه الحجوم هي الاكثر ملائمة في الاستعمال لغرض زيادة انتقائية الطريقة.

كذلك اجريت دراسة للحصول على افضل حجم من محلول مكونات التعقيد والذي يمكن استعماله لحجب الايونات المتداخلة كلاً على انفراد مع ايون البلاديوم وبتركيز (٠.٧) جزء بالمليون , علماً ان تركيز ايون البلاديوم (٠.٥) جزء بالمليون وكما موضح في الجدول (٣-١٧)

الجدول (٣-١٧) افضل حجم من محلول مكونات التعقيد

الايون المتداخل	الحجم الافضل بالمليتر
Cu^{+}	٠.٥
Cd^{2+}	٣
Co^{2+}	٠.٥
Hg^{2+}	٣
Ni^{2+}	٠.٥
Ag^{+}	١
Zn^{2+}	٢

٧-٣ تفسير استقرارية المعقدات المتكونة^(٧٤)

الجدول (٣- ١٨) بعض القيم التحليلية للمعقدات الثلاثة مع الكاشف (٣-BrPAI)

المركب	مدى التراكيز	معامل الامتصاص المولاري	نسبة M:L	درجة التفكك (α)	ثابت الاستقرارية ($K_{sta.}$)
معقد النحاس (II)	٠.٧-٠.٠١	$١٠^٤ \times ٣.٢$	١:٢	٠.١٦	$١٠^٤ \times ٥.١$
معقد الفضة (I)	١-٠.٠١	$١٠^٤ \times ٣.٧$	١:١	٠.٢١	$١٠^٥ \times ١.٨$
معقد البلاديوم (II)	٠.٧ - ٠.٠١	$١٠^٤ \times ٥.٤$	١:٢	٠.١٨	$١٠^٤ \times ٣.٥$

يتبين من نتائج ثوابت الاستقرارية للمعقدات ($K_{sta.}$) إن معقد النحاس هو أكبر استقرارية ومقاربة لاستقرارية معقد البلاديوم وكلاهما أكثر استقرارية من معقد الفضة ويعود سبب ذلك إلى :-

١- إن نسبة الكاشف (٣-BrPAI) في معقدي النحاس والبلاديوم هي (٢) مول لكل (١) مول من الفلز وبهذا ستكون قيمة ثابت الاستقرارية أعلى (كما في المعادلات (١-١) و (٢-١) و (٣-١) بالاعتماد على قيمة (n))

٢- زيادة استقرارية المعقدات المتكونة بزيادة عدد الحلقات الخماسية والسداسية المتكونة من ارتباط الكاشف مع الايون الفلزي وبذلك يكون معقد الفضة هو الأقل استقراراً .

٣- زيادة استقرارية المعقدات المتكونة بزيادة الشحنة الموجبة (عدد التأكسد) للايون الفلزي وبذلك فإن معقد الفضة هو اقل استقراراً لامتلاكها شحنة موجبة واحد (Ag^+) في حين تمتلك ايونات النحاس والبلاديوم شحنتين موجبتين (Cu^{2+} , Pd^{2+}).

٤- ومن العوامل المهمة أيضا هو نسبة الشحنة إلى نصف القطر أو ما يسمى بالجهد الأيوني ففي حالة ايوني النحاس والبلاديوم واللذين يمتلكان نفس الشحنة فان معقد النحاس يعتبر أكثر استقرارية من معقد البلاديوم لكون ايون النحاس يمتلك حجم اصغر من ايون البلاديوم وبذلك فانه يولد مجالاً كهربائياً أكبر وهذا ينطبق على ايون الفضة أيضا لكونه يمتلك حجم اكبر مقارنة مع الايونيون الآخرين.

٣-٨ الرواسب

٣-٨-١ اطياف الاشعة تحت الحمراء للكاشف والمعدّات المحضرة:

تبين الاشكال (٣-١٩) و (٣-٢٠) و (٣-٢١) و (٣-٢٢) اطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) للكاشف والمعدّات المحضرة , إذ لوحظ وجود تداخلات في المنطقة المحصورة بين (٤٠٠-١٧٠٠) سم^{-١} , حيث يحتوي هذا المدى من الطيف على الحزم الخاصة بحلقة الاميدازول ومجموعة الازو الجسرية , كما يتضمن الطيف الخاص بالحلقة المتجانسة ومعضاتها على الجانب الآخر من مجموعة الازو , ولغرض متابعة التغيرات الحاصلة في هذه الحزم فقد قسم هذا الطيف الى منطقتين هما:-

١- منطقة الطيف المحصورة بين (١٧٠٠-٤٠٠) سم^{-١} :

يُلاحظ ظهور حزمة ضعيفة الشدة تقع ضمن المدى (٣٣٥٠-٣٤٥٠) سم^{-١} في طيف الكاشف وهي تعود إلى اهتزازات المط للأصرة (N-H) U لحلقة الاميدازول , وقد لوحظ حدوث تغيير في شدة حزمة

هذه المجموعة وعدم حدوث تغيير في ترددها مما يدل على بقاء مجموعة (N-H) وعدم اشتراكها في التناسق مع الايون الفلزي , وهذا يتفق مع ماورد في الأدبيات على ان حزمة امتصاص أصرة (N-H) U تقع ضمن مدى (٣٢٠٠-٣٦٢٤) سم^{-١} (١٩٦). وقد تعود الحزمة التي تقع عند التردد (٢٩٥٠) سم^{-١} أيضا الى اهتزاز المط لأصرة (N-H) في حلقة الاميدازول وهذا ما أشارت إليه بعض الأدبيات (١٩٧).

كما اظهر طيف الكاشف حزمة امتصاص عند التردد (٣٠٥٠) سم^{-١} والذي يعود إلى التردد الامتطاطي لأصرة (C-H) U الاروماتية , وعند مقارنتها مع أطيف المعقدات الفلزية لوحظ عدم حدوث تغيير في موقعها.

٢- منطقة الطيف المحصورة بين (٤٠٠-١٧٠٠) سم^{-١} :

تعد هذه المنطقة من الطيف مهمة لاحتوائها على حزم امتصاص خاصة بالكاشف وكذلك التغيرات الحاصلة في هذه الحزم نتيجة لعملية التناسق مع الايون الفلزي , اذ لوحظ ظهور بعض الحزم الجديدة مع حدوث ازاحة بعض الحزم نحو ترددات أوطأ او أعلى نتيجة لعملية التناسق .

