

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿إِنَّ الَّذِينَ قَالُوا رَبُّنَا اللَّهُ ثُمَّ اسْتَقَامُوا فَلَا
خَوْفٌ عَلَيْهِمْ وَلَا هُمْ يَحْزَنُونَ﴾

﴿صدق الله العلي العظيم﴾

سورة الأحقاف آية (١٣)

التقدير الطيفي للفضة (I) والزنابق (II) والحديد (III)
باستخدام ٢ -مثيل-٤ - (٤,٣ - ثنائي هايدروكسي فنيل)
ثيازول هايدروكلورايد

رسالة تقدم بها

ناصر عبد الحسن ناصر حسن

الى مجلس كلية العلوم - جامعة بابل

وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الكيمياء

بكالوريوس علوم كيمياء - جامعة بابل

١٩٩٩

تشرين الاول ٢٠٠٢

رجب ١٤٢٣

**Spectrophotometric Determination Of
Silver (I), Mercury(II),and Iron (III)
Using ٢- Methyl – ٤ – (٣, ٤- dihydroxy
phenyl) thiazole hydrochloride**

A Thesis

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

**in Partial Fulfillment of the Requirements for
the Degree of Master of Science in Chemistry**

By

Nassr Abdul Hassan Nassr Hassan

B.Sc. Babylon University ١٩٩٩

October ٢٠٠٢

الخلاصة

إن العمل المنجز في هذه الرسالة قد تم في جامعة بابل للفترة من تشرين الأول ٢٠٠٠ إلى تشرين الثاني ٢٠٠١ وبإشراف الأستاذ المساعد الدكتور قاسم حسن كاظم وباستثناء ما مشار إليه بمصدر معين فإن المعلومات الموجودة هي من نتاج الباحث وانها لم تقدم لنيل درجة علمية اخرى سابقاً .

لقد تم في هذا البحث اجراء دراسة اولية لتفاعل الكاشف ٢-مثيل-٤- (٤,٣ - ثنائي هايدروكسي فينيل) ثيازول هايدروكلورايد أحد مشتقات الثيازول مع (٢٩) ايون فلزي مع استحداث دراسة طيفية لتقدير كل من الفضة (I) والزنبق (II) والحديد (III) بهذا الكاشف. اذ كان الطول الموجي للامتصاص الاعظم للمعقدات المتكونة لهذه الايونات مع هذا الكاشف هي (٣٤١ , ٣٢٣ , ٣٢٧) نانومتر لكل من الفضة والزنبق والحديد على التوالي ، اضافة الى تحديد الظروف الفضلى لتفاعل هذه الايونات مع الكاشف ، كحجم محلول الكاشف، الدالة الحامضية للمحلول ، الفترة الزمنية ودرجة الحرارة .

كما تم تحديد منحنى المعايرة لكل من هذه الايونات مع الكاشف فكان بالنسبة الى الفضة (I) يقع ضمن المدى (٤٠-٠.٧) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط (= ٠.٩٩٨١r) وقيمة معامل الامتصاص المولاري تساوي (١٣٦٢) لتر.مول-١ سم-١ وحساسية ساندل (= ٠.٠٧٩٤S) مايكروغرام . سم-٢ . وبالنسبة الى الزنبق (II) يقع ضمن المدى (٥٠-٠.٨) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط (= r) (= ٠.٩٩٩٠) وقيمة تساوي (١٧٢٠) لتر . مول-١ . سم-١ وحساسية ساندل تساوي (٠.١١٦٣) مايكروغرام . سم-٢ ، اما الحديد (III) فكان المدى يساوي (٥٠-٠.٥) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط (= ٠.٩٩٩٥r) قيمة تساوي (٢٩٨٠) لتر.مول-١ . سم-١ وحساسية ساندل تساوي (٠.٠١٨٨) مايكروغرام . سم-٢ .

كذلك تم دراسة طبيعة المعقدات الدائبة المتكونة بين هذه الايونات والكاشف من خلال ايجاد نسبة الايون الفلزي الى الكاشف (L : M) باستخدام طريقتي التعبيرات المستمرة والنسبة المولية ولكل معقد فكانت تساوي (١ : ١) عند (٦.٠ - ٧.٠) pH تقريباً بالنسبة الى الفضة و (١ : ٢) بالنسبة الى الزنبق (II) عند (٦.٥ - ٧.٥) pH تقريباً و (١ : ٢) بالنسبة الى الحديد (III) عند (٣.٠ - ٤.٠) pH .

كما تم أيضاً حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية (Kst) للمعدنات الثلاثة فكانت قيمتها تساوي بالنسبة الى الفضة (=Kst. 1.299

$$x \cdot 10^{-11} \text{ mol} = 0.144) \text{ وللزئبق}$$

$$x \cdot 10^{-9} \text{ mol} = 0.130) \text{ وللحديد (=Kst. } 3.637 \times 10^9 \text{ mol} = 0.085) \text{ مما يدل على ان المعدنات}$$

الثلاثة ذات استقرارية عالية .

وحدد ضبط ودقة الطريقة التحليلية المتبعة باستخدام محاليل قياسية من هذه الايونات مع تركيز قياسي للكاشف فكان بالنسبة الى تركيز

$$(40) \text{ جزء بالمليون فضة } (I\% = 0.43\%) \text{ (R.S.D) و } (Erel\% = +2.35\%) \text{ و } (Re\% = 102.35\%) \text{ ولتركيز } (50) \text{ جزء بالمليون}$$

$$\text{زئبق (II) فان } (R.S.D\% = 0.51\%) \text{ و } (Erel\% = +1.36\%) \text{ و } (Re\% = 101.36\%) \text{ ولتركيز } (50) \text{ جزء بالمليون حديد (III)}$$

$$(R.S.D\% = 0.18\%) \text{ و } (Erel\% = -0.83\%) \text{ و } (Re\% = 99.17\%) \text{ اضافة الى حساب حد الكشف لكل ايون .}$$

كما تم تعيين شحنة المعدنات الذائبة وذلك من خلال امرارها على مبادل ايوني موجب وعلى اخر سالب ووجد ان المعدنات الثلاثة

تحمل شحنة سالبة .

تم كذلك دراسة التداخلات المحتملة لايونات $WO_4^{2-}MoO_4^{2-}$ ، VO_4^{3-} ، اضافة الى الايونات المدروسة والتي يمكن ان تتداخل مع

بعضها البعض وتم حجبها باستخدام عوامل حجب مناسبة .

واخيراً تم دراسة رواسب المعدنات الثلاثة من خلال تحديد بعض الصفات الفيزيائية لها مثل درجة الانصهار ، قابلية الذوبان ،

التوصيلية المولارية اضافة الى قياس اطيف الاشعة تحت الحمراء وتحليل العناصر الدقيق (C.H.N) مع اقتراح الصيغة التركيبية

للمعدنات الثلاثة المتكونة مع الكاشف (Me₂).

ABSTRACT

This work described in this thesis was undertaken at the University of Babylon between October under the supervision of assistant Prof. Dr. Kasim Hassan Kadhim. Except where indicated by reference, it is the original work of the author and has not submitted for any other degree.

A Preliminary studies of the reaction between the reagent (2,4-dihydroxy phenyl) methyl - 6-thiazole hydrochloride (Me) metal ions were studied, and a spectrophotometric method for the determination of silver (I), mercury (II), and iron (III) was developed.

The wavelength of maximum absorption (λ_{max}) for complexes formed between these ions and the reagent was found at 327, 323, 341 nm, respectively.

Best conditions, for each complex formed, such as volume of reagent solution, effect of pH, time, and temperature change were employed. Calibration curves of the complexes were constructed. Beer's law was obeyed in the range (0.05-1.0) ppm of Fe (III), (0.05-1.0) ppm of Hg (II), and (0.05-1.0) ppm of Ag(I).

Correlation coefficient, molar absorptivity, and Sandell's Sensitivity were found to be 0.998 , 1362 l.mol⁻¹cm⁻¹, and 1 cm⁻¹ l.mol⁻¹ for silver complex and 0.999 , 1720 l.mol⁻¹cm⁻¹, and 1 cm⁻¹ l.mol⁻¹ for iron complex and 0.999 , 2980 l.mol⁻¹cm⁻¹, and 1 cm⁻¹ l.mol⁻¹ for mercury complex, and

The stoichiometry of the soluble formed complexes were investigated by both of the continuous Me , and Fe (III) γ Me , Hg(II) to γ variations method and the mole ratio method, where a ratio of Ag (I) to γ , $(\gamma.0-3.0)$, and $(\gamma.0-6.0)$, $(\gamma.0-6.0)$ in the pH range of $(\gamma:2, \gamma:1)$ Me were found to be γ to . respectively

$+3+$, and Fe^2+ The degree of dissociation () and the stability constant (Kst) of the complexes of Ag^+ , Hg γ , $1.1.mol-1.05.144,1.299$ Me reagent were calculated and were found , respectively , to be $(\gamma$ with $(\gamma.mol-21.109.3.637, 0.085)$, and $(\gamma.mol-21.108.0.130, 9.709)$

) ppm of Ag(I) Hg (II) , and Fe (III) $40,50,50$ Precision and accuracy of the analytical procedure showed for (γ) $(\gamma.35, 102.35)\%$ and (Erel , Re)% were found to be $(+0.43, 0.01, 0.1)$ that R.S.D% was equal to (γ)% for these ions , respectively $0.83, 99.17$ and $(-, \gamma(101.36, 1.36+)$

All the three complexes were showed to be negatively charged by passing a solution of each complex $-$ ions , as $42-$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} through cationic and anionic resin. The interferences of (VO_4^{3-}) well as the studied ions were described and a suitable masking agents were used for determining any of γ . the submitted ions solely

The physical properties of the precipitates were achieved through establishment of melting point , solubility , molar conductivity , as well as measurement of infra red spectra, and elemental analysis $(C.H.N)$. Finally , structural formula of the three complexes were suggested

قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع	الرقم
ر	قائمة المختصرات	
ز-س	الخلاصة	- 1
	الفصل الاول : المقدمة	

٢٧-١		
٤-١	مقدمة عامة	١-١
٥-٤	ميزات الكواشف العضوية المستخدمة كمرسبات	٢-١
٦-٥	التأيزول ، مصادره واهميته	٣-١
٧-٦	بعض مشتقات التأيزول المستخدمة ككواشف عضوية	٤-١
٨-٧	تأيزولات الكايتكول	٥-١
٨	كيمياء الفضة	٦-١
٩	وجودها واستخداماتها	١-٦-١
١٢-٩	بعض طرائق تقدير الفضة	٢-٦-١
١٤, ١٢	كيمياء الزئبق	٧-١
١٤	وجوده واستخداماته	١-٧-١
١٥	سميته	٢-٧-١
١٩-١٥	بعض طرائق تقدير الزئبق	٣-٧-١
٢١, ١٩	كيمياء الحديد	٨-١
٢١	وجوده واستخداماته	١-٨-١
٢٥-٢١	بعض طرائق تقدير الحديد	٢-٨-١
٢٦	حساب ثابت استقرارية المعقدات	٩-١
٢٧	هدف البحث	١٠-١
٥١-٢٨	الفصل الثاني : الجزء العملي	-٢
٢٨	الاجهزة المستخدمة	١-٢
٣١-٢٩	المواد الكيمياوية المستخدمة	٢-٢
٣٦-٣٢	تحضير المحاليل القياسية	٣-٢
٣٦	اعادة تنقية الكاشف (٢Me)	٤-٢

٣٧-٣٦	الاختبارات الأولية لتفاعل الكاشف (٢Me) مع عدد من الايونات المختلفة	٥-٢
٣٧	دراسة طيفية للكاشف (٢Me) مع ايونات الفضة (I) ، الزئبق (II) والحديد (III)	٦-٢
٣٧	تحديد الظروف الفضلى	٧-٢
٣٨-٣٧	حجم الكاشف المضاف	١-٧-٢
٣٨	تأثير الدالة الحامضية	٢-٧-٢
٣٩-٣٨	استقرارية المعقدات المتكونة مع الزمن	٣-٧-٢
٣٩	تأثير درجة الحرارة	٤-٧-٢
٣٩	بناء منحنيات المعايرة	٨-٢
٣٩	منحنى معايرة معقد الفضة	١-٨-٢
٣٩	منحنى معايرة معقد الزئبق	٢-٨-٢
٤٠	منحنى معايرة الحديد	٣-٨-٢
٤٠	دراسة طبيعة المعقدات الذاتية	٩-٢
٤٠	طريقة التغييرات المستمرة (طريقة جوب)	١-٩-٢
٤١-٤٠	طريقة النسبة المولية	٢-٩-٢
٤١	تجارب عملية لحساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقدات المتكونة	١٠-٢
٤٢-٤١	تعيين شحنة المعقد	١١-٢
٤٢	الدقة	١٢-٢
٤٢	الضبط	١٣-٢
٤٣	الحجب	١٤-٢
٤٤-٤٣	تقدير ايون الفضة (I) بوجود ايون الزئبق (II)	١-١٤-٢
٤٤	تقدير ايون الفضة (I) بوجود ايون الحديد (III)	٢-١٤-٢
٤٥-٤٤	تقدير ايون الفضة (I) بوجود اينيون الزئبق (II) والحديد (III)	٣-١٤-٢

٤٥	تقدير ايون الزئبق (II) بوجود ايون الفضة (I)	٤-١٤-٢
٤٦	تقدير ايون الزئبق (II) بوجود ايون الحديد (III)	٥-١٤-٢
٤٦	تقدير ايون الزئبق (II) بوجود ايوني الفضة (I) والحديد (III)	٦-١٤-٢
٤٧-٤٦	تقدير ايون الحديد (III) بوجود ايون الفضة (I)	٧-١٤-٢
٤٧	تقدير ايون الحديد (III) بوجود ايون الزئبق (II)	٨-١٤-٢
٤٧-٤٨	تقدير ايون الحديد (III) بوجود ايوني الفضة (I) والزئبق (II)	٩-١٤-٢
٤٨	تقدير ايون الفضة (I) بوجود ايونات التنكستات ، الموليبيدات والفنادات والتي تعطي كشافاً موجباً مع الكاشف (٢Me)	١٠-١٤-٢
٤٨	تقدير ايون الزئبق (II) بوجود ايونات التنكستات ، الموليبيدات والفنادات	١١-١٤-٢
٤٨	تقدير ايون الحديد (III) بوجود ايونات التنكستات، الموليبيدات والفنادات	١١-١٤-٢
٤٨	ترسيب المعقدات المتكونة	١٥-٢
٤٩-٤٨	ترسيب معقد الفضة	١-١٥-٢
٤٩	ترسيب معقد الزئبق	٢-١٥-٢
٤٩	ترسيب معقد الحديد	٣-١٥-٢
٤٩	دراسة ذوبانية الرواسب	١٦-٢
٥٠	قياس التوصيلية المولارية للمعقدات	١٧-٢
٥٠	اطياف الاشعة تحت الحمراء لرواسب المعقدات	١٨-٢
٥٠	التطبيقات	١٩-٢
٥١	تقدير ايون الزئبق (II)	١-١٩-٢
٥١	تقدير ايون الحديد (III)	٢-١٩-٢
١٠٤-٥٢	الفصل الثالث: النتائج والمناقشة	-٣
٥٢	طيف امتصاص الكاشف وتأثير الدالة الحامضية على محاليله	١-٣
٥٣	الاختبارات الاولية لتفاعل الكاشف مع عدد من الايونات	٢-٣

٥٥	معقد الفضة	٣-٣
٥٥	طيف الامتصاص	١-٣-٣
٥٧,٥٥	تحديد الظروف الفضلى للمعقد	٢-٣-٣
٦٠	منحنى المعايرة	٣-٣-٣
٦٠	طبيعة المعقد	٤-٣-٣
٦٠	حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقد	٥-٣-٣
٦٣	تعيين شحنة المعقد	٦-٣-٣
٦٥-٦٣	الدقة والضبط	٧-٣-٣
٦٦-٦٥	حجب الايونات المتداخلة مع ايون الفضة (I)	٨-٣-٣
٦٦	معقد الزئبق	٤-٣
٦٦	طيف الامتصاص	١-٤-٣
٦٨,٦٦	تحديد الظروف الفضلى للمعقد	٢-٤-٣
٦٨	منحنى المعايرة	٣-٤-٣
٧١	طبيعة المعقد	٤-٤-٣
٧١	حساب درجة التفكك وثبات الاستقرارية للمعقد	٥-٤-٣
٧٣,٧١	تعيين شحنة المعقد	٦-٤-٣
٧٤-٧٣	الدقة والضبط	٧-٤-٣
٧٥-٧٤	حجب الايونات المتداخلة مع ايون الزئبق (II)	٨-٤-٣
٧٦	معقد الحديد	٥-٣
٧٦	طيف الامتصاص	١-٥-٣
٧٦	تحديد الظروف الفضلى للمعقد	٢-٥-٣
٧٩	منحنى المعايرة	٣-٥-٣
٧٩	طبيعة المعقد	٤-٥-٣
٧٩	حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقد	٥-٥-٣

٨٤	تعيين شحنة المعقد	٦-٥-٣
٨٦-٨٤	الدقة والضبط	٧-٥-٣
٨٧-٨٦	حجب الايونات المتداخلة مع ايون الحديد (III)	٨-٥-٣
٨٨-٨٧	تفسير استقرارية المعقدات المتكونة	٦-٣
٨٨	الرواسب	٧-٣
٩٠-٨٨	اطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات المتكونة	١-٧-٣
٩٥	ذوبانية الرواسب	٢-٧-٣
٩٧	التوصيلية المولارية	٣-٧-٣
٩٧	تحليل العناصر الدقيق لرواسب المعقدات	٤-٧-٣
٩٨	اقترح الصيغة التركيبية للمعقدات المتكونة	٨-٣
٩٩	التطبيقات	٩-٣
٩٩	تقدير ايون الزئبق (II) باستخدام كاشف الدايتيازون	١-٩-٣
١٠٠	تقدير ايون الحديد (III) باستخدام طريقة الامتصاص الذري	٢-٩-٣
١٠١	الاستنتاجات والتوصيات	١٠-٣
١٠٤-١٠٢	الملحقات	
١١٢-١٠٥	المصادر	
	الخلاصة باللغة الانكليزية	
II - I		

قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	الرقم
٤-٣	بعض مشتقات الكاتيكول والبايروكالبول والثيازول المستخدمة في التحليل الطيفي للايونات الفلزية	١-١
١٣	بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي لايون الفضة (I)	٢-١
٢٠	بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي لايون الزئبق (II)	٣-١

٢٥	بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي لايون الحديد (III)	٤-١
٥٤	نتائج الدراسة الاولى لتفاعل الكاشف (٢Me) مع عدد من الايونات .	١-٣
٥٥	حجم الكاشف الافضل لاستكمال التفاعل	٢-٣
٦٣	قيم امتصاصية معقد الفضة قبل وبعد امراره على المبادل الايوني (الموجب والسالب)	٣-٣
٦٦	حجب بعض الايونات التي تتداخل عند تفاعل ايون الفضة (I) مع الكاشف (٢Me)	٤-٣
٧١	قيم امتصاصية معقد الزئبق قبل وبعد امراره على المبادل الايوني (الموجب والسالب)	٥-٣
٧٥	حجب بعض الايونات التي تتداخل عند تفاعل ايون الزئبق (II) مع الكاشف (٢Me)	٦-٣
٨١	مقارنة بين حساسية تقدير ايونات Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ag^{+} طيفياً باستخدام الكاشف (٢Me)	٧-٣
٨٣	درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقدات المتكونة	٨-٣
٨٤	قيم امتصاصية معقد الحديد قبل وبعد امراره على المبادل الايوني (الموجب والسالب)	٩-٣
٨٧	حجب بعض الايونات التي تتداخل عند تفاعل ايون الحديد (III) مع الكاشف (٢Me)	١٠-٣
٩٠	حزم الامتصاص المتكونة بين الفلز وذرات الاوكسجين في المعقد	١١-٣
٩٦	بعض الصفات الفيزيائية لرواسب المعقدات المتكونة	١٢-٣
٩٧	قيم التوصيلية المولارية لرواسب المعقدات الثلاث في مذبي DMF والنايتروميثان	١٣-٣
٩٧	نتائج تحليل العناصر الدقيق الموجودة والمحسوبة لرواسب المعقدات الثلاثة والكاشف (٢Me)	١٤-٣

قائمة الاشكال

الرقم	عنوان الشكل	الصفحة
-------	-------------	--------

٥٣	طيف امتصاص الكاشف (٢Me) مذاباً بالماء المقطر	١-٣
٥٦	اطياف الامتصاص لكل من معقد الفضة ومحلولي الكاشف والايون الفلزي	٢-٣
٥٨	تأثير الداله الحامضية على معقد الفضة	٣-٣
٥٩	ثبوتية المعقدات المتكونة مع الفترة الزمنية	٤-٣
٥٩	تأثير درجة الحرارة على تَكون المعقدات الثلاثة	٥-٣
٦١	منحنى المعايرة للفضة (I)	٦-٣
٦٢	طريقة التغييرات المستمرة لمعقد الفضة عند $\text{pH} = 6.0 - 7.0$	٧-٣
٦٢	طريقة النسبة المولية لمعقد الفضة عند $\text{pH} = 6.0 - 7.0$	٨-٣
٦٧	اطياف الامتصاص لكل من معقد الزئبق ومحلولي الكاشف والايون الفلزي	٩-٣
٦٩	تأثير الداله الحامضية على معقد الزئبق	١٠-٣
٧٠	منحنى المعايرة للزئبق (II)	١١-٣
٧٢	طريقة التغييرات المستمرة لمعقد الزئبق عند $\text{pH} = 6.5 - 7.5$	١٢-٣
٧٢	طريقة النسبة المولية لمعقد الزئبق عند $\text{pH} = 6.5 - 7.5$	١٣-٣
٧٧	اطياف الامتصاص لكل من معقد الحديد ومحلولي الكاشف والايون الفلزي	١٤-٣
٧٨	تأثير الداله الحامضية على معقد الحديد	١٥-٣
٨٠	منحنى المعايرة للحديد (III)	١٦-٣
٨٢	طريقة التغييرات المستمرة لمعقد الحديد عند $\text{pH} = 3.0 - 4.0$	١٧-٣
٨٢	طريقة النسبة المولية لمعقد الحديد عند $\text{pH} = 3.0 - 4.0$	١٨-٣
٩١	طيف الاشعة تحت الحمراء للكاشف (٢Me)	١٩-٣
٩٢	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الفضة	٢٠-٣
٩٣	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الزئبق	٢١-٣
٩٤	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الحديد	٢٢-٣
٩٩	منحنى المعايرة للزئبق (II) باستخدام كاشف الدايتيازون عند الطول الموجي ٤٨٥ نانومتر	٢٣-٣
١٠٠	طريقة الاضافات القياسية للحديد (III)	٢٤-٣

قائمة المختصرات

(List of Abbreviations)

المختصر	المعنى
AAS	Atomic Absorption Spectrophotometry .
CFA	Consequence Flow Analysis.
CPC	Cetyl pyridinium chloride .
CTAB	Cetyl trimethyl ammonium bromide
CVAAS	Cold Vapor Atomic Absorption Spectrophotometry.
DIBK	Di Isobutyl Ketone.
EDTA	Ethylene diammine tetra acetic acid .
ICP – AES	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrophotometry .
MBTH	٣- methyl – ٢- benzothiazolione hydrazone.
PAN	١- (٢- pyridyl azo)- ٢-naphthol.
PDC	Pyrrolin dicarbamate
Zephiramine	Benzyl dimethyl tetra decyl ammonium chloride

اقرار المشرف

اشهد بان اعداد هذه الرسالة قد جرى تحت اشرافي 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: استاذ مساعد

التاريخ : / / ٢٠٠٢

توصية رئيس قسم الكيمياء :

بناءً على التوصيات المتوافرة ارشح هذه الرسالة للمناقشة

التوقيع :

الاسم : أ . م . د. علي عبد الصاحب الفتلاوي

العنوان : جامعة بابل / كلية العلوم

التاريخ : / / ٢٠٠٢

قرار لجنة المناقشة

نحن اعضاء لجنة المناقشة ، نشهد اننا اطلعنا على هذه الرسالة وقد ناقشنا الطالب في محتوياتها وفيما له علاقة بها وذلك بتاريخ ٢٠٠٢/٩/٥ ، فوجدنا انها جديرة بالقبول لنيل درجة ماجستير علوم في الكيمياء بتقدير (امتياز) وعليه نوصي بقبول هذه الرسالة .

رئيس اللجنة:

عضو اللجنة:

التوقيع :

التوقيع :

الاسم : د. مؤيد قاسم العبايجي

الاسم :د. عصام محمد علي شاكر

المرتبة العلمية: استاذ

المرتبة العلمية :استاذ

العنوان : جامعة بغداد-كلية العلوم

العنوان :جامعة بغداد-كلية العلوم

التاريخ : / / ٢٠٠٢

التاريخ : / / ٢٠٠٢

عضو اللجنة :

عضو اللجنة (المشرف):

التوقيع :

التوقيع :

الاسم : د. عباس نور الشريفي

الاسم : د. قاسم حسن كاظم

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

العنوان : جامعة بابل/ كلية العلوم

العنوان : جامعة بابل/ كلية العلوم

التاريخ : / / ٢٠٠٢

التاريخ : / / ٢٠٠٢

مصادقة عمادة كلية العلوم –جامعة بابل

التوقيع:

الاسم: د. فلاح حسن حسين

المرتبة العلمية: استاذ

التاريخ : / / ٢٠٠٢

شكر وتقدير

اول شكري الى الله رب العالمين وافضل الصلاة وأتم السلام على نبينا محمد (ص) سيد

المرسلين واهل بيته الطيبين الطاهرين . وبعد،

فاتقدم بفائق الشكر والامتنان الى الاستاذ المساعد الدكتور قاسم حسن كاظم لاقتراحه
موضوع البحث والاشراف عليه اضافة الى متابعته المتواصلة طوال مدة البحث واكمال الرسالة

واتقدم بجزيل شكري وتقديري الى رئاسة جامعة بابل وعمادة كلية العلوم والى رئاسة قسم
الكيمياء .