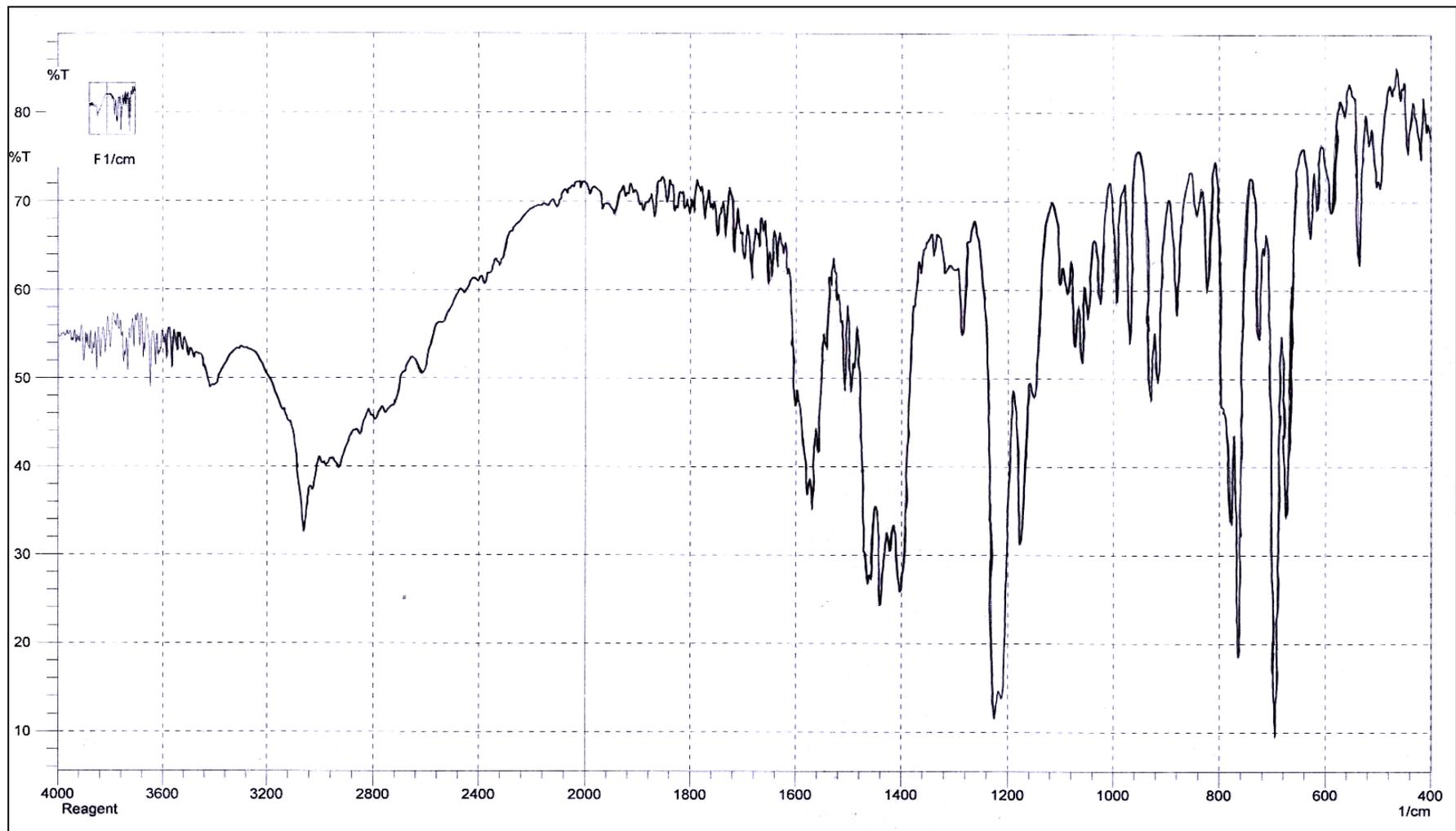
لقد اظهر طيف الكاشف حزمة امتصاص عند المدى (١٥٥٠ - ١٦١٠) سم^{-١} تعود الى التردد الامتطاطي لأصرة (C=N) لحلقة الاميدازول وعند مقارنة اطيف المعقدات مع طيف الكاشف لوحظ حصول ازاحة نحو ترددات أوطأ في حزمة الامتصاص العائدة لأصرة (C=N) في اطيف المعقدات وكان مقدار الازاحة حوالي (١٠) سم^{-١} مع حصول تغيير في شدتها وشكلها وهذا يدل على اشتراك ذرة النتروجين لحلقة الاميدازول في التناسق مع الايون الفلزي عن طريق المزدوج الالكتروني غير المتأصر مما يؤدي الى قلة الكثافة الالكترونية على هذه الذرة وهذا يؤدي بدوره الى الازاحة نحو تردد أوطأ وهذا يتفق مع بعض الدراسات التي اجريت (١٩٨, ١٩٩).

اما الحزم الواقعة ضمن المدى (١٤٠٠ - ١٥٠٠) سم^{-١} فهي تعود الى التردد الاهتزازي لأصرة (N=N) U وقد عانت هذه الحزمة من حدوث تغيير في شدتها وتردها في اطيف المعقدات مقارنة مع الكاشف مما يدل على اشتراك مجموعة الازو في عملية التناسق . ومن خلال دراسات الاشعة تحت الحمراء التي قام بها الباحثون أكدوا فيها على ان حزم الامتصاص الواقعة ضمن المدى (١٤٠٠ - ١٥١٠) سم^{-١} تعود الى مجموعة (N=N) U (٢٠٠).

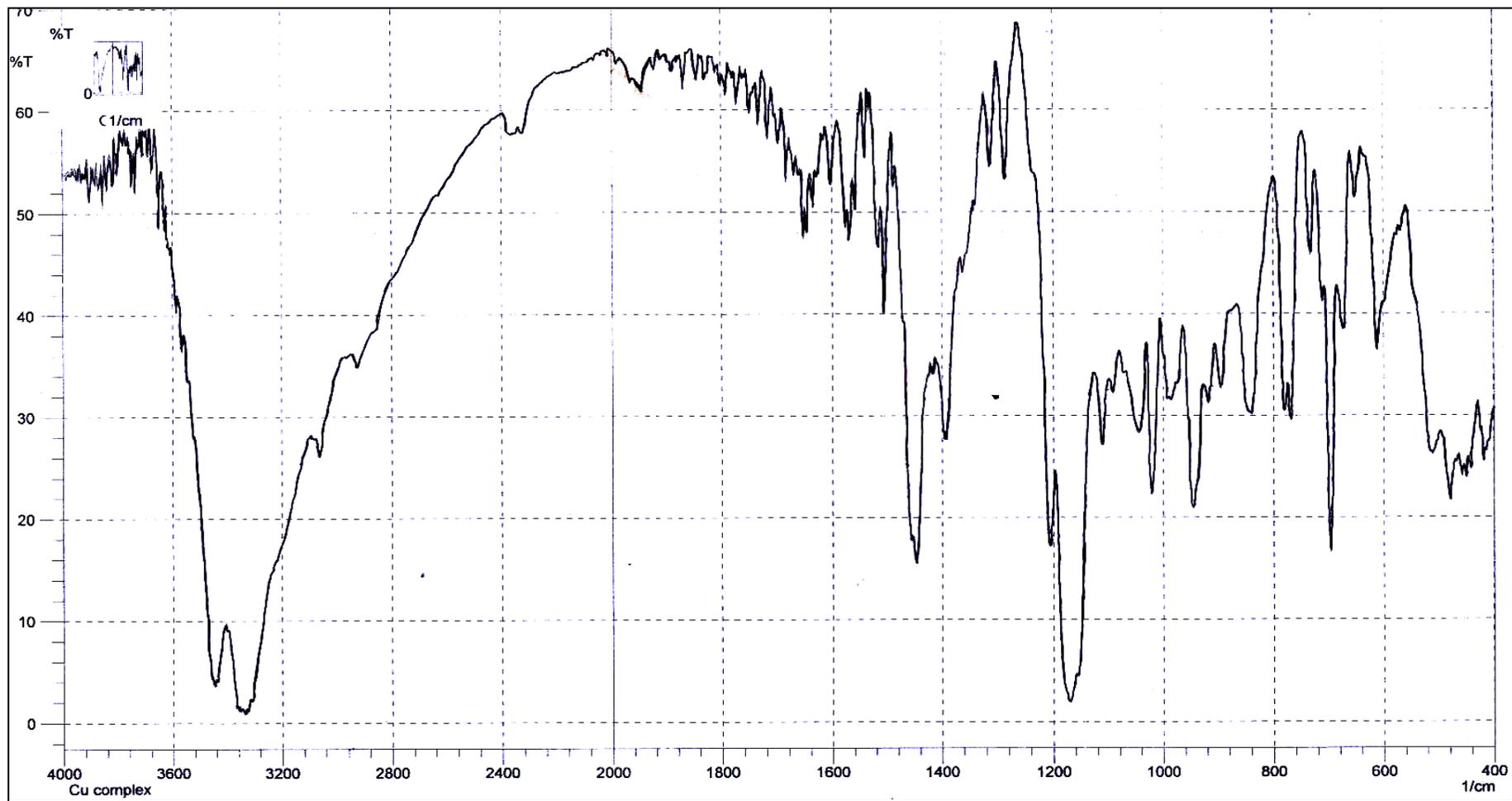
كذلك لوحظ وجود حزم عديدة عند المدى (١٢٠٠ - ١٤٠٠) سم^{-١} وهي تعود الى التردد الامتطاطي لاصرة U (C-N=N-C) و U (C=N-N=C) وقد عانت هذه الحزم من تغيرات قليلة في الموقع والشدة مما يدل على حدوث التناسق بين الايون الفلزي وذرة النتروجين البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة حيث اكدت نتائج دراسات الاشعة السينية ان الذرة التي تشترك في عملية التناسق هي الذرة البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة^(٤١).

اضافةً الى ذلك فان الحزم الواقعة ضمن المدى (١٠٥٠ - ١٢٠٠) سم^{-١} و (٨٠٠ - ١٠٠٠) سم^{-١} تعود ايضاً الى اهتزاز الاصرة (C-N=N-C) و U (C-N)^(٢٠١) وقد عانت هذه الحزم من تغيرات كثيرة في الموقع والشدة نتيجة عملية التناسق . اما الحزمة الواقعة عند المدى (٤٠٠-٦٠٠) سم^{-١} فهي تشير الى حدوث التناسق بين الايون الفلزي وذرة نتروجين مجموعة الازو وهذا يتفق مع بعض الدراسات التي اجريت^(٢٠٢).

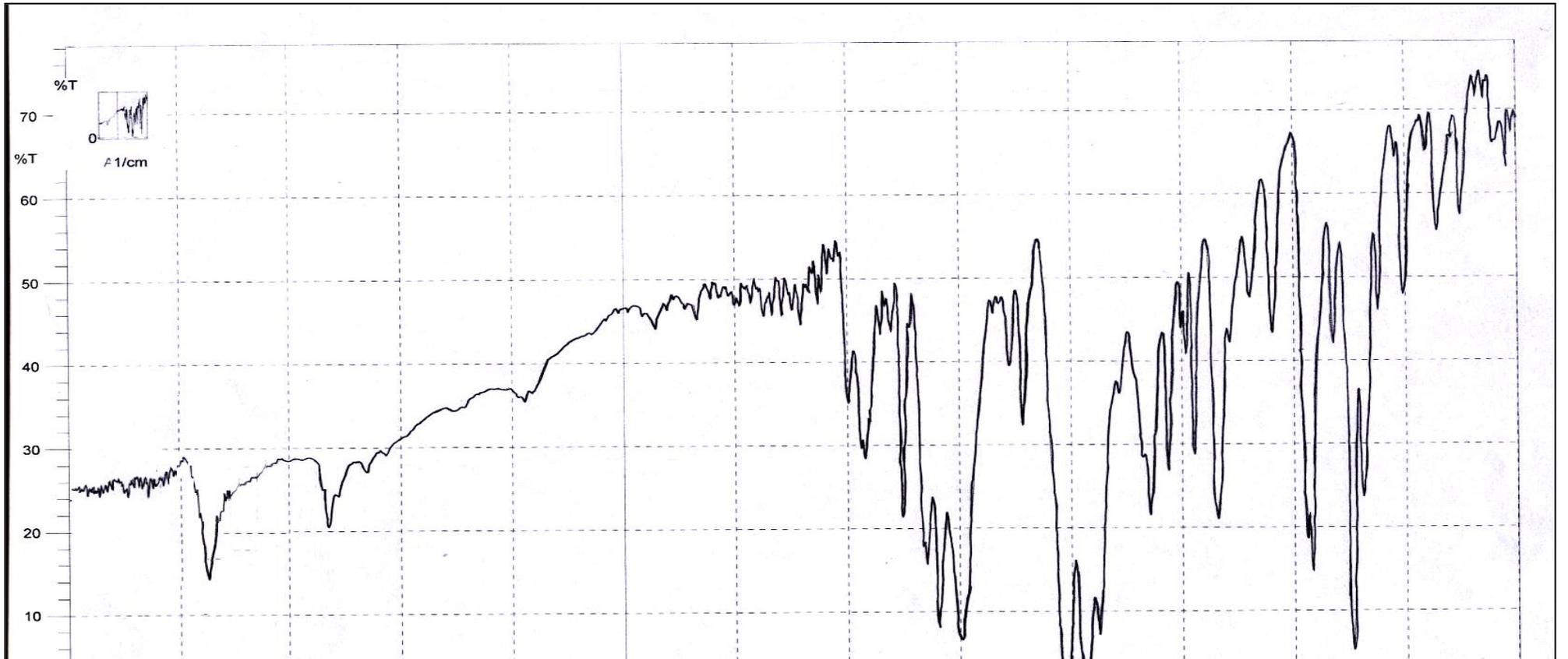
اما الحزمة الواقعة ضمن المدى (٦٠٠-٧٠٠) سم^{-١} فهي تعود الى حزمة امتصاص المجموعـة (C-Br) , اذ اكدت بعض الدراسات^(٢٠٣) ظهور تردد حزمة المجموعة (m-Br-C) في المدى (٦٩٦-٧١٠) سم^{-١} وعند ملاحظة طيف الكاشف والمعقدات الفلزية لوحظ عدم تأثر هذه المجموعة في عملية التناسق .



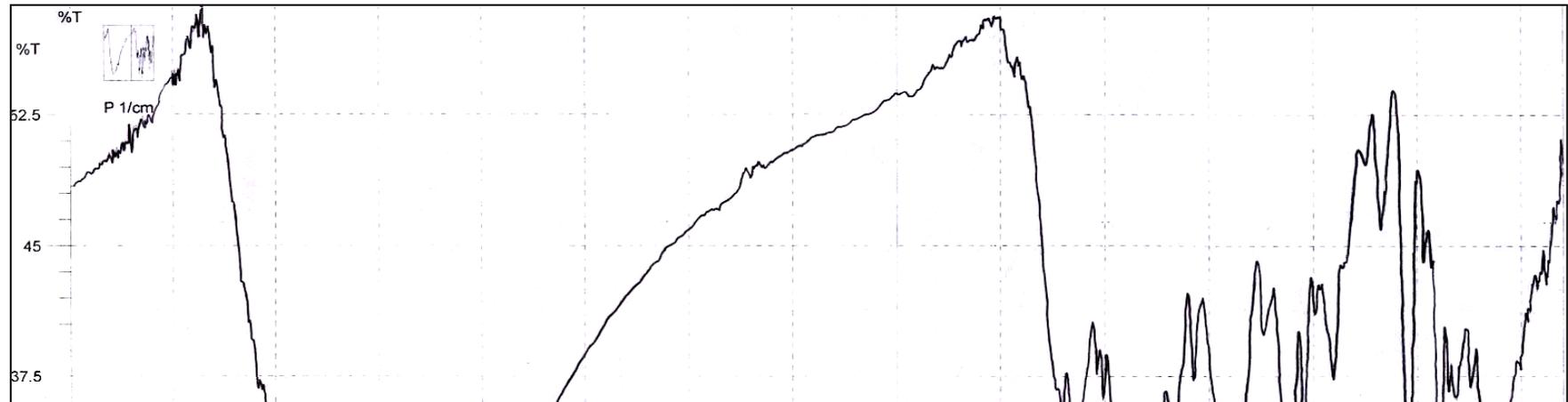
الشكل (١٩-٣) طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (٣-BrPAI) في صلب بروميد البوتاسيوم



الشكل (٣-٢٠) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس في صلب بروميد البوتاسيوم



الشكل (٣-٢١) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الفضة في صلب بروميد البوتاسيوم



الشكل (٣-٢٢) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد البلاديوم في صلب بروميد

٣-٨-٢ ذوبانية رواسب المعقدات (٢٠٣)

يبين الجدول (٣-١٩) بعض الصفات الفيزيائية للكاشف (BrPAI-٣) ولرواسب المعقدات المتكونة مثل اللون , الطبيعة , درجة الانصهار , وقابلية ذوبانها في بعض المذيبات .

حيث امتازت المعقدات بألوانها الغامقة وقابلية ذوبانها في المذيبات العضوية غير القطبية وقليلة القطبية كما انها شحيحة الذوبان في الماء , ان ذوبانية رواسب هذه المعقدات في تلك المذيبات يتوافق مع تصنيف Dack للمذيبات بالاعتماد على تركيب المذيب وقيمة العامل الكهروستاتيكي Electrostatic Factor (EF) والذي يعرف بانه حاصل ضرب ثابت العزل الكهربائي (ε) Dielectric Constant بعزم ثنائي القطب Dipole Moment(μ) أي ان ($\mu \times \epsilon = EF$)

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

إذ لوحظ ذوبان الرواسب مثلاً في الكحول الايثيلي وعدم ذوبانها في الماء المقطر على الرغم من انتمائهما إلى صنف المذيبات الهيدروكسيلية والسبب يعود إلى إن هنالك تأثيرات خاصة بين المذيب والمذاب تعمل على تقليل تأثير ثابت العزل الكهربائي.