كما لايسعني الا ان اقدم الشكر الخاص الى السيد شوقي فاضل حسن / منشأة الرشيد العامة
لما قدمه من مساعدة قيمة.

وأخيراً اشكر الانسة ضحى خالد غزالة والانسة زينب جواد عبد الحسين - جامعة بابل/
مجلة الجامعة ، لجهودهما في طباعة الرسالة.

الباحث

Introduction

١ - الفصل الاول : المقدمة

١-١ مقدمة عامة :

الكواشف العضوية (Organic Reagents) الحاوية على مجاميع هيدروكسيلية

(- OH) المستخدمة في التحليل الكيميائي للعناصر الفلزية تكون بشكل عام حوامض ضعيفة وقواعدها

القرينة (Conjugated bases) لها القابلية على التناسق كمعاضدات (Ligands).

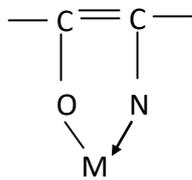
يكون الايون الفلزي المركزي معقدات مختلفة الثباتية مع معاضدات مختلفة ويعتمد ذلك على شحنة

ونصف قطر والتوزيع الالكتروني والاسقطابية للأيون الفلزي . فقد صنف

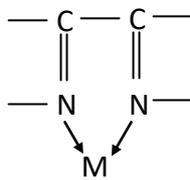
Sidgwick^(١) الأيونات الفلزية إلى ثلاث مجاميع استناداً إلى طبيعة معقداتها التي تحتوي على ذرات

الايوكسجين والنتروجين الواهبة ، حيث تشمل المجموعة الاولى الايونات الفلزية التي لها (٢ - ٨) الكترون في الاغلفة الخارجية والمجموعة الثانية تشمل الايونات الفلزية التي لها (١٨) الكترون في الاغلفة الخارجية أما المجموعة الثالثة فتشمل الأيونات الفلزية التي لها إلكترونات في الأغلفة الخارجية اكثر من (٨) و اقل من (١٨).

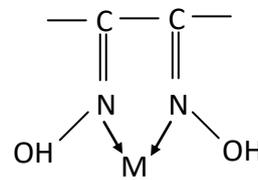
إنّ تكوّن المعقد المخلبي (Chelate Complex) مرتبط بتكون حلقة أو أكثر ، وكلما زادت عدد الحلقات المتكونة في المعقد زادت ثباتيته . حيث تحتوي الحلقة الكيليتية في الأقل على ذرتين واهبه تترتب بحيث ترتبط مع الايون الفلزّي المركزي مكونة حلقات خماسية أو سداسية (هي الأكثر شيوعاً) وأكثر هذه الحلقات شيوعاً هي الحلقات الاتية^(٢-٣):



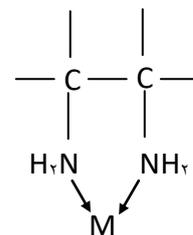
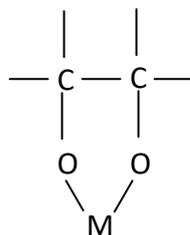
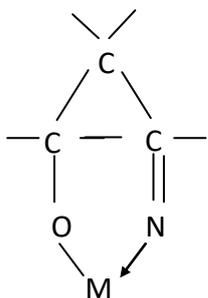
I

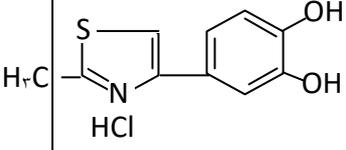
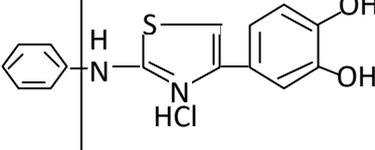
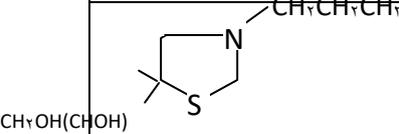
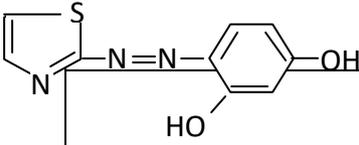
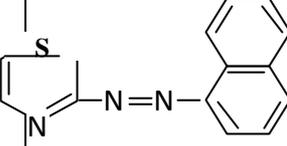
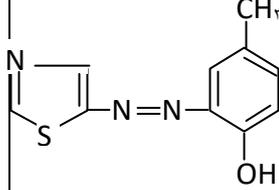


II



III



	٢-Methyl-٤-(٣,٤-dihydroxy phenyl) thiazole hydrochloride	(MoO _٤ ^{٢-} , WO _٤ ^{٢-} , CrO _٤ ^{٢-}) ^(٦)
	٢-Aminophenyl-٤-(٣,٤-dihydroxy phenyl) thiazole hydrochloride	(Ce ^{٤+} , VO _٢ ⁻) ^(٧)
	٣-propyl-٥-hydroxy-D-arabinotetra-hydroxy butyl-٢-thiazolidine-٢-thione	(Ti ⁺) ^(٨)
	٤-(٢-thiazolylazo) resorcinol (TAR)	(Ce ^{٤+} , Cd ^{٢+} , Co ^{٢+}) ^(٩-١٠)
	٤-(٢-thiazolylazo)-٢-naphthol (TAN)	(Fe ^{٢+} , Zn ^{٢+} , Be ^{٢+}) ^(١١-١٣)
	٢-(٢-thiazolylazo)-p-Cresol	(Cu ^{٢+}) ^(١٤)

٢-١ ميزات الكواشف العضوية المستخدمة كمرسبات (١٥).

انّ كلاً من مركبات ومشتقات البايروكاتيكول والبايروكالول والثيازول تستخدم ككواشف عضوية وذلك في اجراء التقدير السبكتروفوتومتري (الطيفي) والتفلوري لكثير من الايونات الموجبة ، اضافة

الى استخدامها كمرسبات . وان الكواشف العضوية المستخدمة كمرسبات مفضلة على الكواشف غير العضوية وذلك للأسباب الآتية :

١ - امتلاكها اوزان جزيئية عالية ، مما يجعل امكانية الحصول على راسب باستخدام مقدار قليل من الايون الفلزي .

٢ - الاستقلالية عن الترسيب المصاحب ، اذ ان الرواسب الكيلتية المتكونه تكون ذات طبيعة تساهمية وغير ايونية ، ولذلك فانها لا تتلوث بالشوائب بالطريقة التي تتلوث بها الرواسب غير العضوية .

٣ - الانتقائية العالية ، حيث يمكن استخدام الكثير من الكواشف العضوية في ترسيب العديد من الفلزات وفصلها عن بعضها في الوقت الذي قد يتعذر ذلك في حالات كثيرة عند استخدام كواشف غير عضوية .

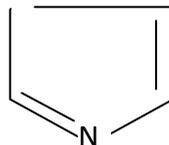
٤ - الكواشف العضوية تعطي رواسب او محاليل ملونة ذات الوان مميزة عند تفاعلها مع ايونات فلزية مما يجعلها ملائمة في التحليل الوصفي وخاصة البقعية (spot tests) منها اضافة الى التحليل اللوني .

٥ - ذوبانها في المذيبات العضوية ، اذ انه بسبب الطبيعة التساهمية للمركبات العضوية فان معظم معقداتها الفلزية تكون ذائبة في المذيبات غير القطبية مثل رابع كلوريد الكربون ، الكلوروفورم والايثر ومثل هذه الصفة يمكن الاستفادة منها في عملية الفصل باستخدام الاستخلاص بالمذيب .

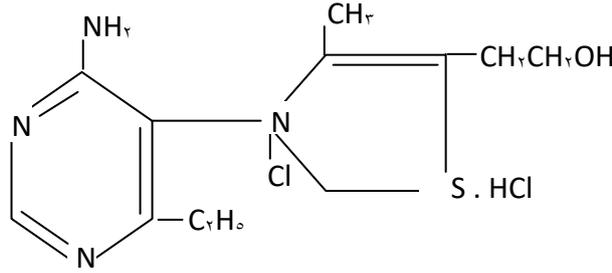
٦ - امكانية تبني طريقة تسحيحية ، فان العديد من الرواسب المتكونة من تفاعل الايونات الفلزية مع الكواشف العضوية يمكن اذابتها بالحوامض وعندها يتم تقدير الكاشف العضوي المتحرر بتسحيح الاكسدة - الاختزال ، وهذه الطريقة شائعة مع الكاشف العضوي (hydroxy quinoline - ٨) اذ يسحح مع البروم .

٣-١ الثيازول ، مصادره واهميته .

الثيازول (C_2H_3NS) مركب كيميائي عضوي ذو حلقة خماسية غير متجانسة (heterocyclic) يحتوي على ذرة كبريت و نتروجين في تركيبه، والثيازول سائل درجة غليانه (١١٧ م) ويشابه البيريدين في صفاته^(١٦). ويمتلك الصيغة التركيبية التالية:



اكتشف الثيازول لأول مرة سنة (١٨٨٨) من قبل (Weber, Hantzch)^(١٧) واستمرت البحوث من قبل (Chertoff, Bogert)^(١٨) وكذلك (Smith, Mills)^(١٩) وبعدها حول آخرون البحث عن المصادر الطبيعية التي يتواجد فيها الثيازول مثل فيتامين B_١ او ما يسمى بالثيامين (Thiamine) حيث اثبت الكيميائي (Williams)^(٢٠) سنة ١٩٣٦ ان هذا الفيتامين يحتوي تركيبه على حلقة الثيازول



Thiamine (vitamine B.)

ومن المعروف ان هذا الفيتامين من المواد البايولوجية المهمة جداً ضد مرض البرى - برى (Anti beri - beri) وامراض اخرى .

والمصدر الطبيعي الثاني للثيازول هو البنسلين^(١٦) ، ^(٢١) (Pencillin) الذي اكتشفه Sir A . Fleming سنة ١٩٢٨ في الفطريات المعروفة باسم (pencilium notatum) واصبح العلاج سهلاً لكثير من الأمراض .

وفيما يخص اهمية الثيازول ومعوذاته ، فقد قام (Abrahamson , Bogert)^(٢٢) بتحضير عدد من معوذات (٢- phenylbenzothiazole) اذ وجد بان لها اهمية في علاج بعض الامراض ، كما قام (Bogert , Fox)^(٢٣) بدراسة تأثير معوذات البنزوثيازول كمضادات لحمى الملاريا ، واختبر (Walter , Fosbinder)^(٢٤) تأثير مركبات (٢- sulfanilamido thiazoles) على الفئران وتبين امكانية استعمالها في علاج مرض ذات الرئة ، كما استخدمت معوذات الثيازوليدين كمواد صيدلانية^(٢٥) . ويستخدم (Aminodithi thiazole) وكذلك معوذات (Thiopyran thiazole) في تقسية المطاط وكمبيدات لقتل الحشرات و عقار للتدرن وكمسكنات (٢٦ - ٢٧) . كما اثبت (Doadrio)^(٢٨) وجماعته على ان معقدات البلاتين مع معوذات الثيازول تستخدم في علاج عدد من الاورام.

٤-١ بعض مشتقات الثيازول المستخدمة ككواشف عضوية .

يعد المركب ٢- naphthol -٢- (Thiazolylazo) -٢- (١- من اهم مشتقات الثيازول ككاشف عضوي في التحليل الكيميائي، فقد قام كل من (Puri , Bhalotra)^(٢٩) باستخدام هذا الكاشف في تقدير ايون الخارصين (II) بوجود امونيوم رباعي البورات المسند على النفثالين كسطح للامتزاز ، وقد تميزت الطريقة بكونها سريعة واقتصادية كما انها حساسة وانتقائية لتقدير كميات ضئيلة من ايون الخارصين (II) تصل الى (٠.٠٢) جزء بالمليون في سبائك قياسية وفي نماذج من المحيط ونماذج اخرى من المواد الصيدلانية.

وتم تقدير ايون النحاس (II) بعد استخلاصه على هيئة معقد مع الكاشف ٢- methyl resorcinol -٢- (thiazolylazo) -٢- (٤,٥-dimethyl) -٤- باستخدام كحول الايزوبنتيل (Isopentyl) كمذيب وقياس الامتصاص للمعقد المتكون عند الطول الموجي (٥٣٠) نانومتر وان المعقد المستخلص يخضع لقانون بير بمدى تركيز (٠.١٥-٠.٥٣) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس (II)^(٣٠). واستحدث (Montelouqo)^(٣١) وجماعته طريقة طيفية انتقائية وحساسة لتقدير الكوبالت باستعمال الكاشف مال الكاشف ف

٢,٦- diamino toluene -٢- (thiazolylazo) -٢- (٣) .

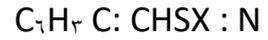
وتم مفاعلة الكاشف ٢- (Thienyl) benzothiazoline -٢- مع (١٨) ايوناً موجباً عند قيم مختلفة من الدالة الحامضية في محلول (٥٠) % من الايثانول او من خلال الاستخلاص بمذيب الكلوروفورم . وتميزت المعقدات المتكونة بكونها ذات الوان صفراء أو حمراء واطهر الكاشف حساسية عالية تجاه كل من ايوني الاوزميوم (VIII) والخارصين (II) في محلول الايثانول ، في حين اظهر الكاشف حساسية تجاه ايونات الفضة (I) ، النيكل (II)، النحاس (II) والثاليوم (III) عند استخلاص معقداتها بالكلوروفورم^(٣٢). وقد قام (Yosbmura)^(٣٣) وجماعته باستخلاص المعقد المتكون من تفاعل ايون الحديد (II) مع الكاشف ٢- methoxy phenol -٤- (thiazolylazo) -٢- وتقديره عند الطول الموجي (٧٨٤) نانومتر وبمعامل امتصاص مولاري (٤٠٠, ١٥) لتر . مول^{-١} سم^{-١} وطبقت الطريقة في تقدير ايون الحديد (II) بمياه الانهار .

٥-١ ثيازولات الكاتيكول .

حُضرت اربعة مشتقات جديدة لأول مرة من قبل (J.Shukri)^(٣٤) بتكثيف الهالوكيتونات مع مجاميع الثايواميدات ، فالكيتون الاروماتي ، كلورواسيتوكاتيكول ، يتفاعل بسهولة مع مركبات

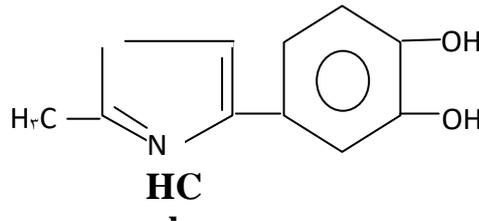
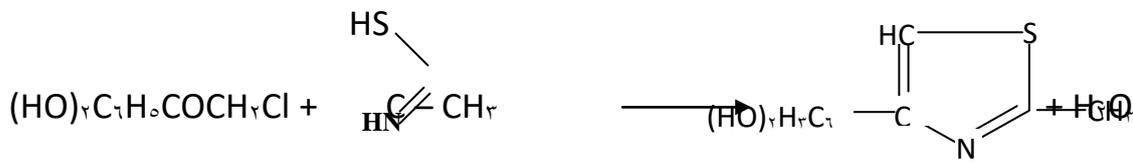
٢
٥

الثايواميدات المجربة معه ، وتمتلك المشتقات الاربعة الصيغة الكيمياوية العامة : $(HO)_2 - 3, 4$



اذ تمثل (X) المجاميع التالية :

مثيل ($-CH_3$) ، امينو ($-NH_2$) ، امينوفنيل ($-N$ - ) ، بيتايريدل () ،



والصيغة التركيبية للكاشف :

٢ - Methyl - ٤ - (٣, ٤ dihydroxyphenyl) thiazole hydrochloride

ويشار له بـ (٢Me) .

اذ استخدم هذا المركب لأول مرة من قبل (Negash) سنة (١٩٨٢) بعد ان تم اعادة تحضيره وتنقيته ، ككاشف عضوي لاغراض التحليل النوعي اذ تم اجراء تفاعلات مع الايونات الموجبة التي تشكل كل المجاميع الخمسة للايونات الموجبة وفقاً لطريقة (Freseneous) اضافة الى سبع ايونات اخرى هي $Be^{2+}, Se^{4+}, Ce^{4+}, UO_2^{2+}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, Ti^{4+}$ وتم الحصول على محاليل ملونة او رواسب مع كل من ايونات $Ag^+, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Ce^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Ce^{4+}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, Be^{2+}, Fe^{3+}$.

واستخدم هذا الكاشف ، بعد ان تمت عملية اعادة تنقيته ، ايضاً من قبل (Hassan) سنة (١٩٩٠) في التقدير الطيفي لكل من ايونات الكروم (VI) ، الموليبيدينوم (VI) والتنتكستن (VI) عند الاطوال الموجية (٣٢٦.٥, ٣٢٠, ٣١٨) نانومتر لكل منها على التوالي . ومن خلال مراجعتنا للادبيات الكيميائية التي تلت سنة التحضير للكاشف لم يلاحظ استخدامه في تقدير كل من ايون الفضة (I) ، الزئبق (II) والحديد (III) لذا تم اختياره ككاشف عضوي في التقدير الطيفي لكل من هذه الايونات الفلزية .

Chemistry of Silver

٦-١ كيمياء الفضة .

الفضة (Ag) فلز ابيض لامع لين (Soft) قابل للطرق وله توصيلية حرارية وكهربائية عالية . تقع الفضة بين عنصرى النحاس والذهب في المجموعة الاولى بـ (Ib) من الجدول الدوري المعروفة بمجموعة فلزات العملة (Currency Metals) وترتيبها الالكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 4d^10 4p^6 5s^1 5p^6 5d^10 6s^1$ (٣٦) .

للفضة ثلاث حالات تأكسدية هي (+١ , +٢ , +٣) وحالة التأكسد (+١) هي الاكثر شيوعاً ومركباتها تكون دايا مغناطيسية وعديمة اللون.

تذوب الفضة بحامض النتريك والكبريتيك المركزين ، ولا تتفاعل مع الاوكسجين وتمتص غاز ثاني اوكسيد الكربون من الهواء مكونة (Ag_2CO_3) كما يتفاعل ايون الفضة الاحادي التكافؤ مع كبريتيد الهيدروجين والكبريت ومع الهالوجينات ، ويعد فلوريد الفضة (AgF_2) من مركبات الفضة بحالة التأكسد (+٢) ويعد كاشفاً مؤكسداً قوياً . ومن مركبات الفضة بحالة التأكسد (+٣) هو Ag_2O_3 ويتكون من الاكسدة الالكتروليتيية لمحلول ايون الفضة احادي التكافؤ . وبأكسدة اوكسيد الفضة (Ag_2O) في وسط قاعدي يتم الحصول على اوكسيد اسود هو $(Ag^I Ag^{III}O_2)$ (٣٧) .

١ - ٦ - ١ وجودها واستخداماتها (٣٨) .

تتواجد الفضة على شكل فلز في القشرة الأرضية بما يقارب (٠.١) جزء بالمليون وتتبلور في نظام مكعب (Face – Centered Cubic ccp) كما توجد على شكل خامات ذات اهمية اقتصادية هي الارجينتايت (Ag_2S) ، البروسايت (Ag_3AsS_3) ، البايراراجيرايت (Ag_3SbS_3) ، بوليبياسايت (Ag_9SbS_4) ستيفانايت (Ag_5SbS_4) والسيرارجيرايت $(AgCl)$.

وللفضة نظيران هما Ag^{107} بوفرة (٥١.٨٢٪) و Ag^{109} بوفرة (٤٨.١٨٪) .

اما بالنسبة لاستخدامات الفضة الكثيرة فيعود الى لونها الابيض الجميل ومقاومتها للتآكل، فهي تستخدم في الزخرفة وللاغراض المنزلية وفي الصناعة والعملة والتصوير .

١-٦-٢ بعض طرائق تقدير الفضة .

١- طريقة الامتصاص الذري Atomic Absorption Method.

تم تقدير الفضة الموجودة في المياه والتربة على هيئة معقد مع ملح الامونيوم للمركب dithiophosphoric acid *o,o*-diethylether وبعدها يمتاز المعقد المتكون على الكاربون، وبعد ازالة الامتزاز تُقدر الفضة بطريقة الامتصاص الذري الكهروحراري، وبقيمة حد كشف وصلت الى (٠.٣) جزء بالمليون^(٣٩).

وقام (Argekar)^(٤٠) وجماعته بتقدير الفضة بعد فصلها من منشأ (matrix) اليورانوم باستعمال Triisobutyl phosphine Sulphide (Cyane-٤٧١X) في الزايلين وتم تحديد مختلف المعلمات (parameters) التي تؤثر على عملية الفصل ، اذ تم استخلاص الفضة الى الطور العضوي على شكل $AgNO_3$. ٢ Cyane-٤٧١X وبعدها يتم انتزاع الفضة الى الطور المائي باستعمال محلول ٥٪ من $NaHSO_3$ ، واخيراً يتم تقديرها بمطيافية الانبعاث ببلازما الحث المقترن المتحدة (Combined) مع جهاز الامتصاص الذري . واستخدمت طريقة الامتصاص الذري الكهروحراري في التقدير المباشر للفضة في مياه البحر المحولة (modified) وقد اجريت الدراسة على نموذجين من الملوحة ، احدهما بتركيز عالي (٧٢٨٠٠) جزء بالمليون والاخر بتركيز واطيء (٣٤٢٠٠) جزء بالمليون^(٤١) .

وتمكن (Papadoyannis)^(٤٢) وجماعته من تطوير طريقة استخلاص الفضة من التربة على شكل يوديد الفضة ، اذ تم استخلاص يوديد الفضة الى الايسيتون كطور عضوي على شكل ملح ثنائي (double salt) باستخدام يوديد البوتاسيوم واخيراً يتم تقدير محتوى الفضة بطريقة الامتصاص الذري اللهيبي ، فوجد بان نسبة الاستيعادية كانت (٩٠-١١٠) % وبعدها كشف (٢.٠) ملغرام \ كيلوغرام .

كما طبقت هذه الطريقة لاجراء تحاليل على صفائح من الفضة والاسلاك والنضائد المحتوية على اكاسيد الفضة ونماذج من نترات الفضة ، ووجد بان هذه النماذج تحتوي على الفضة بمدى تركيز يقع بين (٤٠-٢) جزء بالمليون^(٤٣) .

٢- طرق الكروماتوغرافيا والاستخلاص.

Chromatographic and Extraction Methods .

استخدم (Sharma , Bhatnagar)^(٤٤) تقنية كروماتوغرافيا الورقة لفصل ايون الفضة (I) اضافة الى ايونات (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Tl^{+}) باستعمال (١٢) مذيب مختلف مع ايجاد قيم R_f لهذه الايونات . كما تم فصل ايون الفضة (II) عن ايونات (Na^{+} , Li^{+} , V^{5+} , Ti^{4+} , Be^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) بطريقة كروماتوغرافيا التبادل الايوني وباستعمال مبادل (resin) ايوني موجب بصيغة (H^{+}) نوع (AG MP -٥٠) ، حيث تنفصل هذه الايونات من عمود التبادل باستعمال حامض النتريك بتركيز (٢) مولاري كطور متحرك وكان الفصل نوعياً وكمياً، اما ايون الفضة (I) فقد استرد باستعمال (٠.٥) مولاري من حامض الهيدروبروميك كطور متحرك جديد^(٤٥) .

كما درس (Frank , George)^(٤٦) استخلاص ايوني (Cd^{2+} , Ag^{+}) على هيئة معقدات مع كاشف الدايتيازون (Dithiazone) الى مذيب الكلوروفورم . وقام (Al-Sharify)^(٤٧) باستخلاص الفضة (I) بواسطة بوليمر الايثر التاجي ($DB_{18}C_6$) وباستخدام حامض البريك (picric acid) ، وتم تحديد نسبة المعقد المتكون وكانت (١:١:١) والصيغة المقترحة هي ($Ag^{+} DB_{18}C_6 pic^{-}$) . وتم استخدام الانتقائية العالية لبوليمر الكريبتاند (PC.٢.٢.١) في استخلاص وفصل ايوني الفضة (I) والنحاس (II) من المحاليل الحامضية والقاعدية والمتعادلة ، فقد وجد ان ايون الفضة (I) يستخلص على شكل معقد الترابط الايوني ($Ag^{+} LNO_3^{-}$) وبالنسبة المولية (١:١:١) من محلول الوسط الحامضي وبنسبة استخلاص عالية جداً تصل الى (٩٨٪)^(٤٨) .

٣- الطريقة التفلورية والحركية . Fluorescence and Kinetic Methods .