قابلية الذوبان											درجة الانصهار (م)°	الطبيعة	اللون	المركب
اسيتوفينون	دايوكسان	DMF	اسيتون	هيتان	ايثر	بنزين	CCI ₄	كلوروفورم	ايتانول	ماء مقطر				
يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	قليل الذوبان	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	لا يذوب	١٦٥	بلوري	اصفر	الكاشف
يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	قليل الذوبان	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	لا يذوب	٢١٩	بلوري	احمر	معقد النحاس
يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	لا يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	لا يذوب	١٩٨	بلوري	برتقالي	معقد الفضة
يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	قليل الذوبان	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب	لا يذوب	٢١٣	بلوري	احمر غامق	معقد البلاديوم

الجدول (٣-١٩) بعض الصفات الفيزيائية للكاشف ورواسب المعقدات المتكونة

٣-٨-٣ التوصيلية المولارية

قيست التوصيلية المولارية للمعدنات عند تركيز (٠.٠٠١) مولاري وعند درجة حرارة (٢٥)°م باستعمال مذبيبي الأستيون والكحول الاثيلي وكما مبين في الجدول (٢٠-٣)

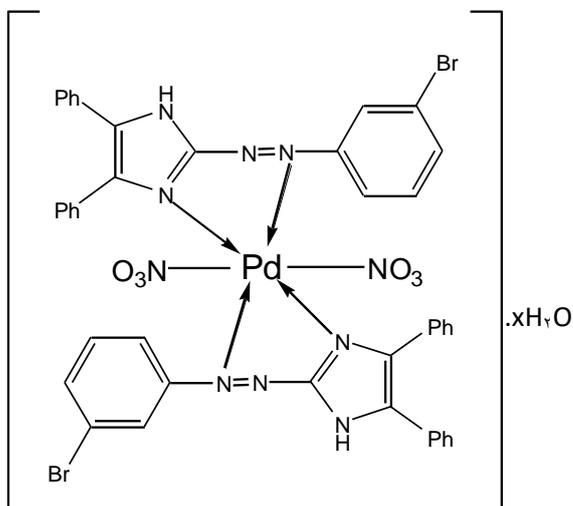
الجدول (٢٠-٣) التوصيلية المولارية لرواسب المعدنات في مذبيبي الأستيون والكحول الاثيلي

التوصيلية المولارية (سم ^٢ . اوم ^{-١} . مول ^{-١}) باستعمال		المركب
الكحول الاثيلي	الأستيون	
٨٥.٠٨	١٧٩.٦١	معدن النحاس
٣٧.٨	١١٣.٤	معدن الفضة
٧٥.٦٢	١٦٠.٧	معدن البلاديوم

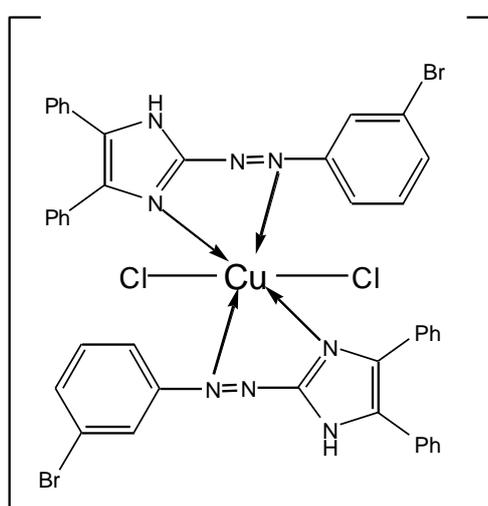
لقد دعمت نتائج التوصيلية المولارية في الجدول أعلاه نتائج تكافؤية المعدنات (نسبة الايون الفلزي إلى الكاشف) إذ إن القيم المستحصلة في مذبيبي الأستيون والكحول الاثيلي تتوافق وما ورد في الأدبيات (٢٠٤) حيث إن قيمة التوصيلية المولارية لمعدني النحاس والبلاد يوم تقع ضمن قيمة (٢:١) إما معدن الفضة فكان ضمن (١:١) , وهذا يتفق مع النتائج السابقة المستحصلة في تعيين نسبة الكاشف إلى الفلز بطريقتي التغيرات المستمرة والنسب المولية .

٣-٩ الصيغ التركيبية للمعقدات المتكونة

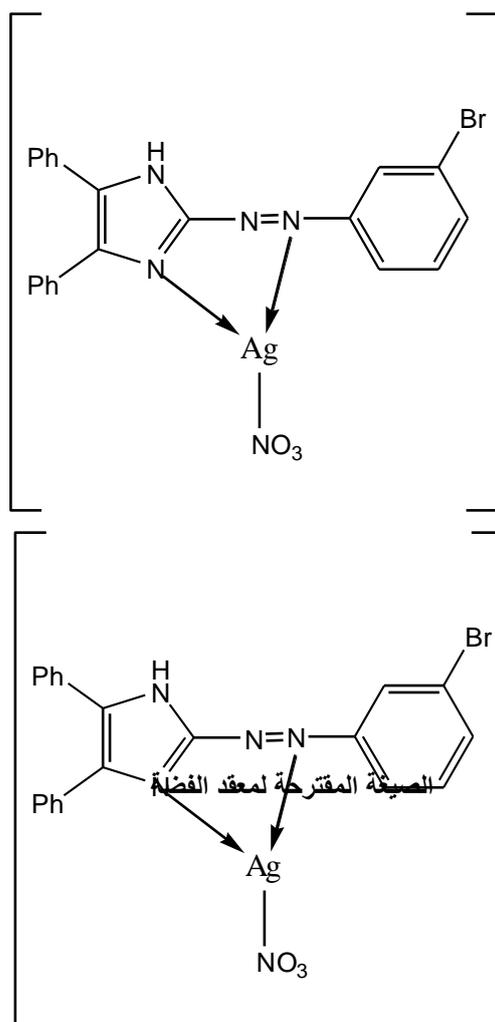
من خلال النتائج التي تم الحصول عليها وهي نسبة الفلز الى الكاشف والتوصيلية المولارية واطياف الاشعة تحت الحمراء وشحنة المعقدات الناتجة وباعتماد خصائص مركبات الاميدازول ازو يمكن اقتراح الصيغ التركيبية الاتية للمعقدات المتكونة



الصيغة المقترحة لمعقد البلاتيوم



الصيغة المقترحة لمعقد النحاس



١٠-٣ التطبيقات

تم تقدير النحاس الثنائي في عينة من مصل الدم باستعمال طريقة الامتصاص الذري ووجد إن تركيز النحاس في العينة يساوي (٠.١١) جزء بالمليون .

تم كذلك تقدير ايون النحاس في العينة نفسها باستخدام الطريقة قيد البحث مع الكاشف (٣-BrPAI) وقد وجد ان تركيز النحاس يساوي (٠.٠٩٣) جزء بالمليون .

كذلك تم تقدير ايون النحاس في عينة من مياه شط الحلة باستعمال طريقة الامتصاص الذري ووجد إن تركيزه يساوي (٠.١٠٨) جزء بالمليون , بعد ذلك تم تقدير ايون النحاس في نفس العينة من مياه شط الحلة باستخدام الطريقة قيد البحث مع الكاشف (٣-BrPAI) ووجد إن تركيز ايون النحاس يساوي (٠.٠٩٠) جزء بالمليون ومن خلال النتائج المستحصلة لتركيز ايون النحاس في كلتا العينتين نجد ان الطريقة الطيفية المتبعة في هذا البحث ذات توافق جيد مع طريقة الامتصاص الذري .

من خلال النتائج المستحصلة من البحث تبين ان بالإمكان استخدام الكاشف (3-BrPAI) طيفياً في تقدير كميات مايكروغرامية للأيونات النحاس (II) , الفضة (I) والبلاديوم (III) , اذ انه يَكُون معها معقدات (على شكل محاليل ملونة) وهذه المعقدات لها قمم امتصاص عظمى يمكن من خلالها تقدير هذه الأيونات كميّاً للتراكيز التي تقع ضمن منحنى المعايرة لكل ايون .

ان تقدير هذه الأيونات تم ضمن ظروف محددة منتخبة ضمن البحث من مدى التركيز المطاوع لقانون بير وحجم محلول الكاشف , الفترة الزمنية , درجة الحرارة والذالة الحامضية إضافة الى نسبة الفلز الى الكاشف لكل معقد .

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

ونأمل مستقبلاً :

- ١- استخدام هذه الطريقة التحليلية في مجالات تطبيقية اخرى كتقدير واستخلاص العناصر المدروسة في عينات مختلفة مثل الفولاذ والتربة والصخور والمياه الصناعية والطبيعية فضلاً عن تحليل السبائك المختلفة والحاوية على تلك العناصر التي تتفاعل مع الكاشف .
- ٢- دراسة الفعالية البيولوجية للمعقدات المحضرة نظراً لكون معظم مركبات الاميدازول ذات اهمية بايولوجية .

References

المصادر

- ١- J. F. Flagg , **“Organic Reagents used in Gravimetric and Volumetric Analysis”** , Interscience Publisher , Inc . , ١٩٤٨ , P. ٣ .
- ٢- Holzbecher , L . Divis , M . Kral , L . Sucha , and F .Vlácil , translated by S . Kotrly , **“Hand book of Organic Reagents in Inorganic**

- Analysis**”, 1st edition , Ellis Horwood Limited , England , (1976) , P . (24) .
- 3- H . F . Walton, **“Principles and Methods of Chemical Analysis”** , 2nd edition , Prentice- Hall- Inc . , (1902) , P . (81) .
- 4- H . Hovind , **Analyst** , 100 , 769 (1970) .
- 5- M.Wang, K. Funabiki , M. Matsui , **Dyes and Pigments** , 57,79 (2003) .
- 6- J. Thames and P. Hundson , **Manual of Dyes and Fabric**, 2,1 (2004) .
- 7- A. Puntener , **European Ban on Certain Azo Dyes** , 3,2 (2002) .
- 8- ChinaCreat Vista Chemicals , **Chemical manufacturer and supplier- Dyes and Pigments – Azo Dye product information** , Rev. 1 , (2004) .
- 9- R.J.Fessenden and J.S.Fessenden **“Organic Chemistry”** , 4th ed. , Cole Publishing Company , PacificGrove , California, (1990) , 2 .
- 10- S . C . Druding , **“Dye History”** , 4,3 (1982) .
- 11- H.Klugo and A.Jee , **“Dyes and Pigments”**, ChinaCreatVista Chemicals , 2,20 (2004) .
- 12- Online edition for Students of Organic Chemistry lab course at the University of Colorado , Boulder, Dep. Of Chem. And Biochem. , Essay: Dyes and Dyeing , 20 (2004) .
- 13- A. Welham , **“The Theory of Dyeing”** , JSDC , 116 , 140 (2000) .

- ١٤- A.Lyca , D.Lustinic , J. Holecek, M. Nadvornic and M. Holcapek , **Dyes Pigm.**, ٥٠, ٢٠٣(٢٠٠١).
- ١٥- Q. Peng , M. Li , K. Gao and L. Cheng , **Dyes Pigm.**, ١٨, ٢٧١ (١٩٩٢).
- ١٦- G. Mohamed , **Spectro. Acta pt A-Molec. Biomolec. Spectr.** , ٥٧, ٤١١ (٢٠٠١).
- ١٧- S. Liu and Q. Liu , **Anal. Sci.** , ١٧, ٢٣٩ (٢٠٠١).
- ١٨- A. Huseyinli , F. Koseoglu and U. Vysal , **Anal. Sci.** , ١٧, ١٧٩٣ (٢٠٠١).
- ١٩- T. A. Geissman , **"Principles of Organic Chemistry"** , ٤th ed. , W.H. Freeman and Company , (١٩٧٧), P.٧٣٥.
- ٢٠- C.R.Noller , **"Chemistry of Organic Compounds"** , ٢nd ed. , W.B.Saunders Company . London, (١٩٥٧), P. ٦٧٧.
- ٢١- R.O. Norman , **"Principle of Organic Synthesis"** , Nethuen and Co LTD. , (١٩٦٨), P. ٤٢٨.
- ٢٢- خ.أ. الغنام , ع.م. رمضان , **"الكيمياء الصناعية والتلوث الصناعي"** , دار الحكمة- موصل , (١٩٩١) , ص.١٦١.
- ٢٣- R. Anderson and G. Nikless , **Analyst**, ٩٢, ٢٠٧(١٩٦٧).
- ٢٤- M. Mohammed , A. Hamman and S. Ibrahim , **Z. Phys. Chemie , Leipzig** , ٢٦٥, ٢, S.٣٠٢ (١٩٨٤).
- ٢٥- N. Fakri , S. Dekran , H. Salih and A. Al-Kadhem , **J. College of Educ. , Salahaddin Uni.** , ١, ١٩ (١٩٨٩).

- ٢٦- R. B. Oreimp , *Gur. Offen* , ٢٣٥, ٥٣٨٥ (١٩٧٤) .
- ٢٧- J. March , *“Advanced Organic Chemistry”* , ٤th ed. , John Wiely and Sons , New York , (١٩٩٢) , P. ٤٤٩.
- ٢٨- A. Yashinura , *Chem. Soc. Jap.* , ٥٥, ٣٠٠٠ (١٩٨٢).
- ٢٩- S.patel , *“The Chemistry of Hydrazo , Azo and Azoxy Compounds”* , John Wiely and Sons , London, New York , Part(١) ,(١٩٧٥).
- ٣٠- M. Firouzabadi , *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, ٥٩, ٩١٤ (١٩٨٣).
- ٣١- R. Morsin and R. Boyed , *“Organic Chemistry”* , ٦th ed. , John Wiely and Sons , NewJerssy , (١٩٩٢).
- ٣٢- J. Al-Khafaji , S. Al-Qasim , M. Mohmad , A.Al-Dijaili and M. Al-Mahawi , *“Industrial Chemistry”* , ٢nd ed. , Uni. Of Baghdad , (١٩٩٩).
- ٣٣- R. Lobinski and Z. Marczenko, *Crit. Rev. Ana. Chem.*, ٢٣, ٥٥ (١٩٩٩).
- ٣٤- N. F. Fokri and S.B. Dekran , *J. of Educ. , Uni. Of Salahddin* , ٢, ٢٣٣ (١٩٩٠).
- ٣٥- M. Koren, M.Sirok, *Micro Chemical J.* , ٣٠, ٢٤٥ (١٩٨٤).
- ٣٦- S. Oszwaldowski and M. Jarosz, *Chem. Ana. (Warsaw)*, ٤٢, ٧٤٠ (١٩٩٧).
- ٣٧- M. Akhond and M. Bagheri , *The Japan Soc. For Ana. Chem.*, ١٨, ١٠٥١ (٢٠٠٢).

- ٣٨- M. Zenki, Y. Iwadou, T. Yokoyama, *The Japan Soc. For Ana. Chem.*, ١٨, ١٠٧٧ (٢٠٠٢).
- ٣٩- S. Oszwaldowski, R. Lipka, T. Majewski and M. Jarosz, *Analyst*, ١٢٣, ١٥٢٩ (١٩٩٨).
- ٤٠- K. Ohshita, H. Wada, G. Nakagawa, *Anal. Chim. Acta*, ١٤٠, ٢٩١ (١٩٨٢).
- ٤١- L. Mangsup, S. Siripaisarnpipat, N. Chaichit, *Anal. Sci.*, ١٩, ١٣٤٥ (٢٠٠٣).
- ٤٢- W. H. Evans, G.S. Sayers, *Analyst*, ٩٧, ٤٥٣ (١٩٧٢).
- ٤٣- L. Carvalho, A. Costa, S. Ferreira and L. Teixeira, *J. Braz. Chem. Soc.*, ١٥, ١٥٣ (٢٠٠٤).
- ٤٤- A.A. Ghali, *M. Sc. Thesis*, University of Babylon (٢٠٠٣).
- ٤٥- M.K. Kahlool, *M. Sc. Thesis*, University of Babylon (٢٠٠٥).
- ٤٦- A.M. Jreou, *M. Sc. Thesis*, University of Babylon (٢٠٠٥).
- ٤٧- E.Y. Hashem, M.S. Abu Bakr and S.M. Hussain, *Spectrochim. Acta, Part A*, ٥٩, ٧٦١ (٢٠٠٣).
- ٤٨- C.P. Zhang and T. Zezhon, *Talanta*, ٢٩, ١١١٩ (١٩٨٢).
- ٤٩- A.A. Kassam, *M. Sc. Thesis*, Babylon Uni. (٢٠٠٤).