قام (KabasaKalis)^(٤٩) بتقدير الفضة في محاليل مائية بالاعتماد على تكوين معقد من نوع معقدات الترابط الايوني (Ion association) الناتج من تفاعل ايون (AgI_2^{-}) مع الايون الموجب لصبغة (Brillant green) عند الطول الموجي الخاص بالاثارة (٢٥٦) نانومتر والطول الموجي

للانبعاث (٥٢١) نانومتر ، وفي هذه المحاليل تم تقدير كميات تصل الى (١٠٠) جزء بالمليون من ايون الفضة (I) حيث اجري تطبيق للطريقة بتقدير الفضة في نماذج من محاليل التصوير .

واستطاع كل من (Jaskula , Sulka)^(٥٠) من تقدير ايون الفضة (I) باستخدام الطريقة الحركية وبوجود زيادة من تركيز ايون النحاس (II) ، وقورنت النتائج التي تم التوصل اليها مع نتائج طريقة الامتصاص الذري ، فوجد بان الطريقة ذات حساسية عالية ، وان حد الكشف الذي بلغت قيمته (٠.٣٨) نانوغرام \مليتر هو اقل بثلاث مرات من حد الكشف المحصل عليه من طريقة الامتصاص الذري ، كما اجري تطبيق للطريقة بتقدير ايون الفضة (I) بوجود زيادة من تراكيز الايونين (SO_4^{2-} , Cu^{2+}) او بوجودهما سوية .

٤ - الطرق الكهربائية . Electric Methods .

تم تقدير الفضة في الخامات بطريقة قياس فرق الجهد بالانتزاع المصعدي (Anodic Stripping Voltametry) باستعمال قطب الكاربون الدوار الزجاجي (Rotating)^(٥١) (glassy carbon electrode) كما تم ترسيب الفضة كهربائياً على اسلاك كاربونية من محلول يحتوي على محلول دارى من الخلات (acetate buffer) بقيمة للدالة الحامضية (pH = ٤.٦) وكان مدى الجهد المسلط (٠.٣ - الى ٠.٨ -) فولت مقابل قطب الكالوميل. ووجد بان معدل الترسيب بهذه الطريقة افضل مما لو استخدمت اقطاب زجاجية من الكاربون ذات مساحة كبيرة ، وقد بينت النتائج امكانية حدوث ترسيب مصاحب للزئبق اثناء ترسيب الفضة^(٥٢) .

٥ - الطريقة الطيفية . Spectrophotometric Method .

تعتمد هذه الطريقة على العلاقة البسيطة بين امتصاص الشعاع عند طول موجي معين وتركيز المكونات الذائبة في المحلول ، ولأجل تقدير هذه المكونات فانها تحول في الغالب الى معقدات ذائبة باستخدام كواشف عضوية ومن خصائص هذه الطريقة والتي جعلتها مفضلة هي تنوع استخداماتها (Versatility) وحساسيتها (Sensitivity) ودقتها الناتجة من الانتقائية العالية للمادة المراد تحليلها عند اطوال موجية معينة وكذلك ملائمة وسهولة تطبيقها^(٥٣) .

اذ تم تقدير كميات مايكرونية لأيون الفضة (I) من قبل (Barua)^(٥٤) وجماعته من خلال تكوين معقد مع الكاشف phenol (2-Quinolylazo)-٤ عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (٥٣٠) نانومتر وعند (pH = ٨.١-١١.٢) ونسبة الفلز (M) الى العشيده (L) هي ٢:١ ، ومدى التقدير يصل

الى (١.٧) جزء بالمليون وبمعامل امتصاص مولاري (٨.٣ × ١٠^٤) لتر . مول^{-١} . سم^{-١} وان حساسية ساندل (Sandell's Sensitivity) هي (٠.٠٠١٣) مايكروغرام . سم^{-٢} . كما تم تقدير كل من ايوني (Ag⁺ , Hg^{٢+}) بتفاعل ازاحة يتم فيه ازاحة ايون Cu^{٢+} المتعاقد (complicated) مع الكاشف Diethyldithio Carbamate وبوجود (١٪) من (Triton X - ١٠٠) كمادة خافضة للشد السطحي (surfactant) وبحد كشف يساوي (٠.٤٥) جزء بالمليون (٥٥) .

ولقد لوحظ مؤخراً تطور هذه التقنية في تقدير ايون الفضة (١) من خلال البحوث المقدمة بتنوع الكواشف المستخدمة ، والجدول (٣-١) يبين بعض هذه البحوث المنشورة مع بيان حساسية الطريقة والمدى التقديري لها .

Chemistry of Mercury

٧-١ كيمياء الزئبق .

الزئبق (Hg) فلز معروف منذ زمن قديم ، وفي اللاتينية يعرف بـ " سائل الفضة Hydrargyrum " وهو سائل في درجات الحرارة الاعتيادية وله توصيلة كهربائية وله قابلية على تكوين السبائك والملاغم (amalgams) مع فلزات اخرى (٦٠). والزئبق احد عناصر المجموعة الثانية بـ (IIB) من الجدول الدوري وترتيبه الالكتروني

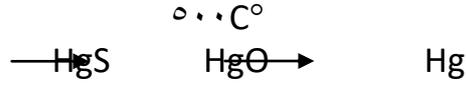
$$Hg [xe] ٤f^{١٤} ٥d^{١٠} ٦s^٢ .$$

وللزئبق حالتا تأكسد هما (١+ , ٢+) وان الزئبق بحالة التأكسد (١+) غير موجود على هيئة (Hg⁺) وانما يكون على هيئة ثنائي الوحدة (Dimer) أي (Hg - Hg)^{٢+} ومن مركبات الزئبق بحالة التأكسد (٢+) ، اوكسيده (HgO) الاحمر المتكون من التحلل الحراري لنترات الزئبقيك او الزئبقوز ، وكبريتيده (HgS) (الذي يترسب كمركب عديم الذوبان من

المحاليل المائية ويكوّن الزئبق مع الهالوجينات هاليدات تمتلك درجات غليان وانصهار واطئة، إذ يمتلك فلوريد الزئبق (HgF_2) صفة أيونية يتفكك بالماء البارد ، وعكسه كلوريد الزئبق ($HgCl_2$) الذي يظهر صفة تساهمية ، ويكوّن ايون الزئبقيك العديد من المعقدات المستقرة وباعداد تناسقية ، الاكثر شيوعاً منها ، اثنان واربعة ^(٣٦).

١-٧-١ وجوده واستخداماته .

يوجد الزئبق في القشرة الارضية بما يقارب (٠.٥) جزء بالمليون لكل غرام منها ، واهم خام له هو السنبار (HgS) ، ويتم الحصول على الزئبق بتسخينه في الهواء (٣٧) :



كما يتواجد الزئبق في اليابسة (Lithosphere) وبالاخص في الطين الاحمر (٠.١ مايكروغرام\غرام) والترسبات وفي الماء (Hydrosphere) وخصوصاً في مياه البحار والمحيطات حيث يكون منتزاً على الاشياء ، وفي الجو (Atmosphere) وخصوصاً فوق المدن ، كما ان له وجوداً حيويّاً (Biosphere) اذ يوجد بكميات نزره (traces) في جميع الانسجة النباتية والحيوانية (١٠) ، حيث تم استخلاص الزئبق من نماذج حياتية مختلفة (٦١-٦٢).

يوجد الزئبق في الطبيعة باشكال مختلفة هي الزئبق اللاعضوي والعضوي وعلى شكل عنصر وجميعها سامة وبالاخص العضوي منها (٦٣) . وللزئبق سبعة نظائر هي Hg^{196} , Hg^{198} , Hg^{199} , Hg^{200} , Hg^{201} , Hg^{202} , Hg^{204} وذات نسب مئوية مختلفة في الطبيعة (٦٤)

وللزئبق استخدامات عديدة اذ يستخدم في صناعة المحارير وفي الملاغم وفي الطب. كما تستخدم مركبات الزئبق العضوية مثل $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, CH_3HgX لسميتها كمبيدات، ويستخدم اوكسيد الزئبق (HgO) كمضاد لكثرة الاصباغ وكلوريد الزئبقوز (Hg_2Cl_2) يستخدم في تخليق مشتقات الزئبق العضوية كما تستخدم مركبات الزئبق الاخرى كمحفزات في العمليات الصناعية (٦٥).

١-٧-٢ سميته (٣٧)

بخار الزئبق سام ، واذا تم استنشاقه فيمكن ان يسبب الدوار ، والرجفة وتحطيم الرنتين ، وفي المختبر يجب ان يوضع في قناني محكمة جيداً واذا انسكب فتتم معاملته بالكبريت . كما ان مركبات الزئبق اللاعضوية هي الاخرى سامة اذا تم تناولها مثل

($HgO, HgCl_2, Hg_2Cl_2$) ومن المركبات الشديدة الخطورة هو ثنائي مثيل الزئبق حيث يسبب التخدير وتحطيم العقل وفقدان البصر والصم والجنون واخيراً الموت .

١-٧-٣ بعض طرائق تقدير الزئبق .

١- طريقة الامتصاص الذري .

قام (Okamoto) ^(٦٦) وجماعته بتقدير الزئبق بطريقة الامتصاص الذري الكهروحراري بعد ان تم استخلاص ايون الزئبق (II) على شكل زوج ايوني (Ion-pair) مع Zephiramine الى DIBK ومدى التركيز الذي يخضع لقانون بير يصل الى (٨٠) نانوغرام \ مليلتر وبعده كشف (٠.٥) نانوغرام \ مليلتر . كما يمكن تقدير الزئبق في المركبات العضوية واوكسيد الزئبق (II) وكبريتيد الزئبق (II) الموجود في الرواسب اعتماداً على الاستخلاص المتتابعي لهذه المركبات ومن ثم تقديرها باستخدام تقنية الامتصاص الذري بالبخار البارد (CVAAS) ووجد بان نسبة الاسـتيعادية لهـذه المركبات كانت (٩٩.٩ , ٩٩.٥ , ٩٨.٢) % على التوالي ، وطبقت الطريقة في تقدير مركبات الزئبق في الرواسب الموجودة في البحار ^(٦٧) .

وقام (Zemberyova , Moskalova) ^(٦٨) بمقارنة طريقتين لتقدير الزئبق الكلي لنماذج من التراب والرواسب ، اذ اشتملت الطريقة الاولى على معالجة مسبقة للعينات وتقدير الزئبق الكلي بتقنية بخار الزئبق البارد ، اما الطريقة الثانية فكانت بدون معالجة مسبقة ، وتقدير الزئبق الكلي باستخدام محلل الكميات النزرية (Trace Mercury Analyzer) نوع TMA-٢٥٧ وتم الحصول على توافق جيد للقيم المستحصلة من كلا الطريقتين لهذه النماذج.

كما تم تقدير الزئبق الكلي في المركبات العضوية للزئبق الموجودة في الهواء والماء والترربة والرواسب والاحوال باستخدام التقنيات المتحدة (Combined Technique) وهي تقنية الاستخلاص AAS-، كروماتوغرافيا الغاز AAS-، بلازما الحث المقترن AAS- بعد ان تم اجراء معالجات مسبقة على النماذج المدروسة ^(٦٩) .

٢- طرق الكروماتوغرافيا والاستخلاص .

قام (Bushee) ^(٧٠) بتقدير الزئبق على ثلاثة اشكال
 $(CH_3HgOOCH_3, HgCl_2, CH_3CH_2HgCl)$ وذلك بدمج طريقة الحقن الجرياني مع طريقة مطياف
الكتلة لبلازما الحث المقترن واخيراً تشخيص النواتج بطريقة كروماتوغرافيا السائل استناداً الى ان
محتويات الفلز الكلية لايمكن تقديرها بالاعتماد على الطرق الطيفية لوحدها ، وحد الكشف لهذه الاشكال
كانت بقيم واطئة من النانوغرام لكل مليلتر محقن . كما تم دراسة استخلاص ايون الزئبق (III) على شكل
 $HgCl_2$ بمدى $(4 \times 10^{-3} - 4.0)$ جزء بالمليون وعلى شكل CH_3HgCl بمدى $(4 \times 10^{-3} - 2.0)$ جزء
بالمليون باستخدام صيغة البولي يورثان (polyurethane) المعامل كهربائياً مع كبريتيد الهيدروجين ،
لكي تفضي على صيغة البولي يورثان قابلية امتزاز ايون الزئبق (II) بهذين الشكلين من المحاليل المائية
^(٧١) .

٣- طريقة التفلور . Fluorecence Method .

قام (Balint) ^(٧٢) وجماعته بدراسة التثبيط التفلوري لرودامين B (Rhodamine B) مع محلول
ايون الزئبق (II) بوجود اليوديد اساساً لتقدير محتوى الزئبق الكلي في نماذج من المياه الصناعية عند
طول موجة الاثارة (٤٨٥) نانومتر وطول موجة الانبعاث (٥٨٦) نانومتر اذ امكن تقدير تراكيز من
الزئبق تصل الى اقل من (١٠) نانوغرام/مليلتر وان نسبة الاستيعادية كانت (٩٨.٣-١٠٢.٧) %
. كما تم دراسة ^(٧٣) التثبيط التفلوري لرودامين B بوجود يوديد البوتاسيوم لتقدير الزئبق الكلي في
الترب والترسبات ، حيث كان الطول الموجي لاثارة رودامين B هو (٤٨٥) نانومتر ، وللانبعث ()
(٥٨٦) نانومتر ونسبة الاستيعادية (٩٨) % والانحراف القياسي النسبي (٢.١٧) % وبحد كشف (٥.٠)
نانوغرام زئبق \ مليلتر . وتم ايضاً تقدير الزئبق في نماذج من الماء بتراكيز واطئة باستعمال الثايمين
(Thiamine) ووجد ان قيمة الانحراف القياسي النسبي المئوي هي (٠.٣) ± % وحد الكشف (٣)
نانوغرام \ مليلتر ^(٧٤) .

كما استخدم (Nguyen) ^(٧٥) وجماعته تقنية تفلور الاشعة السينية في تقدير محتوى الزئبق الكلي في
نماذج من النبات والفحم والاسماك والترسبات اذ بلغ حد الكشف للزئبق في هذه النماذج بحدود (٠.٢ -
٠.٥٨) جزء بالمليون. كما قام (Bennun) ^(٧٦) وجماعته بتقدير الزئبق بهذه التقنية من خلال تكوين
ملغم بين الزئبق مع طبقة رقيقة من الذهب وتم اعتماد عمليات بيانية لفصل التداخل الحاصل بين
عنصري الزئبق والذهب وقد بلغت قيمة حد الكشف (٢٥٠) جزءاً بالمليون .

٤- الطرق الكهربائية .

قام (Allan , Khalifa)^(٧٧) بتقدير أيون الزئبق (II) بطريقة مجهادية (Potentiometric) على شكل معقد مع EDTA باستعمال قطب الدليل (Indicator Electrode) المصنوع من ملغم الفضة، اذ ان الطريقة مباشرة لتقدير تراكيز تتراوح بين (١٠٠-٢٠٠) مايكروغرام من الزئبق ، كما يمكن تقدير الزئبق بهذه الطريقة بوجود العديد من الايونات الفلزية وذلك باستخدام طرق تتضمن عوامل حجب مع اختيار قيم مثلى من الدالة الحامضية او عن طريق العمليات التسخيحية المختلفة . كما قام كل من (Bush , Coulter)^(٧٨) بتقدير الزئبق بوجود العديد من الهاليدات بطريقة تسخيحية مجهادية سريعة ومباشرة ، وبلغ الخطأ النسبي لهذه الطريقة ١ %

واستخدم (Cosofret)^(٧٩) وجماعته طريقة اقطاب الانتقاء الايوني اذ تم تحضير قطب جديد من اقطاب الاغشية السائلة لتقدير ايون الزئبق (II) ، وان الغشاء يتكون من معقد لايون الزئبق (II) مع كاشف PAN مذاب في الكلورفورم ، وزمن الاستجابة للقطب في المحاليل المخففة اقل من (٣) دقائق اما في المحاليل المركزة فالاستجابة تستغرق بضع ثوانٍ . وفيما يخص طريقة الترسيب الكهربائي فقد تم تقدير ايون الزئبق (II) بمعددي () بمعددي ()
جزء بالمليون في المياه باستعمال بلورة كوارتز تعمل على اساس تأثير كهربائي اجهادي (Piezoelectric) تحتوي اقطاباً من الذهب ، اذ يختزل ايون الزئبق (II) الى الفلز ويكُون ملغماً مع اقطاب الذهب الموجود في البلوره^(٨٠) .

وقام (Faller)^(٨١) وجماعته بدراسة تطوير اقطاب كرافيتية سميكة لتقدير الزئبق بطريقة فولتامترية الانتزاع اذ تم اعتماد ان افضل تقدير للزئبق يتم باستعمال اقطاب من الذهب . وتم ايضاً تقدير ايون الزئبق (II) في نماذج مختلفة من المياه باستعمال اقطاب سميكة مطورة بمعقد من الذهب (III) مع كاشف البايرولين ثنائي كاربامات (PDC) ووجد بان الاستجابة الخطية للزئبق بهذه الاقطاب بحدود (٠ - ٥٠) جزء بالمليون اعتماداً على الزمن وبعده كشف (٥) نانو جزء بالمليون عند زمن (٣٠) ثانية^(٨٢) .

Radiation Methods .

٥- الطرق الاشعاعية.

استطاع (Subramanian , Sandhya)^(٨٣) من تقدير (٠.٢) ملغرام من الزئبق في (٨٠) مليلتر من الحجم الكلي بالطريقة الاشعاعية اذ اعتمدت هذه الطريقة على تحليل التخفيف التكافوي للنظائر (substoichiometric isotope dilution analysis) لتقدير كميات ضئيلة من الزئبق باستعمال

الكاشف (alpha- Thiopicolin-o-anisylamide) وطبقت الطريقة لتقدير الزئبق الموجود في الرماد الناتج من حرق فضلات المدن وفي فلز الخارصين واوكسيد الكادميوم . كما تم استخدام طريقة التنشيط النيوتروني (Neutron activation) لتقدير الزئبق الموجود في الفحم اعتماداً على التحلل الحراري (pyrolysis) الذي يتبع تكوين ملغم مع فلز الذهب ليتم تقدير الزئبق الموجود في النماذج الصلبة ، وتم الحصول على نتائج مقبولة لتركيز يصل الى (١٠,٠٠٠) نانوغرام من الزئبق\غرام من الفحم ، وبحد كشف (٥) نانوغرام \ غرام^(٨٤).

٦- مطيافية الانبعاث الذري ببلازما الحث المقترن .

Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry(ICP– AES).

قام (Campos)^(٨٥) وجماعته بتقدير الزئبق عند الاطوال الموجية (٢٢٧, ١٩٤) نانومتر بطريقة ICP-AES حيث تم تركيز الزئبق بالملغمة على مشبك من عنصر (Au-Pt) بعد ان يتم الحصول على الزئبق من اختزال ايونه الثنائي التكافؤ بوساطة كلوريد القصديروز (SnCl_٢) وكان حد الكشف (٠.٢٩) نانوغرام .

كما تم تطبيق جديد لطريقة ICP-AES مطورة بنظام ذاتي لتركيز العنصر المراد تقديره. اذ ان التقنية استخدمت في تقدير الزئبق بمياه البحار ونماذج حياتية والاستجابة الخطية لهذا العنصر كانت بحدود (١٠٠٠-٢) نانوغرام \ مليلتر منه^(٨٦).

٧- طريقة الحقن الجرياني .

Flow Injection Method.

بطريقة سهلة وسريعة وذاتية (automatic) مع استهلاك قليل من حجم النموذج، قام(Chen)^(٨٧) وجماعته بتقدير الزئبق العضوي والزئبق اللاعضوي بنظام حقن جرياني ووجد بان حد الكشف للزئبق الكلي واللاعضوي كان (٠.١٤, ٠.٤٥) جزء بالمليون وقيمة الانحراف القياسي النسبي المئوي (٧, %) (١٠) على التوالي .

٨- الطريقة الطيفية.

تم تقدير ايون الزئبق (II) بطريقة محفزة من خلال تحفيزه لتفاعل الكاشف-٢-٤-٤ hexacyano ferrate(II) مع محلول مخفف من thiazalylozo) resacetophenone Oxime عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم للمعقد (٤٢٠) نانومتر وبمدى تركيزي بحدود (٠.٠١-٠.٠٩) جزء بالمليون للزئبق (II)^(٨٨).

كما تم استخدام مشتقة الطريقة الطيفية (Derivative Spectrometry) لتقدير كل من ايوني Hg^{2+} (Ni^{2+}) باستعمال الكاشف Diethylene Triamine pentaacetic acid والطريقة مناسبة لتقدير مدى تركيز يتراوح بين (٠.٢-٠.٧) جزء بالمليون من الزئبق (II)^(٨٩).

وفي الجدول (٤-١) تم تدوين بعض الكواشف العضوية التي استخدمت بهذه التقنية لتقدير ايون الزئبق (II) مع بعض الملاحظات التي تخص كل طريقة.

Chemistry of Iron

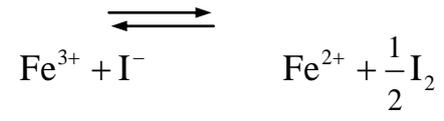
١ - ٨ كيمياء الحديد .

الحديد (Fe) فلز عسر (Hard) فعال ذو لون رمادي ، والنقي منه ذو لون ابيض ، وهو احد عناصر المجموعة الثامنة أ(VIII A) وله الترتيب الالكتروني $4s^2 3d^6 [Ar]_{18}$. يذوب الحديد في الحوامض المعدنية المخففة مثل حامض الهيدروكلوريك والكبريتيك مع تحرير غاز الهيدروجين ، وبوجود الهواء يتكون ايون الحديدك (Fe^{3+}) ^(٣٦).

يمتلك الحديد العديد من حالات التأكسد هي $(-2, 0, +2, +3, +4, +5, +6)$ وتعد حالتا التأكسد $(+2, +3)$ اكثر شيوعاً واكثر اهمية واستقراراً وحالة التأكسد $(+1)$ هي غير مستقرة . ومن مركبات الحديد في حالة التأكسد (-2) ايون الكربونيل $[Fe(CO)_4]^{2-}$ وفي حالة التأكسد (0) المركبات $Fe(CO)_5, Fe_2(CO)_9, Fe_2(CO)_8$.

يكون الحديد ثلاثة اكاسيد هي FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4 كما يكون هاليدات بحالة التاكسد $(+3)$ مع كل من الفلوريد، الكلوريد والبروميد عدا اليوديد وذلك لقابلية اليود على الاختزال ، كما في المعادلة :
(٣٦-٣٧)

۳
۸



يتفاعل الحديد مع الاوكسجين بوجود الرطوبة مكوناً اوكسيد الحديد المعروف بـ(صدأ الحديد)، وقد تم معالجة او تثبيط عملية الصدأ هذه من قبل (Aramaki)^(٩٤) وجماعته بعملية الامتزاز الكيميائي على الحديد للمركبات العضوية القطبية الحاوية على مجموعة (-SH) في (١) مولاي من حامض البركلوريك . ويفقد الحديد فعاليته عند تفاعله مع عوامل مؤكسدة قوية مثل حامض النتريك المركز وايون ثنائي الكرومات وبيروكسيد الهيدروجين بسبب اكتسائه بطبقة من اوكسيده ^(٩٥) . ويتفاعل الحديد مع القلويات القوية ومنها هيدروكسيد البوتاسيوم تفاعلاً كهروكيميائياً لينتج هيدروكسيد الحديدك^(٩٦) .

١-٨-١ وجوده واستخداماته .

الحديد رابع عنصر من حيث وفرته في القشرة الارضية (يشكل ٥ % او ٥٠,٠٠٠ جزء بالمليون ١ غرام من القشرة الارضية) وهو الثاني بعد الالمنيوم من حيث وفرته كفلز ، واهم الخامات التي يتواجد فيها هي الهيماتايت (Fe_2O_3) ، المغناتايت (Fe_3O_4) الليمونايت ($FeO.OH$) والسيديرايت^(٣٧) ($FeCO_3$)^(٣٦) . كما يتوزع الحديد بتركيز مختلفة في المحيط وبتراكيز واطئة في مختلف المياه الطبيعية^(٩٧) . ويوجد الحديد بأربعة نظائر في الطبيعة هي $Fe^{٥٤}$, $Fe^{٥٦}$, $Fe^{٥٧}$, $Fe^{٥٨}$ بوفرة ٠.٣٣ % (٥.٨٢ , ٩١.٦٦ , ٢.١٩ على التوالي)^(٦٤) . اما استخدامات الحديد فهي واسعة النطاق في كافة مجالات الحياة .

٢-٨-١ بعض طرائق تقدير الحديد.

١- الطرق الكهربائية .

تم تقدير ايون الحديد (III) مجهادياً وذلك باستخدام قطب سائل انتقائي يتكون من (III) tetrachloroferrate المسند على مادة بولي فنيل كلورايد^(٩٨) . كما تم تحضير قطب انتقائي لتقدير ايون الحديد (III) (من الكرافيت المسند على الزوج الايوني Tricapryl ylmethyl ammonium cation - $[Fe (citrate)_2]^{٣-}$ في بولي فنيل كلورايد ووجد

ان مدى الاستجابة بحدود (1×10^{-3} - 1×10^{-1}) مولاري من ايون الحديد (III) وبحد كشف (1×10^{-4}) (٧.٥) مولاري وانحراف قياسي نسبي مؤوي اقل من ٣٪^(٩٩).

كما تم استخدام البولاروغرافيا (Polarography) لتقدير كل من ايوني الحديد (II) والحديد (III) بعد تكوينهما معقدات مع EDTA كلاً على انفراد او بتواجدهما سوية في مزيج ما وعند (pH = ٤.٠) وبمدى تركيزي يقع ما بين (٠ - ١.٠) ملي مولار\ حالة تأكسد^(١٠٠). وتم تقدير ايون الحديد (III) في احد خاماته باستخدام الطريقة الكولومترية (Coulometry) وذلك بعد السيطرة على جميع المتداخلات المتضمنه اثناء التقدير، وقد وجد بان هذه الطريقة دقيقة اذ بلغت قيمة الانحراف القياسي النسبي (٠.٠١٥)٪^(١٠١).

٢ - الطريقة الحركية .

ان تفاعل اكسدة المركب (MBTH) ٢-methyl-٢-benzothiazolinone hydrazone باستعمال بيروكسيد الهيدروجين يُحَفَّرَ بوجود كميات ضئيلة من ايوني (Fe^{3+} , Fe^{2+}) فقد استغل هذا التفاعل التحفيزي في دراسة حركية باستعمال طريقة ثابت معدل السرعة الابتدائي (Initial - Rate Method) لتقدير هذين الايونين عند الطول الموجي (٣٤٥) نانومتر، حيث امكن تقديرهما بمدى (١ - ١٠٠٠) نانوغرام\مليتر وان الانحراف القياسي النسبي بلغ (٦.٢, ٢.١, ١.٨) ٪ عند تقدير (٢, ١٠, ٦٠) نانوغرام\مليتر من الايونين على التوالي^(٩٦).

كما وجد (Tomiyosu)^(١٠٢) وجماعته بان وجود كميات ضئيلة من ايون الحديد (III) تعمل على تحفيز ازدواج MBTH مع DMA (N,N - dimethylaniline) حيث امكن من خلال هذا التفاعل التحفيزي تقدير ايون الحديد (III) عند الطول الموجي (٥٩٠) نانومتر وبمدى تركيز (١٠٠٠ - ١) نانوغرام\مليتر. كما استطاع (Tomiyosu)^(١٠٣) وجماعته من تقدير ايون الحديد (III) بدراسة حركية بعد تحفيزه لتفاعل اكسدة المركب البنفسجي (MBTH - DMA) عند الطول الموجي (٥٩٠) نانومتر.

٣ - طريقة الحقن الجرياني .

قام (Kuroda)^(١٠٥) وجماعته بتقدير ايون الحديد (III) والحديد الكلي بهذه الطريقة بمنظومتين باستعمال كاشف التايرون Tiron ككاشف مطور للون (Colour developing reagent)، ففي المنظومة الاولى يستخدم مكشاف واحد وخليتي حقن يتم

الحصول فيها على قمتين تعود احدهما للحديد (III) والاخرى للحديد الكلي وفيها يتم تحليل (٦٠) نموذج بالساعة الواحدة والانحراف القياسي النسبي المئوي للحديد (III) بلغت قيمته (٠.٣٥%)، اما في المنظومة الثانية فيستخدم مكشافين ويتم فيها تحليل (٣٠) نموذج خلال الساعة الواحدة. وتم تقدير ايوني (Ti^{4+} , Fe^{3+}) بعد تفاعلها مع كاشف التايرون عند الطول الموجي (٤٣٠) نانومتر، اذ تم حقن النموذج عن طريق فتحتي دخول، ويمكن بهذه الطريقة تحليل (٣٠) نموذجاً خلال ساعة واحدة وان قيمة الانحراف القياسي النسبي المئوي لتقدير ايون الحديد (III) تساوي ١% (١٠٦).

٤- طريقة التفلور.

لقد وجد (Skogerboe , Askeland) (١٠٧) بان بكتريا السودوموناس (Pseudomonas) يمكن ان تعطي طيفاً تفلورياً عند الاطوال الموجية (٣٨٠ , ٣٩٨ , ٤٠٠) نانومتر عند (pH = ٦, ٧, ٨) على التوالي، وان شدة التفلور يمكن ان تثبط باضافة كميات مايكروغرامية من ايون الحديد (III) تصل الى (٠.٣) مايكروجزء بالمليون ولذلك تمت الاستفادة من هذا التفاعل في تقدير هذا الايون. كذلك تم تقدير كميات مايكروغرامية تتراوح بين (٢٥ - ١) جزء بالمليون بالاعتماد على احماد طيف التفلور التزامني (Synchronous Fluorescence) لصبغة الرودامين B عند (pH = ٢.٥ - ٤.٠) من قبل (Kasim) وجماعته (١٠٨). كما وتم تقدير الحديد اضافة الى الخارصين والرصاص والكبريت الكلي في خامات الخارصين بطريقة تفلور الاشعة السينية ووجد بان محتوى الحديد في هذه الخامات يتراوح بين (٠.٥ - ١١) % وامتازت الطريقة بكونها سريعة وبلغت قيمة الانحراف القياسي النسبي (٠.٣٠٤) % (١٠٩).

٥- طرق الكروماتوغرافيا والاستخلاص.

تمكن (Oikamo , Saitoh) (١١٠) من تقدير ايوني (Fe^{3+} , Fe^{2+}) بتقنية كروماتوغرافيا التبادل الايوني باستخدام عمود معبأ بمبادل من نوع موجب مع استخدام حامض التارتاريك او اللبنيك (Lactic acid) كمزيج (eluent) عند (pH = ٤.٥) ومدى التركيز لتقدير ايون الحديد (III) الذي يخضع لقانون بير يقع ما بين (٠ - ٥٠) جزء بالمليون. وتم تقدير ايون الحديد (III) بعد استخلاصه على هيئة معقد مع الكاشف

1-hydroxy-2-acetonaphthone oxime بمذيب الكلورفورم عند (pH = ٥.٠) ووجد بان تكافؤية (Stoichiometry) المعقد كانت بنسبة ١:١ عند الطول الموجي (٦٢٠) نانومتر، وبمدى تركيزي يخضع لقانون بير يتراوح بين (٠.٨ - ٧.٠) جزء بالمليون (١١١). وقام (١١٢)

(Chandravanshi) وجماعته باستخلاص المعقد المتكون بين ايون الحديد (III) والكاشف (N- phenylcinnamohydroxamic – acid) الى التولوين كطور عضوي عند (pH = 1.5 – 2.0) وقد وجد بان نسبة الايون الفلزي الى الكاشف هي (٣:١) عند الطول الموجي (٤٤٠) نانومتر ، ويمكن تقدير ايون الحديد (III) بهذه الطريقة بمدى (10^{-5} – 10^{-4}) مولاري من التركيز . واستطاع (Anil , Shriped)^(١١٣) من استخلاص ايون الحديد (III) بطريقة سريعة على هيئة معقد مع الكاشف (٢- thenoyltrifluoro acetone) والذي يظهر قمة لاعظم امتصاص عند طول موجي اقل من (٤٠٠) نانومتر ، ووجد بان المعقد المتكون الاحمر اللون مستقر لعدة ساعات ومدى تراكيز ايون الحديد (III) التي تخضع لقانون بير هو (١ – ١٠) جزء بالمليون وبانحراف قياسي نسبي ($\pm 1\%$) .

٦ - الطريقة الطيفية .

قام (Tomiyasu)^(١١٤) وجماعته بتقدير كميات تراوحت بين (٥ – ٢٠٠) جزء بالمليون من الحديد (III) وذلك من خلال تحفيزه لأكسدة الكاشف Chloropromazin – hydrochloride عند الطول الموجي (٥٢٥) نانومتر . واستخدام (Khalil , El- Sayed)^(١١٥) المشتقة الاولى (First derivative) للطريقة الطيفية لتقدير ايوني (MoO_4^{2-} , Fe^{3+}) في سبائك مختلفة عند الاطوال الموجية (٤١٧ , ٤١٢) نانومتر على التوالي، اذ تم تقدير ايون الحديد (III) بمدى (٠.٩ – ١.٥) جزء بالمليون وبعده كشف (٠.٠٧) جزء بالمليون .

كما تم تقدير الحديد في صخور السليكات باستعمال الكاشف ٢, ٣-dihydroxy naphthalene ، ووجد بان قيمة معامل الامتصاص المولاري (1.1×10^4) لتر .مول^{-١} .سم^{-١} وحساسية ساندل (٠.٠٠٥) ملغرام / سم^٢ ومدى التركيز الذي يخضع لقانون بير (٠.٠٤ – ١٠) جزء بالمليون^(١١٦) . وباستخدام مشتقه الطريقة الطيفية تم تقدير كل من الحديد والروثينيوم بالاعتماد على تكوين معقدات ثلاثية مع الكاشف Phenanthroline ١٠- ١, diphenyl - ٤,٧- بوجود الفينول كلايكول عند (pH = ٤.٠ – ٦.٠) وبمدى تركيز (٢٨٠-١٦.٣) نانوغرام / مليلتر وبعده كشف (٤.٩) نانوغرام / مليلتر^(١١٧) .

كما استخدمت كواشف عضوية اخرى لتقدير ايون الحديد (III) لخصت في الجدول (١ – ٥).

٤
٣

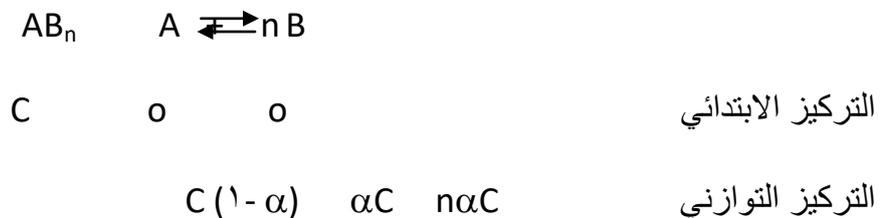
١ - ٩ حساب ثابت استقرارية المعقدات . (١٢٤)

Estimation of Stability Constants of the Complexes.

عندما تكون نسبة مكونات المعقد معروفة (نسبة L:M) ، عندها يتم تحضير محاليل تحتوي على تراكيز متساوية من المادتين A و B ويقاس امتصاص المعقد المتكون عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم ، اذ ان المعقد المتكون تحت هذه الظروف يكون بحالة تفكك جزئي ويعبر عن هذا الامتصاص بالقيمة (E_s) . كذلك يتم تحضير محاليل تحتوي على الكمية نفسها من A (المادة المراد تقديرها) ولكن بوجود زيادة من المادة B ، ويقاس امتصاص المعقد ، عند نفس الطول الموجي للامتصاص الاعظم ، المتكون الذي يكون في حالة غير متفككة ويعبر عنه بالقيمة (E_m) وباستخدام المعادلة الاتية يمكن الحصول على درجة التفكك (α) :

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

ويمكن كتابة معادلة التفكك على النحو التالي :



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

ويمكن كتابة ثابت عدم استقرارية المعقد كما يأتي :

$$K_{inst} = \frac{(\alpha C)(n\alpha C)^n}{C(1-\alpha)} \quad \dots(٢)$$

حيث n تمثل عدد مولات العضيدة .

وان ثابت الاستقرارية يعطى بالعلاقة :

$$K_{st} = \frac{1}{K_{inst}} \quad \dots(٣)$$

١٠-١ هدف البحث .

نظراً للاستخدامات الواسعة لكل من الفضة والزنابق والحديد في كثير من المجالات العلمية والصناعية ولكونها من الملوثات للمياه والاغذية ، لذا تم انتخابها ليتم تقدير كميات مايكروغرامية منها بطريقة تحليلية طيفية سهلة وسريعة وحساسة باستخدام احد مشتقات الثيازول وهو ٢- مئيل - ٤ - (- ٣ , ٤ ثنائي هايدروكسي فنيل) ثيازول هايدروكلورايد وذلك بتحديد الطول الموجي للامتصاص الاعظم للمعقدات المتكونة من تفاعل هذه الايونات مع الكاشف وايجاد افضل الظروف لتكوين هذه المعقدات كحجم محلول الكاشف والذالة الحامضية والفترة الزمنية ودرجة الحرارة . اضافة الى ذلك يتم تعيين التراكيز التي تطوع قانون بير لكل ايون ونسبة الفلز الى الكاشف ودراسة التداخلات المحتملة من قبل ايونات اخرى وحساب دقة وضبط الطريقة وبعض المعلمات التحليلية الاخرى ، اضافة الى اجراء تطبيق للطريقة التحليلية المتبعة .

١- Experimental .

٢- الفصل الثاني: الجزء العملي

Apparatus

الأجهزة المستخدمة

١ - مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية :

UV- Visible spectrophotometer – ١٦٠ , Shimadzu , Japan .

. استخدم لرسم اطياف كل من محلول الكاشف والايونات الفلزية الثلاث ومعداتها .

٢ - مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ، ثنائي الأشعاع :

UV – Visible spectrophotometer Sp^٨ – ١٠٠ , Pye Unicam , England .

. استخدم في عموم التجارب لقياس امتصاص المحاليل عند الأطوال الموجية المقرره.

٣ - مطياف الأشعة تحت الحمراء :

Infra red spectrophotometer , IR – ١٨٠ , Jasco , Japan .

٤ - مطياف الامتصاص الذري اللهبى :

Atomic Absorption Spectrophotometer– SP^٩ ,Pye Unicam , England

٥- جهاز قياس الدالة الحامضية :

pH meter – PW^{٩٤٢١} ,philips , England .

٦ - جهاز قياس درجة الانصهار :

Electrothermal melting point , GOWLLANDS , England .

٧-جهاز تحليل العناصر الدقيق (C.H.N) :

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

٨-جهاز قياس التوصيلية :

Conductivity meter, α lpha^{٨٠٠} , Courtcloud Ltd. In Dover, England.

٩- ميزان حساس الكتروني ، ذو اربعة مراتب عشرية :

BP^{٣٠١} S, Sartorius , Germany.

١٠- فرن تجفيف ، بمدى حراري (٣٠٠-٠) م° :

Oven BS size two , Gallenkamp , England.

١١ - حمام مائي:

Water Bath - ٩٠, Hamburg, England .

٢-٢ المواد الكيميائية المستخدمة Chemical Materials

تم استخدام المواد الاتية في ادناه والمجهزة من الشركات المبينة ازاء كل منها:

شركة MERCK

ت	المادة	الوزن الجزيئي (g / mol)	النقاوة
١-	Ammonia NH _٣	١٧.٠٣	٣٠٪
٢-	Ammonium metavanadate NH _٤ VO _٣	١١٦.٩٨	٩٩.٩٪
٣-	Ammonium molybdate (NH _٤) _٢ MoO _٤	١٩٦.٠٢	٩٩.٩٪
٤-	Arsenic oxide As _٢ O _٣	١٩٧.٨٤	٩٩.٩٪
٥-	Ascorbic acid C _٦ H _٨ O _٦	١٧٦.١٢	٩٩ ٪
٦-	Barium nitrate Ba(NO _٣) _٢	٢٦١.٣٥	٩٨٪
٧-	N, N- dimethyl formamide C _٢ H _٧ NO	٧٣.١٠	٩٩.٥٪
٨-	Diphenylthio Carbazone C _{١٢} H _{١٢} N _٤ S	٢٥٦.٣٣	≥ ٨٥.٠٪
٩-	Hydroxylamine hydrochloride NH _٢ OH.HCl	٦٩.٤٩	٩٩٪
١٠	Lanthanum chloride , anhydrous LaCl _٣	٢٤٥.٢٠	٩٨٪
-			
١١	Magnesium Sulphate Mg SO _٤	١٢٠.٣٧	٩٩٪
-			
١٢	Nitromethane CH _٣ NO _٢	٦١.٠٤	٩٩٪
-			
١٣	Potassium chloride KCl	٤٢.٥٦	٩٨٪
-			
١٤	Sodium Tungstate Na _٢ WO _٤ .٢H _٢ O	٣٢٩.٨٦	٩٩٪
-			
١٥	Stannous chloride SnCl _٢	١٨٩.٦٠	٩٩.٩٪
-			

B . D . H شركة

١-	Acetone	C_3H_6O	٥٨.٠٨	٩٩.٩%
٢-	"Amberlite "resin	IR - ١٢٠ (Na)	_____	Standard grade
٣-	Carbontetrachloride	CCl_4	١٥٣.٨٢	٩٩.٩%
٤-	Citric acid	$C(OH)(COOH)(CH_2COOH)_2.H_2O$	٢١٠.١٤	٩٩.٥%
٥-	Cobaltous chloride	$CoCl_2. ٦H_2O$	٢٣٧.٩٣	٩٧%
٦-	Dimethyl sulphoxide	C_2H_6SO	٧٨.١٣	٩٨%
٧-	١, ٤ - Dioxane	$C_4H_8O_2$	٨٨.١١	٩٩.٥%
٨-	Ferric chloride	$FeCl_3$	١٦٢.٢١	٩٦%
٩-	Ferrous Sulphate	$FeSO_4. ٧H_2O$	٢٧٨.٠١	٩٩%
١٠-	Lead nitrate	$Pb(NO_3)_2$	٣٣١.٢٠	٩٩%
١١-	Potassium chromate	K_2CrO_4	١٩٤.٢٠	٩٧%
١٢-	Potassium Fluoride	KF	٥٨.١٠	Not less than ٩٧%
١٣-	Potassium permanagnate	$KMnO_4$	١٥٨.٠٣	٩٩.٥%
١٤-	Sodium nitrite	$NaNO_2$	١٦٩.٠٠	٩٦%
١٥-	Sodium Sulphite	Na_2SO_3	١٢٦.٠٤	٩٦%
١٦-	Strontium chloride	$SrCl_2. ٦ H_2O$	٢٦٦.٦٢	٩٩%
١٧-	Thiourea	$CS (NH_2)_2$	٧٦.١٢	(٩٩-١٠١)%

Fluka شركة

١-	Aluminum nitrate nonahydrate	$Al(NO_3)_3. ٩H_2O$	٣٧٥.١٣	٩٨.٥%
٢-	Bismuth nitrate	$Bi(NO_3)_3. ٥H_2O$	٤٨٥.٠٧	٩٧%
٣-	Calcium chloride	$CaCl_2$	١١٠.٩	٩٧%
٤-	Mercurous nitrate	$Hg_2(NO_3)_2. ٢H_2O$	٥٦١.٢٢	>٩٨%
٥-	Nickel chloride	$NiCl_2. ٦H_2O$	٢٣٧.٧١	٩٨%
٦-	Phosphoric acid	H_3PO_4	٩٨	Analar
٧-	Potassium nitrate	KNO_3	١٠١.١١	٩٩.٩%
٨-	Silver nitrate	$AgNO_3$	١٦٩.٨٨	> ٩٩%
٩-	Sodium hydroxide	NaOH	٤٠	٩٧%
١٠-	Sodinm nitrate	$NaNO_3$	٨٥.٠١	٩٨%
١١-	Tartaric acid	$C_4H_4O_6$	١٥٠.٠٩	٩٩%

١٢-	Zinc nitrate	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	٢٩٧.٤٨	٩٩%
-----	--------------	--------------------------	--------	-----

شركة Riedel – DE Haeng Seelze - Hannover

١-	Cadmium chloride	$CdCl_2$	٢٧٨.٠١	Pure
٢-	Ethylene diamine tetra acetic acid	$C_{10}H_{16}O_8N_4$	٢٩٢.٢٥	٩٩.٥%

المواد المزودة من شركات اخرى :

ت	المادة	الوزن الجزيئي g /mol	النقاوة	الشركة
١-	Acetic acid , glacial	CH_3COOH	٦٠.٠٥	Analar (GCC)
٢-	Ammonium nitrate	NH_4NO_3	٨٠.٠٤	٩٩% RDH
٣-	Buffer powder (pH=٢,٧,٩)	_____	_____	Pye Unicam
٤-	Chloroform	$CHCl_3$	١١٩.٣٨	(٩٩-٩٩.٤)% FERCK
٥-	“Dowex – ١” resin chloride form	_____	Analytic -al grade	SIGMA
٦-	Mercuric nitrate	$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$	٣٤٢.٦٢	٩٩% Hopkin & williams
٧-	Oxalic acid	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	١٢٦.٠٧	٩٩.٩% FLSONS
٨-	Sodium Cyanide	$NaCN$	٤٩.٠١	(٩٥-١٠٠)% PROLABO
٩-	Titanium dioxide	TiO_2	٧٩.٩٠	٩٩.٩% Degussa p-٢S

ملحوظات :

- ١- تم تنظيف الادوات الزجاجية المستخدمة في التجارب باستخدام محلول الغسيل بعدها غسلت بالماء العادي والماء المقطر ثلاث مرات على الاقل واخيراً تجفيفها بالمجفف.
- ٢- تم اجراء التجارب لمعقد الفضة باستخدام زجاجيات معتمة مع ظروف من الظلام تحاشياً من اختزال ايون الفضة الى فلز.
- ٣- تم معايرة جهاز الدالة الحامضية باستخدام منظمات الحموضة القياسية ضمن مدى الدالة الحامضية المدروس وعند درجة حرارة المحلول.

٢ - ٣ تحضير المحاليل القياسية (Preparation of Standard Solutions) أ- محلول

ايون الفضة (I) القياسي الخزين (١ ملغرام Ag \ ١ مليلتر)

Standard Stock Solution of Silver (١ mg Ag/ml)

حُضِرَ باذابة (٠.١٥٧٥) غرام من نترات الفضة في الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى (١٠٠) مليلتر.

ومن هذا المحلول القياسي تم تحضير المحاليل القياسية الاخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر.

ب- محلول ايون الزئبق(II) القياسي الخزين (١ ملغرام Hg \ ١ مليلتر)

Standard Stock Solution of Mercury (١ mg Hg/ml).

حُضِرَ باذابة (٠.٤٢٧١) غرام من نترات الزئبق في الماء المقطر باضافة (٢) مليلتر من حامض النتريك المركز واكمل الحجم بالماء المقطر الى (٢٥٠) مليلتر.

ومن هذا المحلول حضرت المحاليل القياسية الاخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر.

ج- محلول ايون الحديد (III) القياسي الخزين (١ ملغرام Fe \ ١ مليلتر)

Standard Stock Solution of Iron (١ mg Fe/ml).

حُضِرَ باذابة (٠.٧٢٦٢) غرام من كلوريد الحديد في الماء المقطر باضافة (١) مليلتر من حامض النتريك المركز واكمل الحجم الى (٢٥٠) مليلتر بالماء المقطر. ومن هذا المحلول القياسي الخزين حضرت المحاليل القياسية الاخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر.

ح- تحضير محاليل الكاشف ٢-مثيل-٤-(٣,٤-ثنائي هايدروكسي فنيل) ثيازول هايدروكلورايد .

١- محلول الكاشف رقم (١) بتركيز (٣.٢ × ١٠^{-٤}) مولاري: اذيب (٠.٠١٦٥) غرام منه في الماء المقطر واكمل الحجم الى (٢٥٠) مليلتر.

٢- محلول الكاشف رقم (٢) بتركيز (٦.٤ × ١٠^{-٤}) مولاري : اذيب (٠.٠٣٣٠) غرام منه في الماء المقطر مع قليل من التسخين واكمل الحجم الى (٢٥٠) مليلتر.

خ- تحضير الاحماض العضوية .

- ١- محلول حامض التارتاريك بتركيز (٠.٥) مولاري : اذيب (٧.٥٠٤٥) غرام منه بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠)مليتر . ومنه حُضِر محلول بتركيز (٠.١) مولاري.
- ٢- محلول حامض الاوكزاليك بتركيز (٠.٢) مولاري : اذيب (٢.٥٢١٤) غرام منه بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليتر.
- ٣- محلول حامض الاسكوريك بتركيز (٤٪) وح: اذيب (٤.٠٠٠٠) غرام منه بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليتر.
- د- محلول فلوريد البوتاسيوم بتركيز (٠.٢٥) مولاري : اذيب (١.٤٥٢٥) غرام منه بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليتر.
- ذ- محلول الاثيلين ثنائي امين رباعي حامض الخليك بتركيز (٠.٥) مولاري : اذيب (١٤.٦١٢٥) غرام منه باضافة محلول من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (١) مولاري واكمل الحجم بالماء المقطر الى (١٠٠) مليتر.
- ر- محلول يوديد البوتاسيوم بتركيز (٠.٥) مولاري: اذيب (٨.٣٠٢٠) غرام منه بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليتر ، ومنه حُضِر محلول بتركيز (٧.٥ × ١٠^{-٤}) مولاري .
- ز- تحضير محاليل الايونات الفلزية.
اولاً: تحضير محاليل قياسية بتركيز (١٠٠٠) جزء بالمليون من ايون كل فلز .
- ١- ايون الالمنيوم (III) : اذيب (١.٣٩٠٤) غرام من نترات الالمنيوم باضافة (١) مليتر من حامض النتريك بتركيز (٦) مولاري واكمل الحجم بالماء المقطر الى (١٠٠) مليتر.
- ٢- ايون الباريوم (II) : اذيب (٠.١٩٠٣) غرام من نترات الباريوم بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليتر .
- ٣- ايون البزموت (III) . اذيب (٠.٢٣٢٢) غرام من نترات البزموت باضافة (٠.١) مليتر من حامض النتريك المركز واكمل الحجم بالماء المقطر الى (١٠٠) مليتر.
- ٤- ايون البوتاسيوم: اذيب (٠.٢٥٨٧) غرام من نترات البوتاسيوم بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليتر.
- ٥- ايون التنكستات (WO_4^{2-}) : اذيب (٠.١٧٩٨) غرام من تنكستات الصوديوم بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليتر.

٦- ايون التيتانيوم (IV) :اذيب (٠.١٤٨١) غرام من ثنائي اوكسيد التيتانيوم واطافة (١) مليونر من حامض النتريك المركز واكمل الحجم بالماء المقطر الى (١٠٠) مليونر.