- ٥٠- N.A. Fakhri, S.B. Dekran, H.A. Saleh and A.H. Al-Khadhumi, ***The J. of College of Edu., Salahaddin Uni.,*** ١, ١٩ (١٩٨٩).
- ٥١- N.A. Fakri, S.B. Dekran, ***The J. of the College of Edu., Salahaddin Uni.,*** ٢, ٣ (١٩٩٠).
- ٥٢- K.J. Al-Adely, F.H. Hussien, A.M. Habiban, ***National Journal of Chemistry,*** ٥, ٤٢٤ (٢٠٠١).
- ٥٣- K.J. Al-Adely, ***Ph. D. Thesis,*** Uni. Of Baghdad (٢٠٠٠).
- ٥٤- O. Yamauchi, H. Tanaka and T. Uno, ***Talanta,*** ١٥, ١٧٧ (١٩٦٨).
- ٥٥- S.T. Saad, ***M. Sc. Thesis,*** Babylon University (٢٠٠٤).
- ٥٦- K.H. Kadhim, ***J. of Babylon University,*** ١٣(٣), ١ (٢٠٠٥).
- ٥٧- L.E. Mattison, J.M. Metaxes and C.S. O'dell, ***Anal. Chem.,*** ٤١, (١٩٦٩).
- ٥٨- O. Wiloson, F. Doerge, O. Gisvold, ***"Textbook of Organic Medical and Pharmaceutical Chemistry"***, ٦th ed., J.B.Lippneutt Company, Toronto, (١٩٧٨).
- ٥٩- Wilson and Givolds, ***"Textbook of Organic Medical and Pharmaceutical Chemistry"***, ٨th ed. (١٩٨٢).
- ٦٠- R.M. Acheson, ***"An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds"***, ٢nd ed., ٤٥٨ (١٩٨٦).
- ٦١- H. Debus, ***Ann.,*** ١٠٧, ١٩٩ (١٨٥٨).

- ٦٢- A. Hantzsch, *ibid*, ٢٤٩, ١ (١٨٨٨).
- ٦٣- S.L. Belanger and A.L. Beauchamp, *Inorg. Chem.*, ٣٥, ٧٨٣٦ (١٩٩٦).
- ٦٤- N. Hajiliads, A. Kerol, W.Bal, *Inorg. Chim. Acta*, ٣٣٩, ٦٠ (٢٠٠٢).
- ٦٥- J.G. Wright, M.J. Natan, F.M. MacDonnall, D.M. Ralston and T.V. O'Haalloran, *Prag. Inorg. Chem.*, ٣٨, ٣٢٣ (١٩٩٠).
- ٦٦- A. Giusti, G. Peyrouel, *Spectrochim. Acta*, ٣٨, ٩٧٥ (١٩٨٢).
- ٦٧- T. Gajda, *Ph.D. Thesis*, Uni. Of Szeged (٢٠٠٢).
- ٦٨- A. Katriky and A. Boulton, "*Advances in Heterocyclic Chemistry*", Uni. Of East Anglia Norwich England, Academic Press, NewYork, (١٩٧٢), p. ٢.
- ٦٩- R.Brown, H. Duffin, J. Maynard, J. Ridd, *J. Chem. Soc.*, ١٢٣٨ (١٩٥٥).
- ٧٠- R. Frei, O. Navratil, *Anal. Chim. Acta*, ٥٢, ٢٢١ (١٩٧٠).
- ٧١- A.M. Habiban, *Ph.D. Thesis*, Uni. Of Baghdad, (١٩٩٩).
- ٧٢- F.L. Pyman, L.B. Timmis, *J. Soc. Dyes Colouristis*, ٣٨, ٢٦٩ (١٩٢٢).
- ٧٣- S.Shiboda, M.Furukawa, R.Nakashima, *Anal. Chim. Acta*, ٨١ (١٩٧٦).
- ٧٤- م. ناجي الزكوم, "كيمياء العناصر الانتقالية", جامعة البصرة, (١٩٨٦), ص. ٢٨٤-٢٨٤.
- ٧٥- A.M.Jafer, "*Coordination Chemistry*", Uni. Of Baghdad, (١٩٨٥), p. ١٩٧.

- ٧٦- G.W.Latimer, *Talanta Review*, ١٥, ١ (١٩٦٨).
- ٧٧- M.S.Masoud, G.B.Mohmod, Y.H.Abdel-Razek, AE.Ali, F.N. Kairy ,
Korean Chem. Soc., ٦٤, ٢ (٢٠٠٢).
- ٧٨- ع.ف. عجام , ن.م. العبيدي, "الكيمياء الصناعية وخاماتها" , مطبعة جامعة البصرة
ص.٢٠٩, (١٩٨٠)
- ٧٩- عادل ك. جميل, علي ف. عجام , "كيمياء المعادن والخامات" , مطبعة
ص.٢٠٩, (١٩٨٠)
- ٨٠- N.L.Glinka, "General Chemistry" , ٣rd ed., Mir Publishers, Vol. ٢,
(١٩٨١), p. ٢٤٢.
- ٨١- J.Wei, N.Teshima, S. Ohno and T.Sakai, *The Jap. Soc. For Ana.
Chem.*, ١٩, ٧٣١ (٢٠٠٣).
- ٨٢- F.C. Camargo, E.A. Zagatto and C.C. Oliveira, *The Jap. Soc. For Ana.
Chem.*, ١٤, ٥٦٥ (١٩٩٨).
- ٨٣- سعد عبد محمد , " الكيمياء الحيوية للعناصر النادرة " , مديرية دار الكتب للطباعة
والنشر , جامعة الموصل , ص. ٨٥.
- ٨٤- T.Z. Judith, T. Peter and T. Thomas, "Immunotoxicology of
Environment Occupational Metals", ١٩٩٨, School of Environment
Occupational Metals, School of Medicine, New York.
- ٨٥- B.K. Sharma, " *Environmental Chemistry*" , ١٩٩٧, Goel Publishing
House, Meerut, India.
- ٨٦- N.B. Li, H.Q. Luo and G.N. Chen, *The Jap. Soc. Ana. Chem.*, ٢٠, ٨٢٥
(٢٠٠٤).

- ۸۷- S.B. Sonawale, Y.V. Ghalsasi, A.P. Argekar, *The Jap. Soc. Ana. Chem.*, ۱۷, ۲۸۰ (۲۰۰۱).
- ۸۸- P.H. Lin, K.S. Panadurai, S. Huang, *J. of Ana. At. Spectrom*, ۱۶, ۴۰۹ (۲۰۰۱).
- ۸۹- D.T. Takuwa, G. Sawula, G. Wibetoe and W. Lund, *J. Of Ana. At. Spectrom*, ۱۲, ۸۴۹ (۱۹۹۷).
- ۹۰- C.E. Miranda, S. Olivares, B.F. Reis and F.M. Luzardo, *J. Braz. Chem. Soc.*, ۱۱, ۴۴ (۲۰۰۰).
- ۹۱- G. Somer, G Guliyeva, G. Ekmekci and O. Sendil, *Can. J. Chem.*, ۸۱, ۳۱ (۲۰۰۳).
- ۹۲- S. Park, O. Shon, J. Lee, J. Kim, H.Nam, H. Kim, *Talanta*, ۵۵, ۲۹۷ (۲۰۰۱).
- ۹۳- A. Abbaspour, S.M. Moosavi, *Talanta*, ۵۶ (۱), ۹۱ (۲۰۰۲).
- ۹۴- M. Gardner, E. Veen, *Anal. Chim. Acta*, ۵۰۱, ۱۱۳ (۲۰۰۴).
- ۹۵- E. Shams, A. Babaei, M. Soltaninezhad, *Anal. Chim. Acta*, ۵۰۱, ۱۱۹ (۲۰۰۴).
- ۹۶- M.R. Ganjali, M. Golmohammadi, M. Yousefi, *The Jap. Soc. Ana. Chem.*, ۱۹, ۲۲۳ (۲۰۰۳).
- ۹۷- C. Su, C. Ueng, L. Liu, *J. of the Chinese Chem. Soc.*, ۴۸, ۷۳۳ (۲۰۰۱).
- ۹۸- M. Shamsipur, A. Avanes, M. Javanbakht, M. Reza, H. Sharghi, *The Jap. Soc. For Ana. Chem.*, ۱۸, ۸۷۰ (۲۰۰۲).