٧- ايون الحديد (II): اذيب (٠.٤٩٧٩) غرام من كبريتات الحديدوز واطافة (٠.٥) مليونر من حامض الكبريتيك المركز واكمل الحجم الى (١٠٠) مليونر.

٨- ايون الخارصين (II) : اذيب (٠.٤٥٥١) غرام من نترات الخارصين بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليونر.

٩- ايون الرصاص (II) : اذيب (٠.١٥٩٩) غرام من نترات الرصاص بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليونر.

١٠-ايون الزئبق(I) : اذيب (٠.٢٧٩٨) غرام من نترات الزئبقوز واطافة (٠.٤) مليونر من حامض النتريك المركز واكمل الحجم بالماء المقطر الى (١٠٠) مليونر.

١١- ايون الزرنيخ (III) : اذيب (٠.٢٦٤١) غرام من اوكسيده باضافة (٠.٢) مولاري من هيدروكسيد الصوديوم ثم حمض المحلول باضافة (٢) مليونر من حامض الهيدروكلوريك بتركيز (٦) مولاري واكمل الحجم بالماء المقطر الى (١٠٠) مليونر.

١٢- ايون السترونشيوم (II) : اذيب (٠.٣٠٤٣) غرام من كلوريد السترونشيوم بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليونر.

١٣- ايون الصوديوم : اذيب (٠.٣٦٩٨) غرام من نترات الصوديوم بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليونر.

١٤- ايون القصدير (II) : اذيب (٠.١٥٩٨) غرام من كلوريد القصديروز بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليونر.

١٥- ايون الفنادات (VO_3^-): اذيب (٠.٢٢٩٧) غرام من ميتافنادات الامونيوم باضافة (٠.٢) مولاري من هيدروكسيد الصوديوم ثم حمض المحلول بحامض الكبريتيك (٦) مولاري واكمل الحجم بالماء المقطر الى (١٠٠) مليونر.

١٦- ايون الكاديوم (II): اذيب (٠.٢٤٧٤) غرام من كلوريد الكاديوم بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليونر.

١٧-ايون الكالسيوم (II) : اذيب(٠.٢٧٦٧) غرام من كلوريد الكالسيوم بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليونر.

- ١٨- ايون الكروم(VI) : اذيب (٠.٣٧٣٥) غرام من كرومات البوتاسيوم بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليلتر.
- ١٩- ايون الكوبلت (II) : اذيب (٠.٤٠٣٤) غرام من نترات الكوبلت واطافة (٠.٢) مليلتر من حامض النتريك المركز واكمل الحجم بالماء المقطر الى (١٠٠) مليلتر.
- ٢٠-ايون اللانثانيوم (III) : اذيب (٠.١٧٦٦) غرام من كلوريد اللانثانيوم باضافة (٠.٣) مليلتر من حامض الهيدروكلوريك بتركيز (٦) مولاري واكمل الحجم بالماء المقطر الى (١٠٠) مليلتر.
- ٢١- ايون المغنيسيوم(II) : اذيب (٠.٤٩٥٢) غرام من كبريتات المغنيسيوم بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليلتر.
- ٢٢- ايون المنغنات (MnO_4^{2-}) : اذيب (٠.٢٨٧٧) غرام من برمنغنات البوتاسيوم بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليلتر.
- ٢٣- ايون الموليبيدات (MoO_4^{2-}) : اذيب (٠.٢٠٤٤) غرام من موليبيدات الامونيوم بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليلتر.
- ٢٤- ايون النحاس (II) : اذيب (٠.٣٩٢٩) غرام من كبريتات النحاسيك واطافة (٠.٢) مليلتر من (٦) مولاري لحامض الكبريتيك واكمل الحجم بالماء المقطر الى (١٠٠) مليلتر.
- ٢٥- ايون النيكل (II) : اذيب (٠.٤٠٤٩) غرام من كلوريد النيكل بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليلتر.
- ٢٦- ايون الامونيوم : اذيب (٠.٤٤٣٨) غرام من نترات الامونيوم بالماء المقطر واكمل الحجم الى (١٠٠) مليلتر.

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

نقل (٥) مليلتر من كل محلول قياسي محضر في (اولاً) بوساطة الماصة الى قناتي حجمية سعة (٥٠) مليلتر واكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة .

س - تحضير المحاليل الدائرة . Preparation of Buffer Solutions

١- محلول ذو $pH = ٢.٠$: حُضِر باذابة (٩.٥٢٦٠) غرام من فوسفات البوتاسيوم الهيدروجينية (KH_2PO_4) في (١) لتر من الماء المقطر واطافة (٦.٩) مليلتر من حامض الفسفوريك المركز قبل اكمال الحجم ، ليكون تركيز الملح (٠.٠٧) مولاري وتركيز الحامض (٠.١) مولاري .

٢- محلول ذو $pH = 9.0$: حُضِرَ بإذابة (٩.٦٣٣٩) غرام من كلوريد الامونيوم في (١) لتر من الماء المقطر وازدافة (٦.٦) مليلتر من محلول الامونيا المركزة قبل اكمال الحجم ، ليكون تركيز الملح (٠.١٨) مولاري وتركيز القاعدة (٠.١) مولاري.

٤-٢ اعادة تنقية الكاشف (٢Me) .

تم اعادة تنقية الكاشف (٢Me) باستخدام مزيج من الماء المقطر والكحول الايثيلي بنسبة (١:١) ح ا ح ، ثم جفف لمدة اربع ساعات عند (١١٠) م° بعدها تم تشخيصه بتقنية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية وتقنية الاشعة تحت الحمراء وكذلك قياس درجة الأنصهار.

٥-٢ الاختبارات الاولية لتفاعل الكاشف(٢Me) مع عدد من الايونات المختلفة .

اخذت مجموعة من انابيب اختبار ووضع في كل منها (١) مليلتر من محاليل الايونات المختلفة بتركيز (١٠٠) جزء بالمليون ، ثم اضيف اليها محلول الكاشف رقم (١) (يقابل تركيز ٦٦ جزء بالمليون) قطرة فقطرة مع الرج الى ان اصبح حجم الكاشف (٣) مليلتر مع ملاحظة ظهور لون جديد او تَكون راسب اثناء الاضافة، وبعدها سخن المزيج الى درجة (٧٠) م° في حمام مائي لمدة عشر دقائق .

بعد ذلك قسم المزيج الى قسمين ، واضيف لاحدهما محلول امونيا (٣) مولاري ، بينما اضيف الى الاخر محلول (٣) مولاري حامض البركلوريك (وذلك لمعرفة تأثير الدالة الحامضية على التفاعل) وتسجيل النتائج المستحصلة.

٦-٢ دراسة طيفية للكاشف (٢Me) مع ايونات الفضة (I)، الزئبق (II) والحديد (III) .

اخذت ثلاث قناني حجمية سعة (١٠) مليلتر ، ووضع في كل منها (١) مليلتر من محلول (١٠٠) جزء بالمليون للايونات الثلاث ، واضيف لها (٣) مليلتر من محلول الكاشف رقم (١) واكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة . وبعدها تم اجراء مسح طيفي لهذه المحاليل في المنطقة (٢٠٠-٨٠٠) نانومتر مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها في خلية المرجع. كذلك تم اجراء مسح طيفي ضمن المدى نفسه من الاطوال الموجية لمحاليل الايونات والكاشف كلاً على انفراد مقابل محاليل المرجع لكل منها [الاشكال (٢-٣)،(٩-٣)،(١٤-٣) من الفصل الثالث].

٧-٢ تحديد الظروف الفضلى .

لقد تبين من الفقرة السابقة ان قمم الامتصاص الاعظم (λ_{max}) هي (٣٢٧، ٣٢٣، ٣٤١) نانومتر الى كل من معقد الفضة والزئبق والحديد على التوالي، وبعدها استكملت التجارب الاتية لتحديد الظروف الفضلى لكل معقد وكما يلي :-

٢-٧-١ حجم الكاشف المضاف :

أ- اخذت مجموعة من قناني حجمية سعة (١٠) مليلتر و اضيف الى كل منها (١) مليلتر من (٤٠) جزء بالمليون من محلول أيون الفضة (I) ثم اضيف اليها على التوالي حجوم مختلفة من محلول الكاشف رقم (١) تراوحت من (٠.٥ الى ٤.٠) مليلتر ثم اكمل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر وسجل الامتصاص عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (٣٢٧) نانومتر لكل محلول مقابل محلول الكاشف كمرجع ولكل المحاليل المقاسة .

ب- اعيدت طريقة العمل نفسها المتبعة في الخطوة (أ) اعلاه وذلك لتحديد حجم الكاشف اللازم لاتمام التفاعل مع ايون الزئبق (II) وايون الحديد (III) عند $\lambda \max$ لكل معقد.

٢-٧-٢ تأثير الدالة الحامضية . Effect of pH

أ- دراسة تأثير الدالة الحامضية على معقد الفضة :

اخذت مجموعتان من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع في كل منها (١) مليلتر من تركيز (٤٠) جزء بالمليون من محلول ايون الفضة (I) ثم اضيف الى كل منها الحجم الافضل من الكاشف .

بعدها اضيف الى المجموعة الاولى حجوم مختلفة من المحلول الدارئ (pH = ٢.٠) وفي المجموعة الاخرى اضيف حجوم مختلفة من المحلول الدارئ (pH = ٩.٠) وبهذا تم الحصول على مدى من الدالة الحامضية يتراوح ما بين (٢-٩) تقريباً ، و اكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة بعدها قيست الامتصاصية عند $\lambda \max$ للمعقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها لكل محلول في خلية المرجع .

ب - دراسة تأثير الدالة الحامضية على معقدي الزئبق والحديد :

التجربة (أ) في اعلاه اعيدت مع معقد الزئبق ومعقد الحديد باستخدام تركيز مقداره (٥٠) جزءاً بالمليون من محلولي كل من ايون الزئبق (II) وايون الحديد (III) وسجل الامتصاص عند $\lambda \max$ لكل معقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع .

٢-٧-٣ استقرارية المعقدات المتكونة مع الزمن :

اخذت ثلاث مجاميع من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع في المجموعة الاولى (١) مليلتر من تركيز (٣٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الفضة (I) وفي الثانية (١) مليلتر من تركيز (٣٥) جزءاً بالمليون من محلول ايون الزئبق (II) وفي الثالثة (١) مليلتر من تركيز (٤٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الحديد (III) .

ثم اضيفت اليها الحجوم الفضلى من الكاشف واكمل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر ثم قيست الامتصاصية لهذه المحاليل عند λ_{max} لكل معقد مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها كمرجع وبفترات زمنية تراوحت من خمس دقائق الى ٢٤ ساعة .

٢ - ٧ - ٤ تأثير درجة الحرارة :

اخذت ثلاث مجاميع من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ، ووضع في المجموعة الاولى منها (١) مليلتر من تركيز (٢٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الفضة (I) وفي الثانية (١) مليلتر من تركيز (٤٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الزئبق (II) وفي الثالثة (١) مليلتر من تركيز (٢٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الحديد (III) ثم اضيف اليها الكميات الفضلى من محلول الكاشف ومن ثم اكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة .

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

٢-٨-٢ بناء منحنيات المعايرة .

Construction of Calibration Curves

١-٨-

٢-٨-٢ منحنى معايرة معقد الفضة :

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر واطيف اليها (١) مليلتر من تراكيز مختلفة تراوحت ما بين (٠.١-٨٠) جزء بالمليون من محلول ايون الفضة (I) ثم اضيف اليها الحجم الافضل من محلول الكاشف رقم (١) مع اتباع الظروف الفضلى الاخرى المثبتة ، ثم اكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وقيس الامتصاص عند λ_{max} للمعقد .

٢-٨-٢ منحنى معايرة معقد الزئبق :

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر واطيف اليها (١) من تراكيز مختلفة تراوحت ما بين (٠.١-٨٠) جزء بالمليون من محلول ايون الزئبق (II) واطيف اليها الحجم الافضل من محلول الكاشف رقم (١) مع اتباع الظروف الفضلى الاخرى وقيس الامتصاص عند λ_{max} للمعقد .

٢-٨-٣ منحنى معايرة معقد الحديد :

اخذت ايضاً مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر واطيف اليها (١) مليلتر من تراكيز مختلفة من محلول ايون الحديد (III) تراوحت ما بين (٠.١-٨٠) جزء بالمليون

ثم اضيف اليها الحجم الافضل من محلول الكاشف رقم (١) مع اتباع الظروف الفضلى الاخرى وقيس الامتصاص عند λ_{max} للمعقد .

٢-٩ دراسة طبيعة المعقدات الذائبة .

خلال هذه الدراسة تم ايجاد نسبة الايون الفلزي الى العضيدة للمعقدات المتكونة في المحلول وباستخدام طريقتي التغيرات المستمرة والنسبة المولية .

٢-٩-١ طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) (١٢٣)

Continuous Variations (Job's) Method .

اخذت ثلاث مجاميع من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضعت حجوم مختلفة تراوحت ما بين (٠.٥ الى ٤.٥) مليلتر من تركيز (٣.٢ × ١٠^{-٤}) مولاري من محلول ايون الفضة (I) في المجموعة الاولى ومحلل ايون الزئبق (II) وبالتركيز نفسه في المجموعة الثانية ومن محلول ايون الحديد (III) وبالتركيز نفسه في المجموعة الثالثة . ثم اضيف اليها حجوم تراوحت ما بين (٠.٥ الى ٤.٥) مليلتر من الكاشف رقم (١) بحيث يصبح في القناني جميعها حجماً متساوياً مع الاختلاف بنسب الاضافات مع اتباع الظروف الفضلى لكل معقد ، ثم اكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وسجل الامتصاص عند λ_{max} لكل معقد مقابل محاليل الكاشف المحضرة بالطريقة نفسها كمحلول مرجع .

٢-٩-٢ طريقة النسبة المولية (١٢٤) .

Mole Ratio Method

اخذت ثلاث مجاميع من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع في كل مجموعة (٢.٥) مليلتر من تركيز (٣.٢ × ١٠^{-٤}) مولاري من محاليل ايونات الفضة (I) والزنبيق (II) والحديد (III) على التوالي .

ثم اضيفت اليها حجوم مختلفة من الكاشف ذي التركيز (٣.٢ × ١٠^{-٤}) مولاري تراوحت ما بين (١.٠ الى ٧.٠) مليلتر ثم اتبعت الظروف الفضلى المثبة لكل معقد واكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وقيس الامتصاص لكل مجموعة عند λ_{max} لكل معقد .

٢-١٠ تجارب عملية لحساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقدات المتكونة .

أ - معقد الفضة :

اخذت قنينة حجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١.٥) مليلتر من تركيز (٣.٢ × ١٠^{-٤}) مولاري من محلول ايون الفضة (I) واضيف (١.٥) مليلتر من محلول الكاشف رقم (١) ثم اتبعت الظروف الفضلى الاخرى وقيس الامتصاص عند λ_{max} للمعقد مقابل التركيز نفسه

من الكاشف المحضر بالطريقة نفسها في خلية المرجع ، وعندها نحصل على قيمة الامتصاص للمعقد وهو في حالة تفكك جزئي E_s .

ثم اعيدت التجربة نفسها اعلاه ولكن بتغيير حجم الكاشف اذ اخذ (٣) مليلتر منه بدلاً من (١.٥) مليلتر وقيس الامتصاص عند λ_{max} المعقد للحصول على قيمة الامتصاص للمعقد وهو بحالة غير متفككة E_m .

بعدها يتم حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقد (باستخدام المعادلات ١ ، ٢ ، ٣ من الفصل الاول) .

ب - معقدي الزئبق والحديد :

اتبع تماماً كما جرى مع الفضة لغرض الحصول على قيمتي E_s , E_m وحساب كل من درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقد المذكورين .

١١-٢ تعيين شحنة المعقد (١٢٥) .

تم تعيين شحنة المعقد بطريقة كروماتوغرافيا التبادل الايوني باستخدام مبادل سالب نوع (١-Dowex) واخر موجب نوع (Na) IR- ١٢٠ Amberlite resin اذ تم اجراء عملية الانتفاخ للمبادل بوضعه في الماء المقطر لمدة (٢٤) ساعة مع اتباع بقية العوامل الاخرى لتحضير المبادل . ثم اخذت ساحتان مدرجتان سعة (٢٥) مليلتر ، ووضع في اسفل السحاحة صوف زجاجي ، بعدها تملأ السحاحة بالمبادل مع الاخذ بنظر الاعتبار عدم ترك مسافات بين حبيبات المبادل وان يغطي السطح العلوي للمبادل بالماء المقطر بمسافة (٢) سم . بعدها اخذت قنينتان حجميتان سعة (٢٥) مليلتر ووضع في كل منهما (٢.٥) مليلتر من محلول ايون الفضة بتركيز (٨٠) جزء بالمليون ثم اضيف لهما (٢.٥) مليلتر من محلول الكاشف رقم (١) ، وبعدها اكمل الحجم بالماء المقطر اللايوني لغاية العلامة ، ثم سكبت احدهما في السحاحة التي تحتوي مبادلاً سالباً والاخرى في السحاحة التي تحتوي مبادلاً موجباً وعلى اربع دفعات في كل دفعة (٥) مليلتر والاخيرة (١٠) مليلتر ، ثم قيس الامتصاص عند λ_{max} للمعقد الفضة .

ب - معقدي الزئبق والحديد .

اعيدت طريقة العمل نفسها في اعلاه لكل من معقدي الزئبق والحديد ولكن باضافة (٥) مليلتر من محلول الكاشف رقم (١) وتقاس الامتصاصية عند λ_{max} للمعقد على التوالي .

Precision

١٢-٢ الدقة .

عينت دقة الطريقة التحليلية بايجاد الانحراف القياسي (S.D) والانحراف القياسي النسبي المئوي (R.S.D) (%) لسبعة محاليل بالتركيز نفسه من كل ايون فلزي مع تثبيت الظروف الفضلى الخاصة

بكل ايون، بعدها تم قياس الامتصاص عند λ_{max} لكل معقد مقابل محلول المرجح المحضر تحت الظروف نفسها .

Accuracy

٢-١٣ الضبط .

عين ضبط الطريقة المتبعة لتقدير هذه الايونات الفلزية مع الكاشف (٢ Me) بتطبيق الظروف الفضلى لمنحنيات المعايرة التي حصلنا عليها من التجارب السابقة فقد تم حساب الخطأ النسبي المئوي ($E_{rel} \%$) من العلاقة :

$$E_{rel} \% = \frac{d}{\mu} \times 100 \quad \dots(٤)$$

حيث d هي الفرق بين القيمة التحليلية و الحقيقية .
 μ هي القيمة الحقيقية .

وكذلك تم حساب النسبة المئوية للاستيعادية ($R_e \%$) من العلاقة :

$$R_e \% = 100 \pm E_{rel} \% \quad \dots(٥)$$

Masking

١٤-٢ الحجب .

اشتملت هذه الدراسة على محورين :

أ- تقدير كل ايون من الايونات الفلزية الثلاث بوجود الايون الاخر ، وتقدير ذلك الايون بوجود الايونين الاخرين سوية .

ب- تقدير كل ايون فلزي من الايونات الثلاث بوجود ايون من بعض الايونات التي تعطي كشافاً موجباً مع الكاشف (٢ Me) (والمبينة في الجدول (٣-١)) واختير لهذا الغرض ايونات (WO_4^{2-} , Mo) (VO_3^- , O_4^{2-}) .

١٤-٢-١ تقدير ايون الفضة (I) بوجود ايون الزئبق (II).

أ- اخذت قنينة حجمية سعة (١٠) مليلتر ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (٤٠) جزء بالمليون من محلول ايون الفضة (I) واذيف اليها (١) مليلتر من محلول الكاشف رقم (١) واتبعت الظروف الفضلى لتكوين المعقد واكمل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (٣٢٧) نانومتر مقابل محلول الكاشف في خلية المرجع.

بعد ذلك اخذت قنينة حجمية سعة (١٠) ووضع فيها (١) مليلتر من تركيز (٤٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الفضة (I) واذيف اليها (١) مليلتر من محلول ايون الزئبق (II) بتركيز (٥٠) جزءاً بالمليون ورفعت قيمة الدالة الحامضية باستخدام المحلول الدارئ (pH = ٩.٠) الى pH تقريباً ٧.٠ ثم

اضيف (١) مليلتر من محلول الكاشف رقم (١) واتبعت الظروف الفضلى لتتكون معقد الفضة واكمل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند (٣٢٧) نانومتر مقابل محلول المرجع.

ب- اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر واضيف اليها (١) مليلتر من محلول ايون الفضة بتركيز (٤٠) جزءاً بالمليون تبعها اضافة (١) مليلتر من محلول ايون الزئبق (II) بتركيز (٥٠) جزءاً بالمليون ورفعت قيمة الدالة الحامضية باستخدام المحلول الدارئ (pH = ٩.٠) الى pH تقريباً ٧.٠، تبعها بعد ذلك اضافة حجوم مختلفة من افضل* عامل حجب (الى ان يتم الحصول على قيمة لامتصاص المعقد مقاربة جداً او تساوي الى امتصاص المعقد عند تفاعل الكاشف مع محلول ايون الفضة (I) فقط) واتبعت الظروف الفضلى لمعقد الفضة ثم اكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة ، وقيس الامتصاص عند (٣٢٧) نانومتر مقابل محلول المرجع.

٢-١٤-٢ تقدير ايون الفضة (I) بوجود ايون الحديد (III).

أ- اتبعت طريقة العمل نفسها المتبعة في (أ) من الفقرة (٢-١٤-١) باستخدام تركيز (٢٠) جزء بالمليون من محلول ايون الفضة (I) ، وتركيز (١٠) جزء بالمليون من محلول ايون الحديد (III) ، وبدون استخدام المحلول الدارئ (pH = ٩.٠).

ب- اتبعت طريقة العمل نفسها المتبعة في (ب) من الفقرة (٢-١٤-١) باستخدام تركيز (٢٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الفضة (I) وتركيز (١٠) جزء بالمليون من محلول ايون الحديد (III) مع استخدام افضل عامل حجب (عوامل الحجب التي استخدمت لحجب ايون الحديد (III) هي حامض الفسفوريك ، فلوريد البوتاسيوم وحامض الاوكزاليك).

٢-١٤-٣ تقدير ايون الفضة (I) بوجود ايوني الزئبق (II) والحديد (III).

أ- اتبعت طريقة العمل نفسها المتبعة في (أ) من الفقرة (٢-١٤-١) باستخدام تركيز (٣٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الفضة (I) وتركيز (٤٠) جزء بالمليون من محلول ايون الزئبق (II) وتركيز (٢٠) جزء بالمليون من محلول ايون الحديد (III).

ب- اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر واضيف اليها (١) مليلتر من محلول ايون الفضة بتركيز (٣٠) جزءاً بالمليون تبعها اضافة (١) مليلتر من محلول ايون الزئبق بتركيز (٢٠) جزءاً بالمليون و(١) مليلتر من تركيز (٤٠) جزء بالمليون من محلول ايون الحديد (III).

ورفعت قيمة الدالة الحامضية الى pH تقريباً ٦.٠ باستخدام المحلول الدارئ ثم اضيف افضل عامل حجب لايون الزئبق (II) وافضل عامل حجب لايون الحديد (III) (بافضل حجم لافضل تركيز يتم

* تم اختيار افضل عامل حجب بعد تجريب عدة عوامل حجب اذ اختيرت عوامل الحجب هذه بعد مراجعة الادبيات (١٢٦-١٢٧) ومع ما توفر منها. لقد استخدم لحجب ايون الزئبق (II) كل من KI, NaNO₂, Na₂S₂O₃.

تجريبه) واتبعت الظروف الفضلى لمعقد الفضة واكمل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند (٣٢٧) نانومتر مقابل محلول المرجع كما في (أ) من الفقرة (٢-١٤-١).

٢-١٤-٤ تقدير ايون الزئبق (II) بوجود ايون الفضة (I).

أ- اخذت قنينة حجمية سعة (١٠) مليلتر واضيف اليها (١) مليلتر من تركيز (٤٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الزئبق (II) ورفعت قيمة الدالة الحامضية الى ٧.٠ تقريباً باستخدام المحلول الدارى ثم اضيف (٢) مليلتر من محلول الكاشف رقم (١) واتبعت الظروف الفضلى الاخرى للمعقد واكمل الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وقيس الامتصاص عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (٣٢٣) نانومتر مقابل محلول الكاشف المضاف له نفس الحجم من المحلول المنظم كمحلول مرجع .

بعد ذلك اخذت قنينة حجمية سعة (١٠) مليلتر واضيف اليها (١) مليلتر من تركيز (٤٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الزئبق (II) ثم اضيف اليه (١) مليلتر من تركيز (٤٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الفضة (١) ورفعت قيمة الدالة الحامضية الى ٧.٠ تقريباً ثم اضيف (٢) مليلتر من محلول الكاشف رقم (١) واتبعت الظروف الفضلى لمعقد الزئبق واكمل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند λ_{max} لمعقد الزئبق مقابل محلول المرجع المحضر كما في اعلاه.

ب- اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليلتر واضيف اليها (١) مليلتر من تركيز (٤٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الزئبق (II) تبعها اضافة (١) مليلتر من تركيز (٤٠) جزء بالمليون من محلول ايون الفضة (I) وبعدها تم اضافة حجوم مختلفة من افضل عامل حجب (عوامل الحجب التي استخدمت لحجب ايون الفضة (I) هي ثايوسيانات البوتاسيوم وثايوسلفات البوتاسيوم) ونظمت قيمة الدالة الحامضية الى ٧.٠ تقريباً ، ومن ثم تم اضافة (٢) مليلتر من محلول الكاشف رقم (١) وقيس الامتصاص عند λ_{max} لمعقد الزئبق مقابل محلول المرجع المحضر كما في اعلاه .

٢-١٤-٥ تقدير ايون الزئبق (II) بوجود ايون الحديد (III).

أ- اتبعت طريقة العمل نفسها المتبعة في (أ) من الفقرة (٢-١٤-٤) وباستخدام تركيز (٤٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الزئبق (II) وتركيز (١٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الحديد (III).
ب- اتبعت طريقة العمل نفسها المتبعة في (ب) من الفقرة (٢-١٤-٤) باستخدام تركيز (٤٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الزئبق (II) وتركيز (١٠) جزء بالمليون من محلول ايون الحديد (III) واطافة افضل عامل حجب (تم حجب ايون الحديد (III) باستخدام حامض الفسفوريك).

٢-١٤-٦ تقدير ايون الزئبق (II) بوجود ايوني الفضة (I) والحديد (III).

أ- اتبعت طريقة العمل نفسها المتبعة في (أ) من الفقرة (٢-١٤-٤) باستخدام تركيز (٤٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الزئبق (II) وتركيز (٤٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الفضة (I) مع وجود (١) مليتير من تركيز (٢٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الحديد (III) .

ب- اتبعت خطوات العمل نفسها المتبعة في (ب) من الفقرة (٢-١٤-٤) باستخدام تركيز (٤٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الزئبق (II) وتركيز (٤٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الفضة مع وجود (١) مليتير من تركيز (٢٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الحديد (III) واطرافه افضل عامل حجب لايون الفضة (I) وافضل عامل حجب لايون الحديد (III) .

٢-١٤-٧ تقدير ايون الحديد (III) بوجود ايون الفضة (I) .

أ- اخذت قنينة حجمية سعة (١٠) مليتير واطرافه اليها (١) مليتير من تركيز (٢٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الحديد (III) ثم اضيف (٢) مليتير من محلول الكاشف رقم (١) واتبعت الظروف الفضلى لمعدد الحديد واطرافه الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وقيس الامتصاص عند λ_{max} له مقابل محلول الكاشف المحضر بالطريقة نفسها في خلية المرجع . بعد ذلك اخذت قنينة حجمية سعة (١٠) مليتير واطرافه (١) مليتير من التركيز نفسه من محلول ايون الحديد (III) في اعلاه ثم اضيف (١) مليتير من تركيز (٤٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الفضة (I) واطرافه (٢) مليتير من محلول الكاشف رقم (١) واتبعت الظروف الفضلى لمعدد الحديد واطرافه الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وقيس الامتصاص عند λ_{max} له مقابل محلول الكاشف المحضر كما في اعلاه .

ب- اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠) مليتير واطرافه (١) مليتير من التركيز نفسه من محلولي هذين الايونين كما في (أ) اعلاه ، بعدها اضيفت حجوم مختلفة من افضل عامل حجب (تم تجريب كل من الثايوريا ، الامونيا ، سيانيد الصوديوم ، ثايوسيانات البوتاسيوم ، يوديد البوتاسيوم ، كبريتيت الصوديوم ، ثايوسلفات الصوديوم ، لحجب ايون الفضة (I)) ثم اضيف (٢) مليتير من محلول الكاشف رقم (١) واتبعت الظروف الفضلى لمعدد الحديد واطرافه الحجم بالماء المقطر لحد العلامة وقيس الامتصاص عند λ_{max} له مقبل محلول المرجع.

٢-١٤-٨ تقدير ايون الحديد (III) بوجود ايون الزئبق (II).

أ- اتبعت طريقة العمل نفسها المتبعة في (أ) من الفقرة (٢-١٤-٧) باستخدام تركيز (٢٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الحديد (III) وتركيز (٤٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الزئبق (II)

ب- اتبعت خطوات عمل مماثلة للخطوات المتبعة في (ب) من الفقرة (٢-١٤-٧) باستخدام التراكيز نفسها لكلا الايونين كما في (أ) اعلاه مع اضافة افضل عامل حجب (تم تجريب حجب ايون الزئبق (II) باستخدام سيانيد الصوديوم ، ثايوسيانات البوتاسيوم ، نترات الصوديوم ، يوديد البوتاسيوم ، كبريتيت الصوديوم وثايوسلفات الصوديوم) .

٢-١٤-٩ تقدير ايون الحديد(III) بوجود ايوني الفضة(I)والزئبق (II) .

أ- اتبعت طريقة العمل نفسها المتبعة في (أ) من الفقرة (٢-١٤-٧) باستخدام تركيز (٢٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الحديد (III) وتركيز (٤٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الفضة (I) مع اضافة (١) مليلتر من تركيز (٤٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الزئبق (II) .

ب- اتبعت طريقة العمل نفسها المتبعة في (ب) من الفقرة (٢-١٤-٧) باستخدام التراكيز نفسها في (أ) اعلاه من محاليل الايونات الفلزية الثلاث ، و اضافة افضل عامل حجب لكل من ايوني الفضة (I) والزئبق (II) .

٢-١٤-١٠ تقدير ايون الفضة (I) بوجود ايونات التنكستات ، الموليبيدات والفنادات والتي تعطي كشافاً موجباً مع الكاشف (٢Me) .

اعيدت التجارب التي ذكرت في الفقرة (٢-١٤-١) مع كل من ايونات التنكستات، الموليبيدات، الفنادات، وعلى افراد، مع استعمال عوامل حجب مختلفة لكل ايون .

٢-١٤-١١ تقدير ايون الزئبق (II) بوجود ايونات التنكستات، الموليبيدات والفنادات .

اعيدت التجارب التي ذكرت في الفقرة (٢-١٤-٤) مع كل من ايونات التنكستات الموليبيدات والفنادات ، وعلى افراد ، مع استعمال عوامل حجب مختلفة لكل ايون .

٢-١٤-١٢ تقدير ايون الحديد (III) بوجود ايونات التنكستات، الموليبيدات والفنادات .

اعيدت التجارب السابقة التي ذكرت في الفقرة (٢-١٤-٧) مع كل ايونات التنكستات، الموليبيدات والفنادات، وعلى افراد، مع استعمال عوامل حجب مختلفة لكل ايون .

٢-١٥ ترسيب المعقدات المتكونة .

٢-١٥-١ ترسيب معقد الفضة :

اخذ ورق حتمي سعة (٢٥٠) مليلتر ووضع فيه (٥٠) مليلتر من تركيز (١٠٠٠) جزءاً بالمليون من محلول ايون الفضة ، و اضيف (٥٠) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢) قطرة فقطرة مع الرج

المستمر ، بعدها ترك اثناء التفاعل فترة (٢٠ - ٣٠) دقيقة لاكتمال التفاعل. ثم اضيف اليه المحلول الدائري القاعدي، وتلاها حدوث ترسيب للمعقد اذ كانت قيمة الدالة الحامضية للمحلول قبل بداية الترسيب بحدود (٥.٠) .

٢-١٥-٢ ترسيب معقد الزئبق :

اخذ ورق حجمي سعة (٢٥٠) مليلتر واطيف اليه (٥٠) مليلتر من تركيز (٢٠٠٠) جزء بالمليون من محلول ايون الزئبق (II) واطيف (١٠٠) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢) قطرة قطرة بعدها ترك المحلول فترة (٣٠) دقيقة لاكتمال التفاعل وبعدها اضيف اليه المحلول الدائري القاعدي وحدث الترسيب للمعقد حيث كانت قيمة الدالة الحامضية قبل بداية الترسيب بحدود (٦.٤) .

٣-١٥-٢ ترسيب معقد الحديد:

اخذ ورق حجمي سعة (٢٥٠) مليلتر واطيف اليه (٥٠) مليلتر من تركيز (١٠٠٠) جزء بالمليون من محلول ايون الحديد (III) واطيف (١٠٠) مليلتر من محلول الكاشف رقم (٢) قطره قطره ، بعدها يترك فترة (٢٠) دقيقة لاكتمال التفاعل، واطيف اليه المحلول الدائري القاعدي ، تلاها حدوث الترسيب للمعقد ، حيث كانت قيمة الدالة الحامضية قبل حدوث الترسيب بحدود (٦.٠) .

١٦-٢ دراسة ذوبانية الرواسب .

بعد ان تمت تنقية رواسب المعقدات باستخدام مزيج (١ : ١) ح | ح من الماء المقطر الى حامض الخليك الثلجي، تم اجراء دراسة لمعرفة ذوبانيه هذه الرواسب المحضره في بعض المذيبات القطبيه وغير القطبيه وهي الكلوروفورم ، رابع كلوريد الكربون، الايثانول، الميثانول، ١ ، ٢ - ثنائي كلوروايثان، ١ ، ٤ - ديوكسان، كلوروبنزين ، ثنائي مثيل فورمامايد ، ثنائي مثيل سلفوكسايد والنايتروميثان والماء المقطر والاسيتون وذلك بأخذ (٣) ملغرام من الراسب في بيكر سعة (٢٥) مليلتر واطافة (١٠) مليلتر من المذيب في كل مرة .

١٧-٢ قياس التوصيليه المولارية للمعقدات .

تم تحضير محلول لكل معقد صلب بتركيز (١ × ١٠^{-٣}) مولاري في مذيب ثنائي مثيل فورما امايد والنايتروميثان .

اذ اخذ بيكر سعة (١٠٠) مليلتر ووضع فيه (٠.٠١٥٧) غرام من راسب معقد الفضة وذوب باضافة (٥٠) مليلتر من ثنائي مثيل فورمامايد ، بعدها قيست توصيلية المحلول بجهاز التوصيلية . واعيدت طريقة العمل نفسها اعلاه لكل من معقد الزئبق ومعقد الحديد ، بأخذ (٠.٠٣٠٦) غرام و (٠.٠٢٥٢) غرام من رواسب معقداتهما على التوالي .وقد تم قياس توصيلية محاليل رواسب المعقدات الثلاثة في النايتروميثان باتباع طريقة العمل نفسها عند استخدام ثنائي مثيل فورما اميد .

١٨-٢ اطياف الاشعة تحت الحمراء لرواسب المعقدات .

سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء لرواسب المعقدات باستخدام جهاز الاشعة تحت الحمراء بوساطة قرص ملح يروميد البوتاسيوم كحامل للنموذج. كما تم ايضاً اجراء تحليل العناصر الدقيق (C.H.N). لرواسب المعقدات المحضرة .

١٩-٢ التطبيقات .

تم اجراء تطبيق للطريقة التحليلية المتبعة في البحث بأخذ عينة من راسب (طين) شط الحلة لتقدير ايوني الزئبق (II) والحديد (III) فيه باتباع طريقة العمل الاتية^(١٢٨) :
جففت عينة الراسب بدرجة حرارة (١٠٥) م° لمدة ٤٨ ساعة بعد ازالة الاجزاء الصلبة منها ، ومن ثم طحنت بهاون خزفي . بعدها اخذ (١) غرام من العينة الجافة في بيكر سعة (١٠٠) مليلتر واضيف اليه (٢٠) مليلتر من حامض النتريك المركز وسخن المزيج الى ان يذوب جزء كبير من الراسب ، ثم ترك البيكر ليبرد واضيف بعدها قليلاً من الماء المقطر اللايوني (Deionized water) ومن ثم رشح المحلول بوساطة ورق ترشيح نوع (١-Whitman) وبعدها اكمل المحلول الراشح الى (٥٠) مليلتر وبذلك يكون جاهزاً للتحليل .

١٩-٢-١ تقدير ايون الزئبق (II) :

اخذ (١) مليلتر من محلول الراشح المحضر في اعلاه واضيف (٠.٧) مليلتر من حامض الفسفوريك بتركيز (٠.٥) مولاري و (٠.٥) مليلتر من حامض الاوكزاليك بتركيز (٠.٢) مولاري كعامل حجب لايوني الحديد (III) والكروم (VI) على التوالي، بعدها اضيف (٢) مليلتر من محلول الكاشف رقم (١) واكمل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر ، ثم قيس الامتصاص عند الطول الموجي (٣٢٣) نانومتر مقابل محلول المرجع.

بعد ذلك تم تقدير ايون الزئبق (II) في المحلول الراشح باستخدام كاشف الدايتيازون^(١٢٩) ، وقيس الامتصاص عند الطول الموجي (٤٨٥) نانومتر مقابل محلول المرجع .

٢-١٩-٢ تقدير ايون الحديد (III):

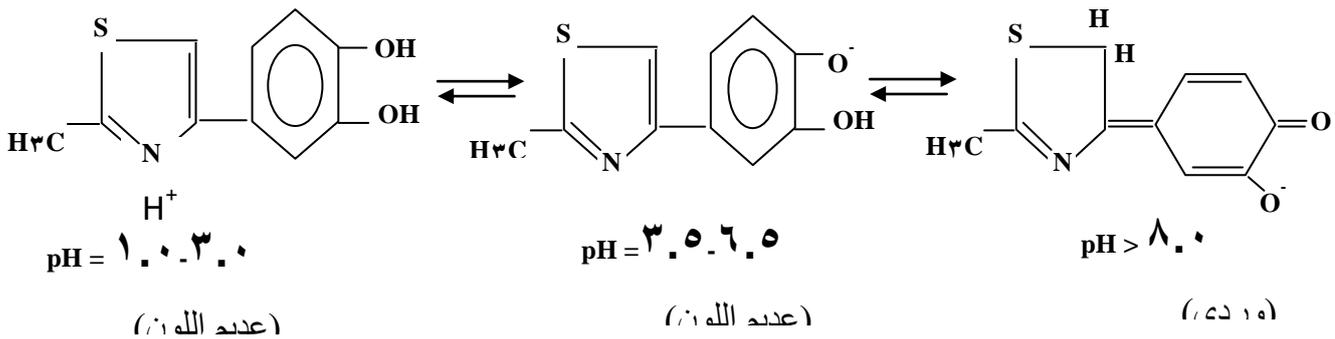
اخذ (١) مليلتر من محلول الراشح المحضر في اعلاه واطيف (٠.٣) مليلتر من ثايوسلفات الصوديوم بتركيز (٠.١) مولاري و (٠.٥) مليلتر من حامض الاوكزاليك بتركيز (٠.٢) مولاري كعامل حجب لايوني الزئبق (II) والكروم (VI) على التوالي، بعدها اضيف (٢) مليلتر من محلول الكاشف رقم (١) واكمل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر ومن ثم قيس الامتصاص عند الطول الموجي (٣٤١) نانومتر مقابل محلول المرجع .

بعد ذلك تم تقدير الحديد (III) في الراشح باستخدام طريقة الامتصاص الذري اللهبى (طريقة الاضافات القياسية) بتحضير سلسلة محاليل قياسية من ايون الحديد (III) بتركيز (١٠-٥٠) جزء بالمليون بعد تثبيت الظروف التشغيلية للجهاز الخاصة بهذا العنصر .

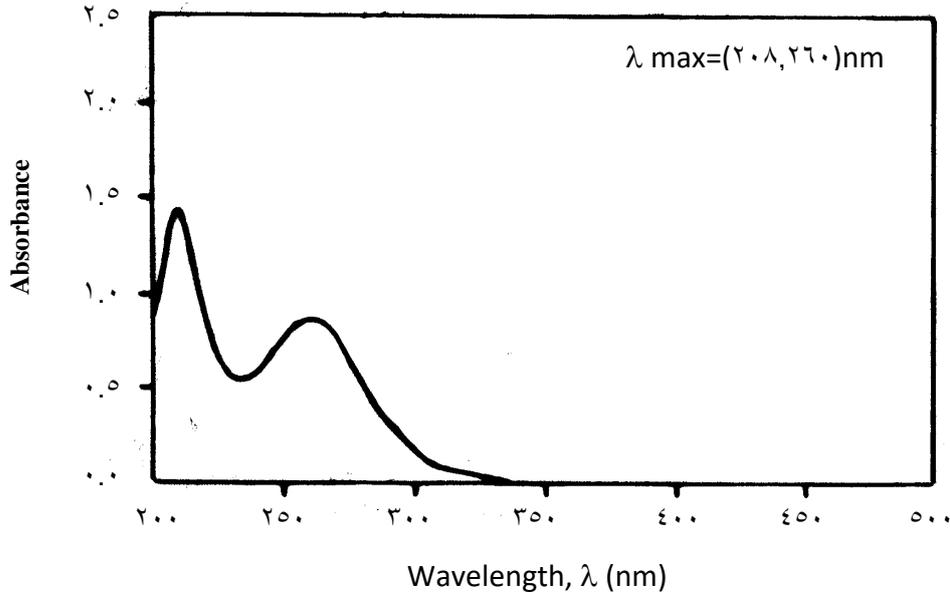
٣ - الفصل الثالث : النتائج والمناقشة

٣-١ طيف امتصاص الكاشف وتأثير الدالة الحامضية على محاليله.

اجريت دراسة طيفية للكاشف (٢Me) في المنطقة المرئية وال فوق بنفسجية من الطيف لأول مرة من قبل (Hassan) ^(١) في مذيب الماء وفي محلول (٣) مولاري حامض الخليك ، وتم اعادة دراسة هذا الكاشف بمذيب الماء فوجد ان هذا الكاشف يعطي قمتي امتصاص عند الطولين الموجيين (٢٠٨ , ٢٦٠) نانومتر [الشكل (١-٣)] . اذ لوحظ عدم تأثر هذه القمم عند تغير الدالة الحامضية للمحلول من (٧-١) ولكن عند زيادة قيمة الدالة الحامضية عن ٧ ادت الى حدوث ازاحة حمراء الى طول موجي اعلى . اذ لوحظ ان محلول الكاشف (٢Me) يكون عديم اللون في الوسطين الحامضي والمتعادل لكنه يصبح أصفرًا في المحاليل القاعدية العالية ثم يتحول مباشرة الى الوردى الغامق ويمكن ان تفسر هذه الحالة في ضوء التوازن التالي :

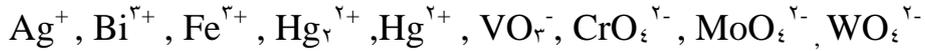


شكل (١-٣) : طيف امتصاص الكاشف (٢Me) مذاباً بالماء المقطر



٢-٣ الاختبارات الأولية لتفاعل الكاشف مع عدد من الايونات.

يبين الجدول (١-٣) نتائج الدراسة الأولية لتفاعل الكاشف مع (٢٩) ايون منتخب مع تثبيت ظروف التفاعل من تركيز ودرجة حرارة ودالة حامضية. ومن خلال هذه النتائج تعرفنا على الايونات التي يمكن ان تتفاعل مع الكاشف لاعطاء محاليل ملونة او رواسب يمكن الاستفادة منها في التحليل النوعي والكمي ، اذ ان الايونات التي تعطي كشافاً موجباً مع الكاشف هي :



اما بقية الايونات المدونة في هذا الجدول فانها لاتعطي كشافاً موجباً ضمن ظروف التجربة

المنتخبة .

الجدول (١-٣) يبين نتائج الدراسة الأولية لتفاعل الكاشف (٢Me) مع عدد من الايونات .

ت	الأيون	لون محلوله	لون المحلول بعد إضافة الكاشف	لون المحلول بعد التسخين	لون المحلول او ظهور راسب بعد تغيير الـ pH الى ١٠.٠	لون المحلول او ظهور راسب بعد تغيير الـ pH الى ١٠.٠
١	Ag ⁺	عديم اللون	كريمي	كريمي	كريمي فاتح	كريمي
٢	Al ³⁺	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون
٣	As ³⁺	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون
٤	Ba ²⁺	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون
٥	Bi ³⁺	عديم اللون	اصفر	برتقالي	اصفر غامق	اصفر فاتح
٦	Ca ²⁺	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون
٧	Cd ²⁺	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون	عديم اللون
٨	Co ²⁺	وردي فاتح	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير
٩	Cr ³⁺	برتقالي	بني	بني غامق	نوماني فاتح	برتقالي غامق
١٠	Cu ²⁺	شذري فاتح	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير
١١	Fe ²⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير
١٢	Fe ³⁺	اصفر فاتح	اصفر غامق	احمر فاتح	اصفر	راسب جكليني
١٣	Hg ₂ ²⁺	عديم اللون	اصفر فاتح جداً	اصفر	اصفر فاتح	اصفر فاتح
١٤	Hg ²⁺	عديم اللون	اصفر	اصفر غامق	اصفر فاتح	اصفر
١٥	K ⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير
١٦	La ³⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير
١٧	Mg ²⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير
١٨	Mn ²⁺	بنفسجي	بنفسجي فاتح	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير
١٩	MoO ₄ ²⁻	عديم اللون	اصفر	اصفر غامق	اصفر فاتح	اصفر
٢٠	Na ⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير
٢١	NH ₄ ⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير
٢٢	Ni ²⁺	فستقي فاتح	فستقي فاتح جداً	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير
٢٣	Pb ²⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير
٢٤	Sn ²⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير
٢٥	Sr ²⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير
٢٦	Ti ⁴⁺	ابيض	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير
٢٧	VO ₃ ⁻	نوماني فاتح	اصفر	اصفر غامق	اصفر	اصفر
٢٨	WO ₄ ²⁻	عديم اللون	اصفر فاتح	اصفر	اصفر فاتح	اصفر فاتح
٢٩	Zn ²⁺	عديم اللون	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير	لم يتغير

٣-٣ معقد الفضة .

Absorption Spectrum.

٣-٣-١ طيف الامتصاص :

يبين الشكل (٣-٢) اطياف الامتصاص لكل من معقد الفضة ومحلولي الكاشف والايون الفلزي . حيث اظهر محلول المعقد قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (٣٢٧) نانومتر عند (pH=٥.٦) وهي قمة مغايرة لقمة امتصاص محلولي الكاشف والايون الفلزي مما يدل على تكوّن المعقد .

Optimum Conditions.

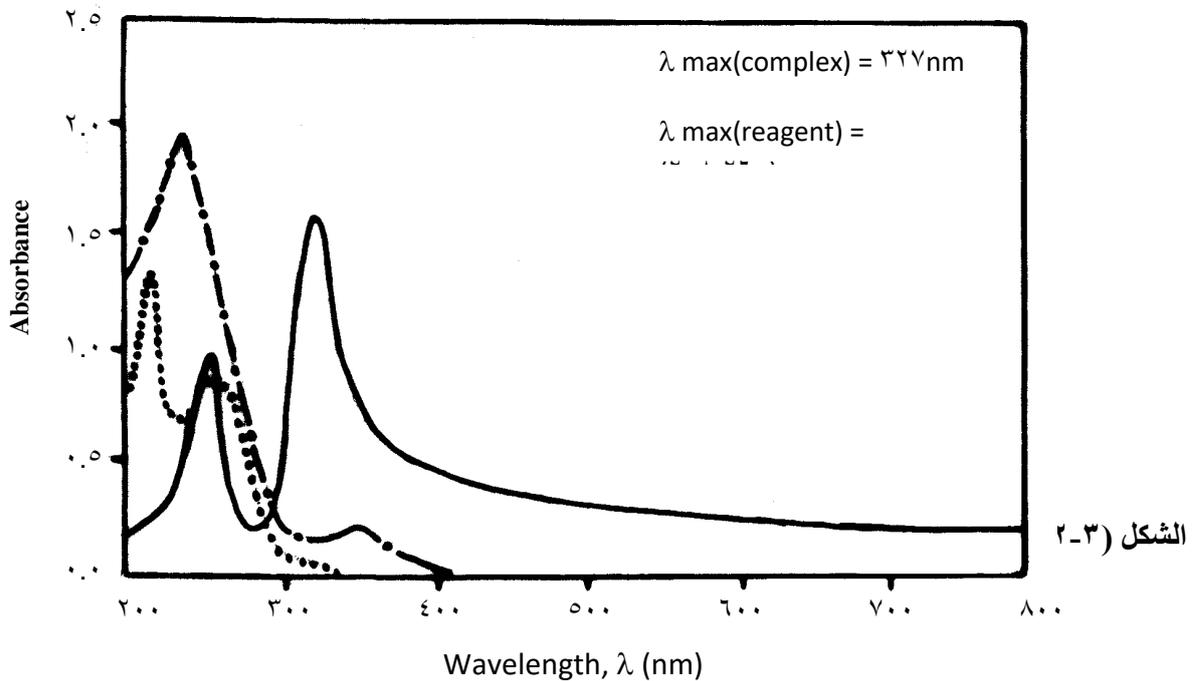
٣-٣-٢ تحديد الظروف الفضلى للمعقد :

أ- **حجم الكاشف :-** يبين الجدول (٣-٢) تغير قيم امتصاصية محلول معقد الفضة (I) مع حجوم مختلفة تراوحت ما بين (٠.٥-٤.٠) مليلتر للكاشف بتركيز (٣.٢ × ١٠^{-٤}) مولاري .

اذ يتضح ان الحجم الافضل هو (١.٥) مليلتر لاكمال التفاعل لـ (١) مليلتر من محلول ايون الفضة (I) بتركيز (٤٠) جزء بالمليون عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (٣٢٧) نانومتر.

الجدول (٢-٣) حجم الكاشف الافضل لاستكمال التفاعل .