- 99- S. Ohno, M. Tanaka, N. Teshima and T. Sakai, *The Jap. Soc. Ana. Chem.*, **20**, 171 (2004).
- 100- B. Purachat, S. Liawruangrath, P. Sooksamiti, S. Rattanaphani and D. Buddhasukh, *The Jap. Soc. For Ana. Chem.*, **17**, 443 (2001).
- 101- T. Kawashima, H. Itabashi, N. Teshima, M. Kurihara and S. Nakano, *The Jap. Soc. For Ana. Chem.*, **10**, 830 (1999).
- 102- L. Hejazi, D.E. Mohammadi, Y. Yamini, R.G. Brereton, *Talanta*, **72**, 180 (2004).
- 103- O.D. Sant'Ana, L.S. Jesuino, R.J. Cassella, M.S. Carvalho and R.E. Santelli, *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**, 728 (2003).
- 104- P. Conde, F.A. Lopez, *J.A. Cancio, Ana. Quim. Ser. B.*, **01**, 0 (1989).
- 105- Y. Zhao, C. Fu, *Analyst*, **116**, 621 (1991).
- 106- K.K. Al-Nafiai, *M. Sc. Thesis*, College of Education, Uni. Of Tikrit, (2000).
- 107- C. Lu, J. Lin, C.W. Huie, M. Yamada, *The Jap. Soc. Ana. Chem.*, **19**, 007 (2003).
- 108- G. Yang, Z. Li, H. Shi, J. Wang, *Ana. Chem.*, **0**, 480 (2000).
- 109- O. Dalman, M. Tufekci, Nohut, Karabocek, *J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **27**, 183 (2002).
- 110- D. Ma, F. Cui, D. Xia, Y. Wang, *Anal. Lett.*, **30**, 413 (2002).

- ١١١-A. A. Jewad, K.H. Kadhim, A. N. Al-Sharefy, **National J. of Chem.**, ١٩, ٣٣١ (٢٠٠٥).
- ١١٢-M.J. Ahmed, I. Jahan and S. Banoo, **The Jap. Soc. Ana. Chem.**, ١٨, ٨٠٥ (٢٠٠٢).
- ١١٣-L.K. Neudachina, E.V. Osintseva, Y.A. Skorik and A.A. Vshivkov, **Ana. Chem.**, ٣, ٢٤٠ (٢٠٠٤).
- ١١٤-K. Uesugi, T. Kusuda, H. Nishioka, T. Kumagai and T. Nagahiro, **Kenkyu Hokoku – Himeji Kogyo Daigaku Kogakubu**, ٤٥, ١ (١٩٩٢).
- ١١٥-M. Tongsen, L. Meng, H. Congde, L. Kuaizhi, L. Zhenghao and Z. Daxuesuenao, **Ziaru Keruebau**, ٣١(٣), ٧٠ (١٩٩٩).
- ١١٦-P. Lopez-de-Alba, L. Loper –Martinez and J. Amador-Hernandes, **Bol. Sol Chil Quim**, ٤٤(٤), ٤٦٩(١٩٩٩).
- ١١٧-J.M. Desai and K.K. Desai, **Asian J. Chem.**, ١١(٤), ١٣١٣(١٩٩٩).
- ١١٨-L. Patel and I.J. Patel, **J. Inst. Chem. (Indian)**, ٧٢(١), ٨ (٢٠٠٠).
- ١١٩-C. Park, H. Kim and K. Cha, **Bull. Korean Chem. Soc.**, ٢٠(٣), ٣٥٢ (١٩٩٩).
- ١٢٠-R.S. Lokhande, S.V. Poman and H.R. Kapadi, **Asian J. Chem.**, ١٣(٣), ١٢٢٢ (٢٠٠١).
- ١٢١-B.K. Reddy, J.R. Kumar, K.J. Reddy, L.S. Sarma and A.V. Reddy, **The Jap. Soc. Ana. Chem.**, ١٩, ٤٢٣ (٢٠٠٣).
- ١٢٢-F. Cotton, G. Wilkinson, **“Basic Inorganic Chemistry”**, Wiley & Sons Inc., (١٩٧٦), ٤٤١.

- ۱۲۳-S.M. Golabi and J. Mohammadi, *The Jap. Soc. Ana. Chem.*, ۱۹, ۸۷۷ (۲۰۰۳).
- ۱۲۴-G. Patein and L. Robin, *Bulletin General de Therapeutique*, ۵۸, ۸۹۸ (۱۹۰۹).
- ۱۲۵-W.R. Hill and D.M. Pillsbury, *Argyria- The Pharmacology of Silver*, Wiliam and Wilkinson, Baltimore, (۱۹۳۹).
- ۱۲۶-H.W. Dietl, A.P. Anzil and P. Mehraein, *Clin. Neuropathol*, ۳, ۳۲ (۱۹۸۴).
- ۱۲۷-B.A. Fowler and G.F. Nordberg, *“Handbook on the Toxicology of Metals”*, ۲nd ed., Vol(II), Elsevier /North-Holland, Amsterdam, (۱۹۸۶), p.۵۲۱.
- ۱۲۸-H.G. Seiler, H. Sigel and A. Sigel, *“Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds”*, Marcel Dekker, Inc., New York, (۱۹۸۸).
- ۱۲۹-J.L. Manzoori and G.Karim-Nezhad, *Ana. Chim. Acta*, ۴۸۴(۲), ۱۰۰ (۲۰۰۳).
- ۱۳۰-J. Ramkova, S. Kotrly and P. Jakoubkova, *Ana. Chim. Acta*, ۴۰۸, ۱۸۳ (۲۰۰۰).
- ۱۳۱-S. Pei and Z. Fang, *Ana. Chim. Acta*, ۲۹۴(۲), ۱۸۰ (۱۹۹۴).
- ۱۳۲-H. Ibrahim, *Ana. Chim. Acta*, ۵۴۵(۲), ۱۰۸ (۲۰۰۵).
- ۱۳۳-A. Abbaspour, A. Izadyar and H. Sharghi, *Ana. Chim. Acta*, ۵۲۵(۱), ۹۱ (۲۰۰۴).
- ۱۳۴-D. Liu, J. Liu, D. Tian, W. Hong, X. Zhou and J.C. Yu, *Ana. Chim. Acta*, ۴۱۶(۲), ۱۳۹ (۲۰۰۰).

- ۱۳۰-A.R. Ghasvand, F. Moradi, H. Sharghi and A.R. Hasaninejad, **The Jap. Soc. Ana. Chem.**, ۲۱, ۳۸۷ (۲۰۰۵).
- ۱۳۶-V.N. Losev, E.V. Elsufov and A.K. Trofimchuk, **Ana. Chem.**, ۴ (۵), ۳۴۱ (۲۰۰۴) abs.
- ۱۳۷-T. Koh and T. Sugimoto, **Ana. Chim. Acta**, ۳۳۳ (۱-۲), ۱۶۷ (۱۹۹۶).
- ۱۳۸-A.N. Al-Sharify, **J. of Babylon**, ۴ (۲), ۷۶۹ (۱۹۹۹).
- ۱۳۹-M.A. Al-Da'amy, **M. Sc. Thesis**, Uni. Of Babylon (۲۰۰۱).
- ۱۴۰-Y. Zhao, Q. Cao, Z. Hu and Q. Xu, **Ana. Chim. Acta**, ۳۸۸ (۱-۲), ۴۰ (۱۹۹۹).
- ۱۴۱-J. Wang and R. He, **Ana. Chim. Acta**, ۲۹۴ (۲), ۱۹۰ (۱۹۹۴).
- ۱۴۲-M.A. Taher, B.K. Puri, A.K. Malik, **Crotica Chemica Acta**, ۷۵ (۱), ۲۰ (۲۰۰۲).
- ۱۴۳-N. A. Nasser, **M. Sc. Thesis**, Uni. Of Babylon (۲۰۰۲).
- ۱۴۴-R.E. Godoy and A.G. Perez, **Analyst**, ۱۱۱, ۱۲۹۷ (۱۹۸۶).
- ۱۴۵-Z. Nan, Z. Min, H. Chun-xiang, J. Zhao-qiang and L. Li-fen, **Talanta**, ۳۷, ۵۳۱ (۱۹۹۰).
- ۱۴۶-D. Atanassova and A.N. Shishkov, **Talanta**, ۳۷, ۵۲۷ (۱۹۹۰).
- ۱۴۷-S.K. Roy and D. Kundu, **Ana. Lett.**, ۲۴, ۱۳۹ (۱۹۹۱).