الكاشف 3.2×10^{-4} M مليلتر	قيمة الامتصاص الى (١) مليلتر من		
	(٤٠) ppm Ag ⁺ عند ٣٢٧ nm	(٥٠) ppm Hg ²⁺ عند ٣٢٣ nm	(٥٠) ppm Fe ³⁺ عند ٣٤١ nm
٠.٥	٠.١٦٢	٠.٠٩٣	٠.٦٥٥
١.٠	٠.٢٧٠	٠.١٧٩	٠.٧١٣
١.٥	٠.٣١٨	٠.٢٥٤	٠.٨١٧
٢.٠	٠.٢٩٦	٠.٢٨٥	٠.٩٠٧
٢.٥	٠.٢٨٤	٠.٢٨٠	٠.٩٢٥
٣.٠	٠.٢٧٤	٠.٢٦٩	٠.٩١٨
٣.٥	٠.٢٤٨	٠.٢٦٠	٠.٩١٠
٤.٠	٠.٢٤٢	٠.٢٥٧	٠.٨٦٨



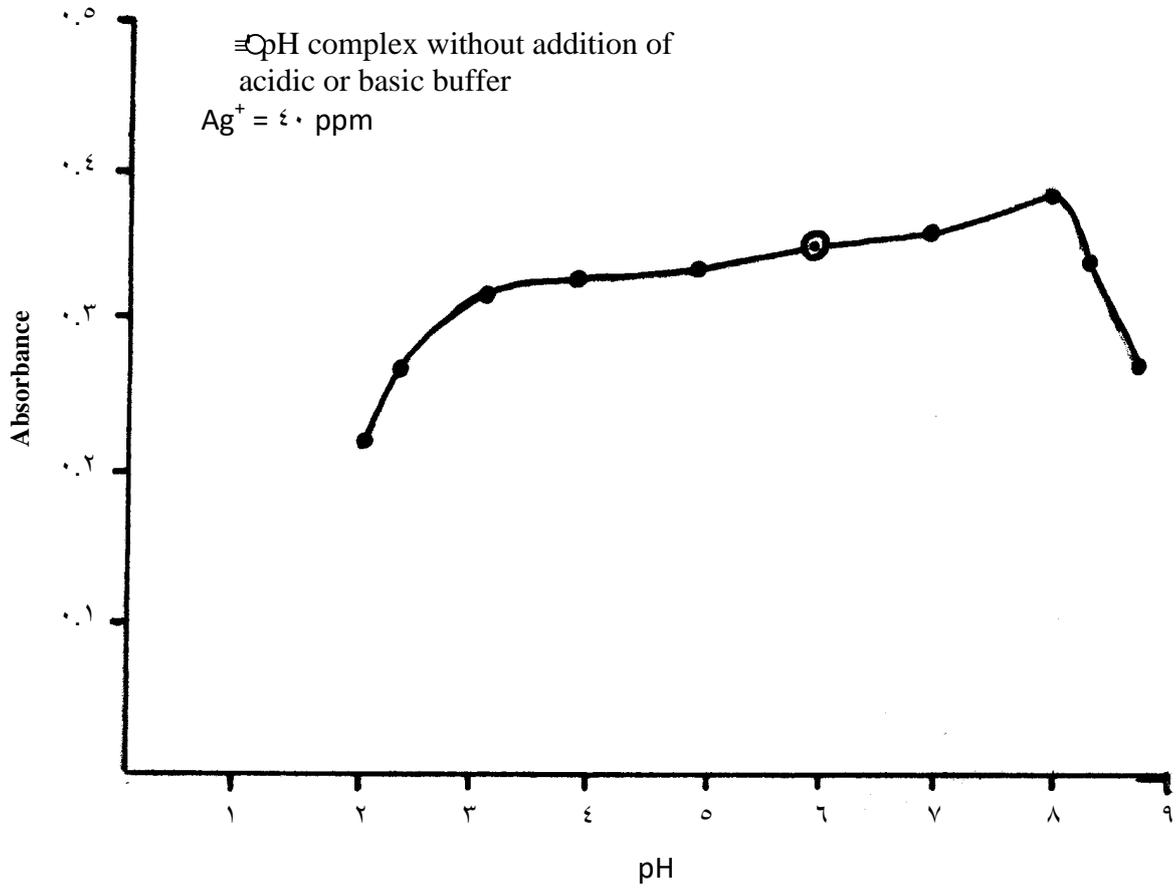
() طيف محلول معقد الفضة.
(.....) طيف محلول الكاشف (٢Me).
(-.-) طيف محلول ايون الفضة (I)

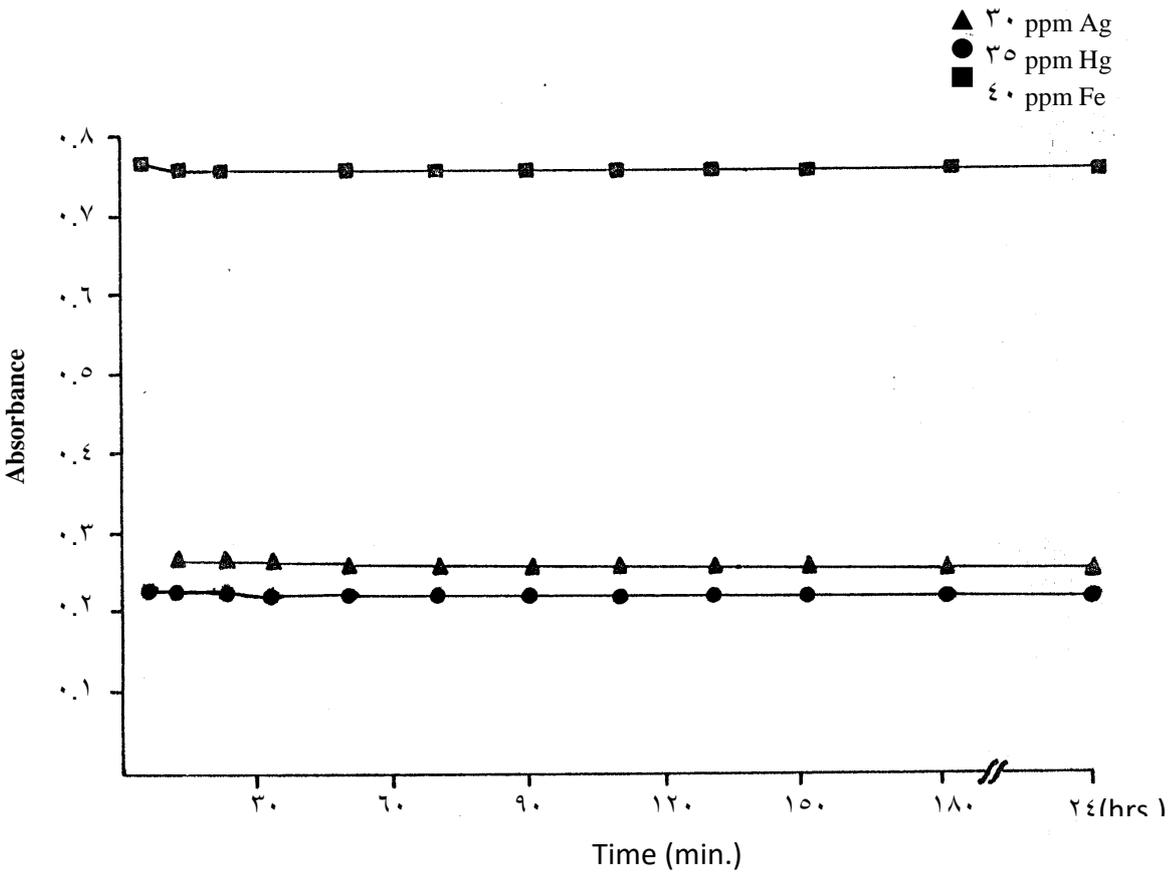
ب- تأثير الدالة الحامضية (pH) :- يبين الشكل (٣-٣) تغير امتصاصية محلول معقد الفضة (I) بتغير pH المحلول. اذ يتضح انه بالامكان تقدير ايون الفضة (I) بهذا الكاشف ضمن مدى واسع من الـ (pH) يتراوح بين (٧.٥-٣.٠) ، في حين حصل انخفاض في قيم الامتصاصية بعد (pH=٨.٠) نتيجة لظهور لون مغاير للون المعقد الاصلي والذي يمكن ان يعزى الى تحول المعقد الى صيغة اخرى .

ج- تأثير الفترة الزمنية :- يبين الشكل (٤-٣) تغير امتصاصية محلول معقد الفضة (I) بزيادة الفترة الزمنية . اذ يلاحظ من الشكل بقاء قيمة امتصاصية المعقد ثابتة تقريباً الى فترة زمنية تصل الى (٢٤) ساعة مما يدل على ان المعقد ذو ثبوتية عالية، وثبتت فترة خمس دقائق بوصفها وقتاً مفضلاً لاكمال التفاعل .

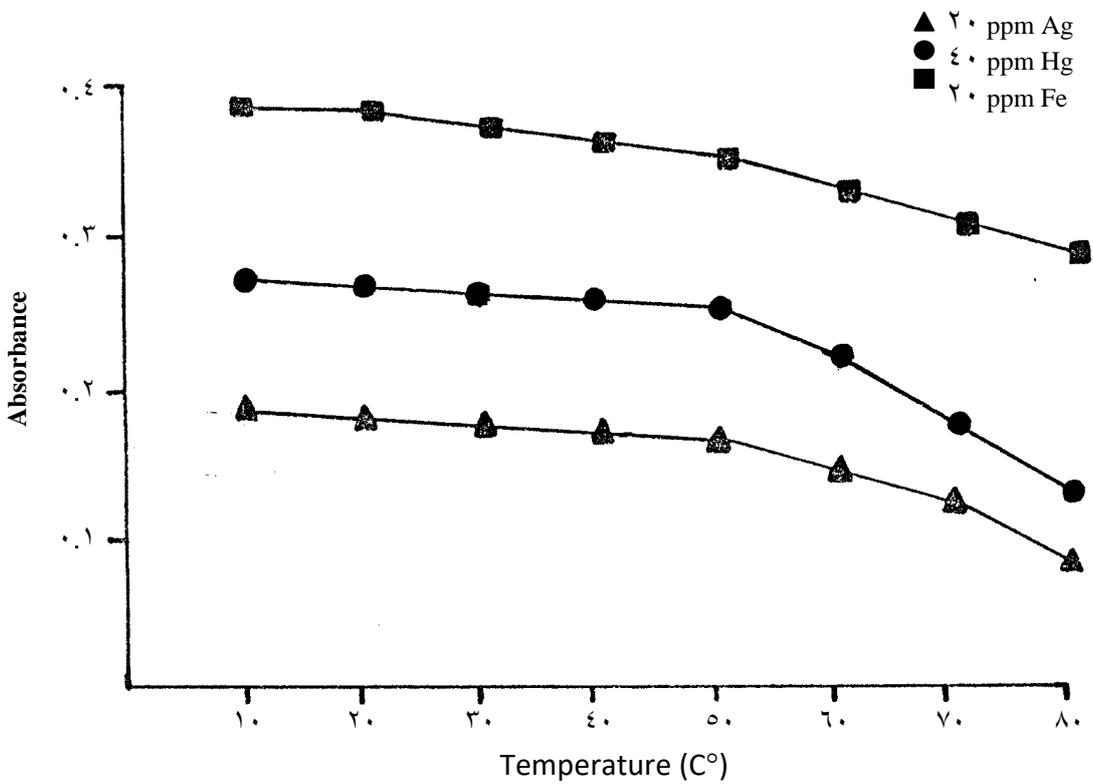
هـ- تأثير درجة الحرارة :- يبين الشكل (٥-٣) تأثير درجة الحرارة على امتصاصية محلول معقد الفضة (I) . اذ يلاحظ من الشكل ان لدرجة الحرارة تأثيراً على ثبوتية المعقد واعتبرت درجة الحرارة ما بين (٢٠-٣٠) م ° هي الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على افضل امتصاص ، بعدها تقل امتصاصية المعقد والتي يمكن ان تعزى الى تفككه في درجات حرارية اعلى من (٣٠) م °.

7
1





شكل (٣-٤): ثبوتية المعقدات المتكونة مع الفترة الزمنية



شكل (٣-٥): تأثير درجة الحرارة على تكوّن المعقدات الثلاثة

٣-٣-٣ منحنى المعايرة :

يبين الشكل (٦-٣) منحنى المعايرة للفضة (I) ويظهر انطباقه لقانون بير في مدى (٠.٧-٤٠) جزء بالمليون من محلول ايون الفضة (I) عند الطول الموجي (٣٢٧) نانومتر ، وبمعامل ارتباط^(*) ($r=0.9981$) وبحد كشف (٠.٥١) جزء بالمليون. وكانت قيمة معامل الامتصاص المولاري (ϵ) تساوي (١٣٦٢) لتر. مول^{-١}سم^{-١}، كما حسبت حساسية ساندل (Sandell's Sensitivity S) من خلال حساب معامل الامتصاص النوعي (a) من العلاقة الاتية^(٥٣) :

$$a = \frac{\epsilon}{At.wt \times 1000}$$

$$S = \frac{10^{-3}}{a}$$

وكانت تساوي (٠.٠٧٩٤) مايكروغرام . سم^{-٢} ، ومن خلال هذه النتائج يتبين ان الطريقة حساسة اضافة الى امكانية استخدامها في تعيين التراكيز الواطئة من الفضة.

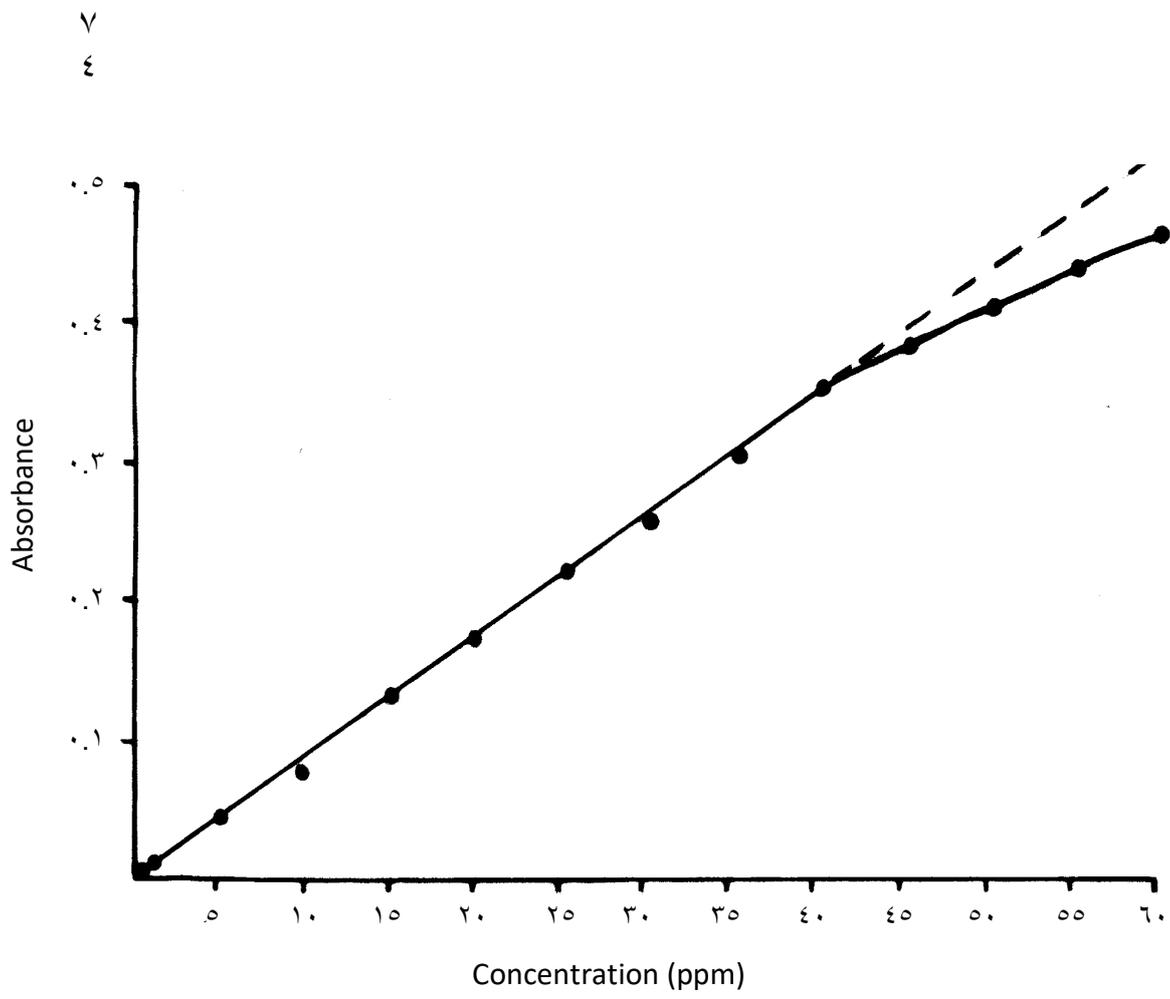
٤-٣-٣ طبيعة المعقد :

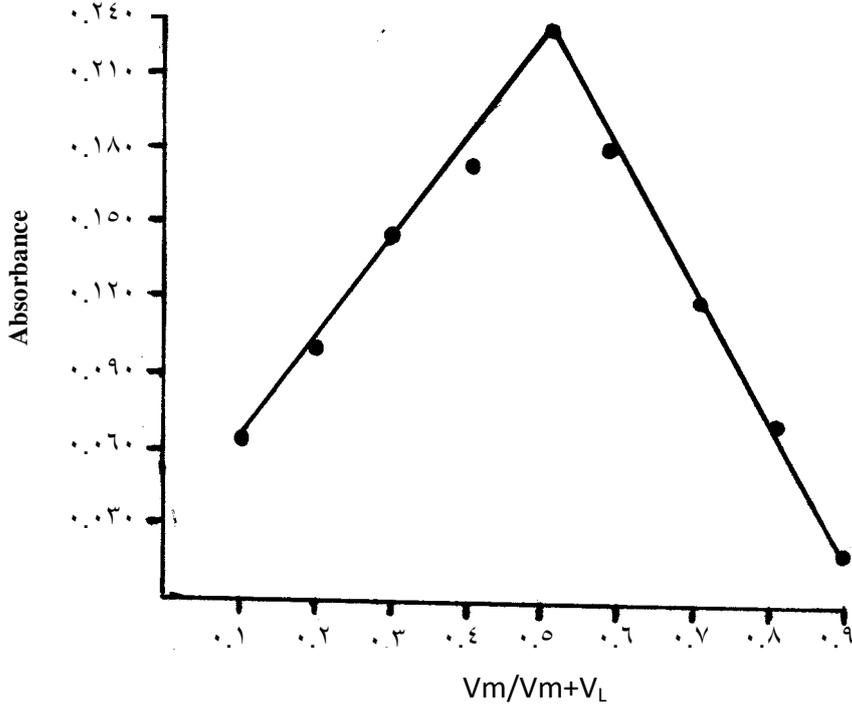
يبين الشكل (٧-٣) طريقة التغييرات المستمرة لمعقد الفضة اذ انه اعطى نهاية عظمى عند الكسر الحجمي (٠.٥) وكذلك يبين الشكل (٨-٣) طريقة النسبة المولية للمعقد نفسه اذ اظهر الشكل خطين مستقيمين تقاطعهما يكون عند النسبة المولية (١.٠). من هذين الشكلين نستنتج ان نسبة الفضة الى الكاشف هي (١:١) عند (٧.٠-٦.٠=pH) .

٥-٣-٣ حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقد :

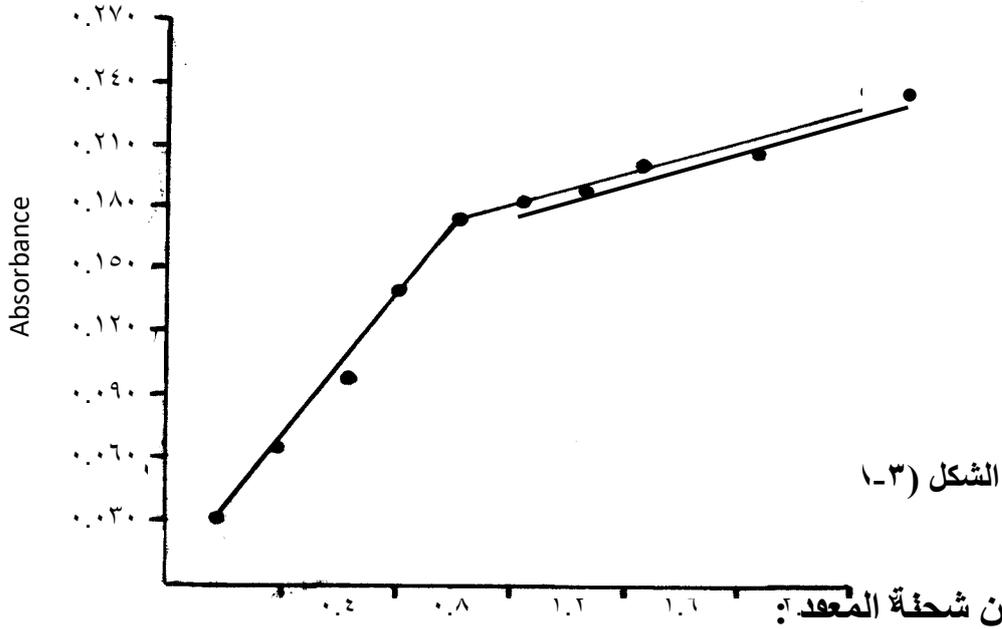
تم حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار لمعقد الفضة بموجب المعادلات (١) و (٢) و (٣) من الفصل الاول ، اذ تبين بعد تطبيقها ان درجة التفكك تساوي (٠.١٤٤) وقيمة ثابت الاستقرار (١٠^٥) . $(K_{st.} = 1.299 \times 10^5 \text{ mol}^{-1})$ ، مما يدل على ان المعقد عالي الاستقرار ويمكن دراسته بسهولة .

(*)Appendix (A) : Correlation Coefficient of Silver Complex





الشكل (٧-٣): طريقة التغييرات المستمرة لمعقد الفضة عند $\text{pH} = 6.0 - 7.0$



الشكل (١-٣)

٦-٣-٣ تعيين شحنة المعقد:

لتعيين شحنة المعقد المتكون من تفاعل الكاشف (Me) مع ايون الفضة (I) فقد تم امرار محلول المعقد الذائب على المبادل الايوني الموجب مرة ، والمبادل الايوني السالب مرة اخرى ، اذ يبين الجدول (٣-٣) تغير قيم امتصاصية معقد الفضة قبل وبعد امراره على المبادل الايوني (الموجب والسالب):
الجدول (٣-٣) قيم امتصاصية معقد الفضة قبل وبعد امراره على المبادل الايوني (الموجب والسالب)
(تشير الدفعة (٠) الى امتصاصية المعقد قبل امراره على المبادل الايوني).

الدفعة	امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل الموجب	الدفعة	امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل السالب
٠	٠.٥١٣	٠	٠.٥١٣
١	٠.٥١٩	١	٠.٣٦٢
٢	٠.٥١٧	٢	٠.٣٠٤
٣	٠.٥١٩	٣	٠.٣٠٢
٤	٠.٥١٠	٤	٠.٣٠٢

اذ تشير النتائج من الجدول اعلاه الى انخفاض قيم الامتصاصية بعد امراره على المبادل السالب وعدم تغييرها عند امراره على المبادل الموجب ، وهذا يعني ان جزءاً من المعقد قد احتجز بالعمود المعبأ بمادة المبادل السالب مما يدل على ان معقد الفضة يحمل شحنة سالبة .

٧-٣-٣ الدقة والضبط :

تم التعبير عن دقة الطريقة التحليلية من خلال حساب الانحراف القياسي النسبي المئوي (R.S.D) (% لتركيز (٤٠) جزء بالمليون من محلول ايون الفضة (I) كما موضح ذلك فيما يلي :

مربع الانحراف ($X_i - \bar{X}$)	الانحراف عن المعدل ($X_i - \bar{X}$)	الامتصاص X_i	رقم القراءة
1.96×10^{-1}	- ٠.٠٠١٤	٠.٣٥١	١
2.56×10^{-1}	+ ٠.٠٠١٦	٠.٣٥٤	٢
2.56×10^{-1}	+ ٠.٠٠١٦	٠.٣٥٤	٣
5.76×10^{-1}	- ٠.٠٠٢٤	٠.٣٥٠	٤
0.16×10^{-1}	- ٠.٠٠٠٤	٠.٣٥٢	٥
0.36×10^{-1}	+ ٠.٠٠٠٦	٠.٣٥٣	٦
0.36×10^{-1}	+ ٠.٠٠٠٦	٠.٣٥٣	٧
$\sum (X_i - \bar{X})^2$ = 13.72×10^{-1}		$\sum X_i = 2.467$ المعدل = $0.3524 \bar{X}$	

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

ويحسب الانحراف القياسي (S . D) من العلاقة :

$$\frac{\sum(xi - \bar{x})^2}{(n - 1)} = S . D$$

وبالتعويض ينتج

$$0.001512 = \frac{13.72 \times 10^{-6}}{6} = S . D$$

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

$$100 \times \frac{S.D}{\bar{x}} = \% R . S . D$$

$$\% 0.43 = 100 \times \frac{0.001512}{0.3524} = \% R.S.D$$

كما حسب حد الكشف (D.L) من العلاقة :

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

$$\frac{40 \times 0.001512 \times 3}{0.3524} = D.L$$

$$D.L = 0.51 \text{ جزء بالمليون فضة.}$$

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

الاستيعادية ($R_e \%$) (باستخدام المعادلات (٤) و(٥) من الفصل الثاني) ولتركيز

(١٧) جزء بالمليون من محلول ايون الفضة (I) :

$$\text{القيمة الحقيقية} = 17.0 \text{ جزء بالمليون}$$

$$\text{القيمة التحليلية} = 17.4 \text{ جزء بالمليون}$$

$$d = 17.4 - 17.0 = 0.4 \text{ جزء بالمليون}$$

$$\% E_{rel} = \frac{0.4}{17.0} = \% 2.35$$

$$R_e = \% 100 + \% E_{rel} = \% 102.35$$

ومن خلال قيم كل من R.S.D % و $E_{rel} \%$ و $R_e \%$ يمكن ان نستدل على ان الطريقة التحليلية

المتبعة في تعيين الفضة بهذا الكاشف ذات دقة وضبط جيدين .