- ١٤٨-N.R. Saran, V. Umashanker and G.V. Ramanaiah, **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, **٦٥**, ٢٢٩١ (١٩٩٢).
- ١٤٩-F. Salinas, A. Espinosa-Mansila and P.L. Lopez-de-Alba, **Analyst**, **١٢٠**, ٢٨٥٧ (١٩٩٥).
- ١٥٠-E.H. El-Mossalamy and A.S. Amin, **Monatsh. Chem.**, **١٢٨**, ٢٣ (١٩٩٧).
- ١٥١-M. Benamor, K.Lahbiben and Z. Hanouti, **Proc. ٥th Int. Symp. Metals Biol. Med.**, ١٩٩٨, p. ٢٨, Chem.. Abstr. ١٣٠, ٣٣١٩٧٤ h (١٩٩٩).
- ١٥٢-Q. Hu, Y. Guangyu, Z. Huang and J. Yin, **Talanta**, **٥٨(٣)**, ٤٦٧ (٢٠٠٢).
- ١٥٣-F.R. Hartley, **"Chemistry of Platinum Group Metals"**, Elsevier Amsterdam, (١٩٩١).
- ١٥٤-R. Chang, **"Essential Chemistry"**, ٢nd ed., The McGraw-Hill Companies, Inc., (٢٠٠٠) p.٧٣٦.
- ١٥٥-Z. Marcozenko, **"Spectrophotometric Determination of Elements"**, John Wiley & Sons, Inc., (١٩٧٦) p. ٤١٢.
- ١٥٦-A. Tunceli and A.r. Turker, **The Jap. Soc. Ana. Chem.**, **١٦**, ٨١ (٢٠٠٠).
- ١٥٧-F. Petrucci, B. Bocca, A. Alimonti and S. Caroli, **J. Ana. At. Spectrom**, **١٥(٥)**, ٥٢٥ (٢٠٠٠).
- ١٥٨-K. Kanitsar, G. Koellensperger, S. Hann, A. Limbeck, H. Puxbaum and G. Stingeder, **J. Ana. At. Spectrom**, **١٨(٣)**, ٢٣٩ (٢٠٠٣).
- ١٥٩-P. Liu, Q. Pu and Z. Su, **Ana. Chem.**, **١٠(٥)**, ٩٠٨ (٢٠٠٤) abs.

- ١٦٠-E. Tokalio-lu, T. Oymak and E. Kartal, **Ana. Chim. Acta**, ٥١١(٢), ٢٥٥ (٢٠٠٤).
- ١٦١-S. Zhang, Q. Pu, P. Liu, Q. Sun and Z. Su, **Ana. Chim. Acta**, ٤٥٢(٢), ٢٢٣ (٢٠٠٢).
- ١٦٢-D.G. Borges, M. Silvadaveiga, V.A. Frescura, B. Welz and A.J. Curtius, **J. Ana. At. Spectrom**, ١٨(٥), ٥٠١ (٢٠٠٣).
- ١٦٣-A.N. AL-Sharify, **National J. of Chemistry**, ١٨, ١٥١ (٢٠٠٥).
- ١٦٤-M. Aghamohammadi, N. Alizadeh, **Ana. Chim. Acta**, ٤٨٠ (٢), ٢٩٩ (٢٠٠٣).
- ١٦٥-A.M. Demkin, **J. Ana. Chem.**, ٥٦, ١٠٥٦ (٢٠٠١).
- ١٦٦-K. Takahiko, Kazuo, **Solvent Extraction and Ion Exchange**, Kyusha Univ., Vol. ١١ (٤), (١٩٩٣).
- ١٦٧-K.Z. Hossain, T. Honjo, **Ana. And Bioanalytical Chem.**, ٣٦٧, ١٦٩١ (٢٠٠٠).
- ١٦٨-A.A. AL-Kuramy, **M. Sc. Thesis**, Babylon Univ. (٢٠٠٥).
- ١٦٩-A.N. AL-Sharify, K.H. Kadhim and A.AL-Kuramy, **National J. of Chem.**, ٢٠, ١ (٢٠٠٥).
- ١٧٠-Y. Si, Q. Hu, Z. Huang, G. Yang and J. Yin, **Turk. J. Chem.**, ٢٩, ١٣٥ (٢٠٠٥).
- ١٧١-L.S. Sarma, J.R. Kumar, K.J. Reddy, A.K. Kumar and A.V. Reddy, **The Jap. Soc. Ana. Chem.**, ١٨, ١٢٥٧ (٢٠٠٢).

- 172-H. Eskanari and A.G. Saghseloo, *Anal. Sci.*, 19, 1013 (2003).
- 173-P.S. Tandel, B.S. Jadhav and P.S. Malve, *Indian J. Chem.*, 40(10), 1128 (2001).
- 174-S.H. Gaikwad and M.A. Anuse, *Indian J. Chemical Technology*, 10, 447 (2003).
- 175-R.S. Lokhande, H.G. Nemade, A.B. Chaudhory and D.G. Handiwale, *Asian J. Chem.*, 13(2), (2001).
- 176-A.K. Malik, K.N. Kaul, B.S. Lark, W. Faubel and A. Jrao, *Turk. J. Chem.*, 20, 99 (2001).
- 177-S.G. Kawatkar and R.V. Nimbalkar, *J. Indian Chem. Soc.*, 74(1), 69 (1997).
- 178-A.K. Chhakar and R. Kakkar, *Anal. And Bio. Ana. Chem.*, 340(1), 19 (1991).
- 179-K.A. Idriss, M.S. Saleh, M.M. Seleim, F.S.Hassan and S. Idriss, *Chemical*, 121(9), 620 (1990).
- 180-Z.T. Ibraheem, *M.Sc. Thesis*, College of Education for Girls, Kufa Univ. (2000).
- 181-J.M. AL-Shameery, *M.Sc. Thesis*, Babylon Univ. (2000).
- 182-W.C. Vosburgh and G.R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 437 (1941).

- ١٨٣-K. Hofmann, *"Imidazole and Its Derivatives"*, Interscience, NewYork, (١٩٥٣).
- ١٨٤-Petrov, *J. Ge. Chem. U.S.S.R.*, ٣, ٧٥٩ (١٩٣٣), cited in chem.. abs., ٢٨, ٢٦٩٠ (١٩٣٤).
- ١٨٥-S. Shibata, M. Furukawa and R. Nakashima, *Anal. Chim. Acta*, ٨١, ١٣١ (١٩٧٦).
- ١٨٦-I. Vogel Arthur, *"Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis"*, (١٩٥٣) p. ٦٦١.
- ١٨٧-J.N.yoe and A.L.Jones, *Indust. Eng. Chem. Analyst, Ed.*, ١٦, ١٤ (١٩٤٤).
- ١٨٨-Y.O. Mussa, *M.Sc. Thesis*, Babylom Univ., (٢٠٠٠).
- ١٨٩-H. Shuker, *M.Sc. Thesis*, Mosul Univ. (١٩٩٢).
- ١٩٠-W. Abd Al-Azezz, *Ph.D. Thesis*, Mosul Univ. (١٩٩٠).
- ١٩١-H. Lebach, *Brit. Pat.*, ٢٨, ٩ (١٩٠٩).
- ١٩٢-J.W. Alysoworth, *Brit. Pat.*, ٥٣(٣), ٤٩٦ (١٩٠٩).
- ١٩٣-M.T. Al-Dajany, *M.Sc. Thesis*, Baghdad Univ. (١٩٩٦).
- ١٩٤-S.J. Al-Bayati, *M.Sc. Thesis*, Baghdad Univ. (٢٠٠١).
- ١٩٥-G. Leandri, A. Magini, F. Montanari and R. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.*, ٨٥, ٧٦٩ (١٩٥٥).

- ١٩٦-F.N. Al-Obaidi, **Ph.D. Thesis**, Univ. College of North Wales, Banger (١٩٨١).
- ١٩٧-W. Wolodkiewics and T. Glowiak, **Monatshefte für Chemie**, ١٣١, ٧١١ (٢٠٠٠).
- ١٩٨-S. Tein, Bassler and Morrill, "**Spectrometric Identification of Organic Compounds**", ٤th ed., translated by H.K. Ewadh, F.K. Hussein and S.S. Al-Azawi, (١٩٩٠), p. ٦٥.
- ١٩٩-B. Dash and S.K. Mahapatra, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, ٣٧, ٢٧١ (١٩٧٥).
- ٢٠٠-P. Byabartta, S. Pal, T. Misra, C. Sinha, F. Liao, K. Panneer Selvan and T.H. Lu, **J. Coord. Chem.**, ٥٥, ٤٧٩ (٢٠٠٢).
- ٢٠١-C. Preased and S. Benerji, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, ٣٨, ١٣٨٧ (١٩٧٦).
- ٢٠٢-J.R. Ferraro, "Low -Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds", Plenum Press, NewYork, ١٩٧١, p.١٥٦.
- ٢٠٣-M.R. Dack, "**Solution and Solubilities**", part II, vol. III, (Techniques of Chemistry), Wiely Interscience, (١٩٧٦), p. ٩٨.
- ٢٠٤-W. Geary, **Coord. Chem. Rev.**, ٧, ٨١ (١٩٧١).