٣-٨-٣ حجب الايونات المتداخلة مع ايون الفضة (I) :

خلال هذه الدراسة تم استخدام العديد من عوامل الحجب المختلفة لحجب ايونات $(VO_3^- \cdot WO_4^{2-})$ Hg^{2+} , Fe^{3+} , MoO_4^{2-} , عند وجودها كلاً على انفراد مع ايون الفضة (I) في محاليل تحتوي على تراكيز مختلفة من هذه الايونات وايون الفضة وكما يلي :

- ١- **ايون الزئبق (II)** : وجد ان ثايوسلفات الصوديوم بحجم (٠.١) مليلتر وتركيز (٠.٠٥) مولاري هو افضل عامل حجب لايون الزئبق (II) عن ايون الفضة (I).
 - ٢- **ايون الحديد (III)** : وجد ان حامض الفسفوريك بحجم (٢) مليلتر وتركيز (٠.٢) مولاري هو افضل عامل حجب لهذا الايون عن ايون الفضة (I).
 - ٣- **ايون الموليبيدات** : وجد ان حامض التارتاريك بحجم (٠.٢) مليلتر وتركيز (٠.٥) مولاري هو افضل عامل حجب لايون الموليبيدات .
 - ٤- **ايون التنكستات** : ايضاً تم حجبه باستخدام حامض التارتاريك ولكن بحجم (٠.٣) مليلتر وتركيز (٠.٥) مولاري .
 - ٥- **ايون الفنادات** : وجد ان حامض التارتاريك بحجم (٠.٣) مليلتر وتركيز (٠.١) مولاري هو افضل عامل حجب لايون الفنادات عن ايون الفضة (I).
- كما تم حجب ايوني الزئبق (II) والحديد (III) عند تواجدهما سوياً مع ايون الفضة (I) في محلول التفاعل باستخدام (٠.١) مليلتر من (٠.٥) مولاري لثايوسلفات الصوديوم لحجب ايون الزئبق (II) و(١.٥) مليلتر من (٠.٢) مولاري لحامض الفسفوريك لحجب ايون الحديد (III).
- ويخلص الجدول (٤-٣) حجب الايونات اعلاه التي تتداخل عند تفاعل ايون الفضة (I) مع الكاشف (٢Me).

الجدول (٤-٣) حجب بعض الايونات التي تتداخل عند تفاعل ايون الفضة (I) مع الكاشف (٢Me)

الخطأ النسبي %	افضل عامل حجب [التركيز] مولاري ، (الحجم) مليلتر	الايون المتداخل (جزء بالمليون)	ايون الفضة (I) (جزء بالمليون)
٠.٣ -	$Na_2 S_2 O_3$ (٠.١), [٠.٠٥]	Hg^{2+} ١٠	٤٠
٠.٤	$H_3 PO_4$ (٢), [٠.٢]	Fe^{3+} ١٠	٢٠
٠.٤ -	Tartaric aid (٠.٢), [٠.٥]	MoO_4^{2-} ٤٠	٣٥
٠.٠	Tartaric aid (٠.٣), [٠.٥]	WO_4^{2-} ٤٠	٢٥
٠.٧	Tartaric aid (٠.٣), [٠.١]	VO_3^- ٤٠	٣٥
٢.٣	$Na_2 S_2 O_3$ (٠.١), [٠.٠٥]	Hg^{2+} ٢٠	٣٠
	$H_3 PO_4$ (١.٥), [٠.٢]	Fe^{3+} ٤٠	

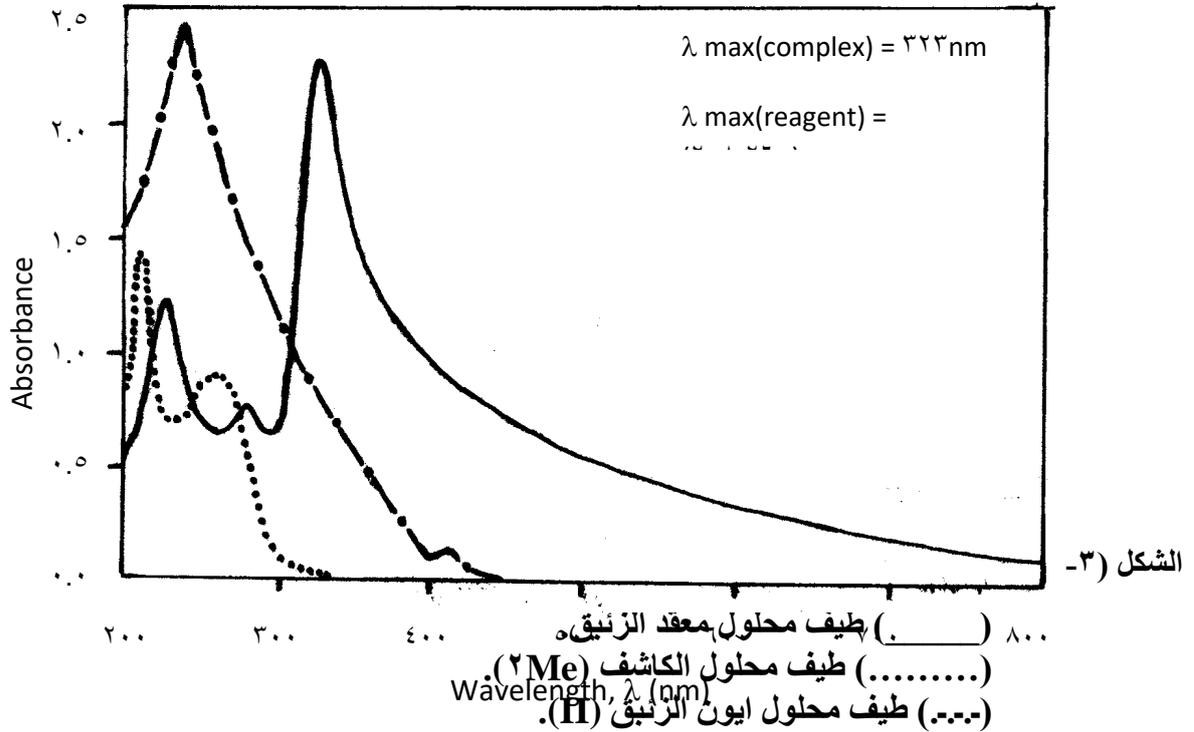
٣-٤ معقد الزئبق .

٣-٤-١ طيف الامتصاص :

يبين الشكل (٣-٩) اطياف الامتصاص لكل من معقد الزئبق ومحلولي الكاشف والايون الفلزي .
اذ ان محلول المعقد اظهر قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (٣٢٣) نانومتر عند (pH = ٤.١)
وهي قمة مغايرة لقمة امتصاص كل من محلولي الكاشف والايون الفلزي ، مما يدل على تكوّن المعقد .

٣-٤-٢ تحديد الظروف الفضلى :

أ- **حجم الكاشف :-** يبين الجدول (٣-٢) تغير قيم امتصاصية محلول معقد الزئبق (II) مع حجوم مختلفة تراوحت ما بين (٠.٥-٤.٠) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (٣.٢ × ١٠^{-٤}) مولاري .اذ يتضح ان الحجم الافضل هو (٢.٠) مليلتر لاكمال التفاعل لـ (١) مليلتر من محلول ايون الزئبق (II) بتركيز (٥٠) جزء بالمليون عند λ_{max} (٣٢٣) نانومتر.



ب- تأثير الدالة الحامضية (pH):- يبين الشكل (٣-١٠) تغير امتصاصية محلول معقد الزئبق (II) مع تغير pH المحلول . ويتضح منه ان بالامكان تقدير ايون الزئبق (II) بهذا الكاشف ضمن مدى من PH يتراوح بين (٤.٥-٧.٥) ، وحصل انخفاض في قيم الامتصاصية بعد (PH=٨.٠) نتيجة لظهور لون مغاير للون المعقد الاصلي والذي يمكن ان يعزى الى تحول المعقد الى صيغة اخرى .

ج- تأثير الفترة الزمنية :- يبين الشكل (٣-٤) تغير امتصاصية محلول معقد الزئبق (II) عند فترات زمنية متزايدة. اذ يلاحظ من الشكل بقاء امتصاصية المعقد ثابتة تقريباً الى فترة زمنية تصل الى (٢٤) ساعة مما يدل على ان المعقد ذو ثباتية عالية وثبتت فترة (٧-١٠) دقائق بوصفها وقتاً مفضلاً لاكتمال التفاعل .

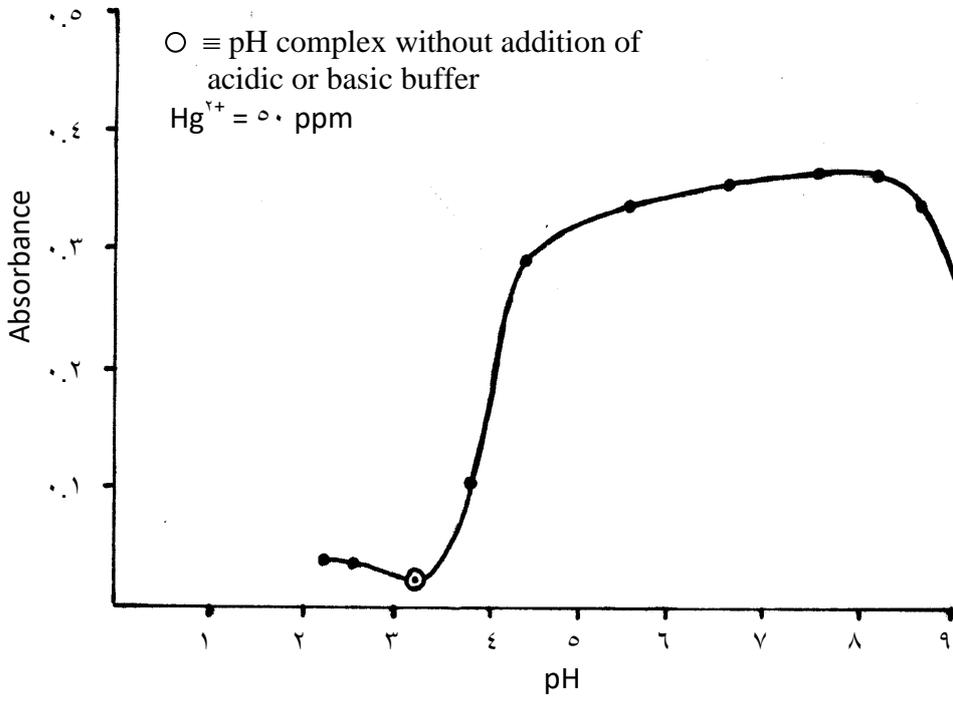
د- تأثير درجة الحرارة :- يبين الشكل (٣-٥) تأثير درجة الحرارة على امتصاصية محلول معقد الزئبق (II) . اذ يلاحظ من الشكل ان لدرجة الحرارة تأثيراً على ثبوتية المعقد ، واعتبرت درجة الحرارة ما بين (٢٠-٣٠) م ° هي الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على افضل امتصاص ، بعدها تقل امتصاصية المعقد والتي يمكن ان تعزى الى تفككه . اضافة الى ذلك فان للزئبق ضغطاً بخارياً عالياً يجعله يتبخر بدرجات حرارية اعلى من (٦٠) م ° تقريباً ومن ثم يؤثر على تكوين المعقد^(١٣٠) .

٣-٤-٣ منحنى المعايرة :

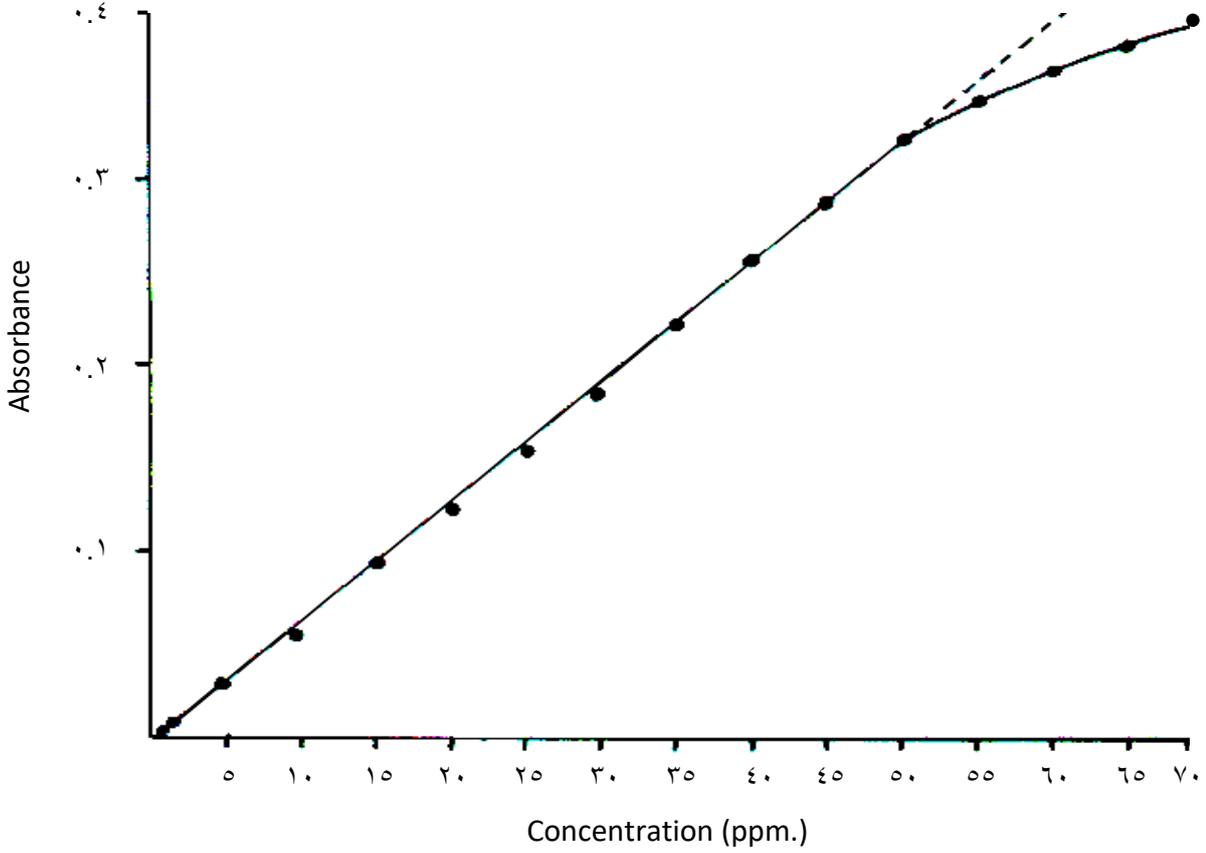
يبين الشكل (٣-١١) منحنى المعايرة للزئبق (II) ويظهر انطباقه لقانون بير ضمن مدى (٠.٨-٥٠) جزء بالمليون من محلول ايون الزئبق (II) عند الطول الموجي (٣٢٣) نانومتر. وبمعامل^(*) ارتباط (r=٠.٩٩٩٠) وبحد كشف (٠.٧٦) جزء بالمليون .

وقيمة معامل الامتصاص المولاري (ε) تساوي (١٧٢٠) لتر. مول^{-١}. سم^{-١} وبلغت قيمة حساسية ساندل (S=٠.١١٦٣) مايكروغرام . سم^{-٢} ومن هذه النتائج يتضح بان الطريقة حساسة لتعيين تراكيز واطئة من الزئبق .

(*)Appendix (B) ; Correlation Coefficient of Mercury Complex.



الشكل (١٠-٣): تأثير الدالة الحامضية على معقد الزئبق.



الشكل (١١-٣): منحنى المعايرة للزئبق (II).

٣-٤-٤ طبيعة المعقد :

يبين الشكل (١٢-٣) طريقة التغييرات المستمرة للمعقد الاصفر المتكون من تفاعل الكاشف (٢Me) مع ايون الزئبق (II) اذ اظهر الشكل نهاية عظمى عن الكسر الحجمي (٠.٣٣) ، ويبين الشكل (١٣-٣) طريقة النسبة المولية لمعقد الزئبق اذ اعطى خطين مستقيمين تقاطعهما يكون عند النسبة

المولية (١.٨٥) . من هذين الشكلين نستنتج ان نسبة الزئبق الى الكاشف هي كنسبة (١ : ٢) عند (٧.٥-٦.٥=pH) تقريباً .

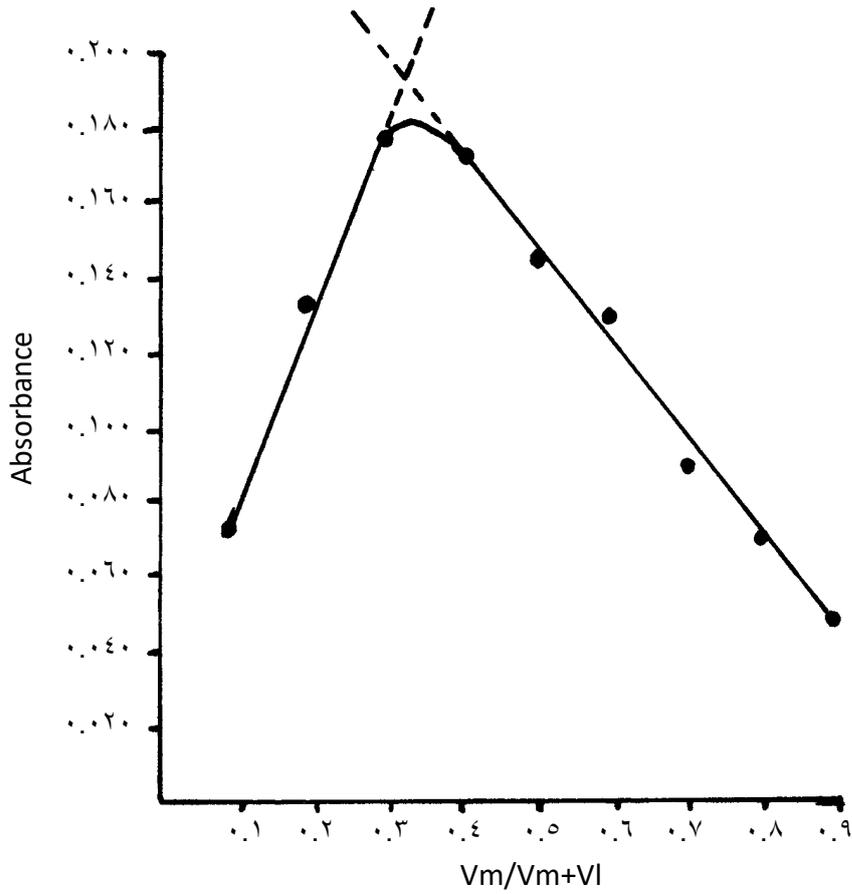
٣-٤-٥ حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقد :

تم حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار لمعقد الزئبق بتطبيق المعادلات (١) و (٢) و (٣) من الفصل الاول ، حيث تبين بعد تطبيقها ان درجة التفكك تساوي (٠.١٣٠) وقيمة ثابت الاستقرار ($K_{st} = 9.709 \times 10^8 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$) مما يدل على ان المعقد ثابت ويمكن دراسته بسهولة كما انه اكثر استقراراً من معقد الفضة .

٣-٤-٦ تعيين شحنة المعقد :

لتعيين شحنة المعقد المتكون من تفاعل الكاشف (٢Me) مع ايون الزئبق (II) فقد تم امرار محلول المعقد الذائب على المبادل الايوني الموجب تارة ، والمبادل الايوني السالب تارة اخرى ، وببين الجدول ادناه تغير قيم امتصاصية معقد الزئبق قبل وبعد امراره على المبادل الايوني (الموجب والسالب):
الجدول (٣ - ٥) قيم امتصاصية معقد الزئبق قبل وبعد امراره على المبادل الايوني (الموجب والسالب)

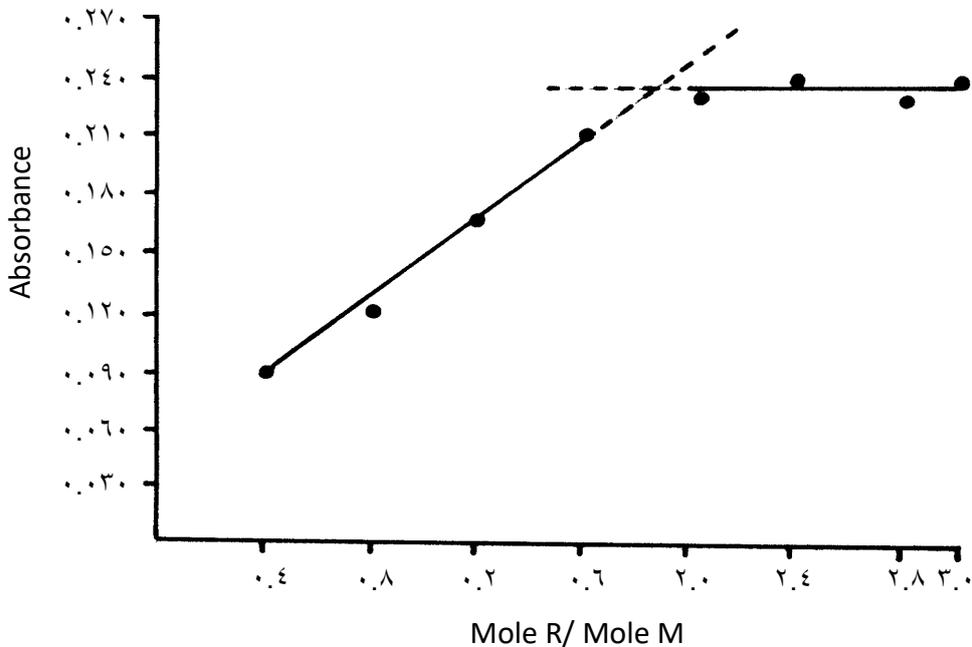
الدفعة	امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل الموجب	الدفعة	امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل السالب
٠	٠.٣٦٩	٠	٠.٣٦٩
١	٠.٣٦٤	١	٠.٣١٣
٢	٠.٣٦٦	٢	٠.٢٨٣
٣	٠.٣٦٣	٣	٠.٢٨٢
٤	٠.٣٦٤	٤	٠.٢٨١



الشكل (١٢-٣): طريقة التغييرات المستمرة لمعقد الزئبق عند $pH = 6.5 - 7.5$

الشكل (١٣-٣): طريقة النسبة المولية لمعقد الزئبق عند $pH = 6.5 - 7.5$

حيث يلحظ من النتائج المدونة في الجدول اعلاه بان قيم امتصاصية معقد الزئبق بعد امراره على المبادل الايوني السالب تختلف عن قيمة الامتصاصية قبل امراره على هذا المبادل في حين لا يلحظ تغير واضح في قيم امتصاصية المعقد بعد امراره على المبادل الايوني الموجب وفي ذلك اشارة على ان



جزء من المعقد قد احتجز على العمود المعبأ بمادة المبادل السالب مما يدل على ان معقد الزئبق يحمل شحنة سالبة .

٣-٤-٧ الدقة والضبط :

تم التعبير عن دقة الطريقة التحليلية المتبعة لتقدير ايون الزئبق (II) باستخدام الكاشف (٢Me) من خلال حساب الانحراف القياسي النسبي المئوي لتركيز (٥٠) جزء بالمليون من محلول هذا الايون كما موضح ذلك في ادناه :

مربع الانحراف (Xi - \bar{X})	الانحراف عن المعدل (Xi - \bar{X})	الامتصاص Xi	رقم القراءة
٠.٠	٠.٠	٠.٣١٣	١
٩×١٠^{-٦}	- ٠.٠٠٣	٠.٣١٠	٢
٤×١٠^{-٦}	- ٠.٠٠٢	٠.٣١١	٣
٠.٠	٠.٠	٠.٣١٣	٤
١×١٠^{-٦}	+ ٠.٠٠١	٠.٣١٤	٥
١×١٠^{-٦}	+ ٠.٠٠١	٠.٣١٤	٦
٠.٠	٠.٠	٠.٣١٣	٧

$\sum (xi - \bar{x})^2$ $= ١٥ \times ١٠^{-٦}$		$\sum xi = ٢.١٨٨$ المعدل $\bar{X} = ٠.٣١٣$	
--	--	--	--

وبالتعويض في العلاقة : S.D = $\frac{\sum (xi - \bar{x})^2}{(n-1)}$ ينتج

$$0.001581 = \frac{15 \times 10^{-6}}{6} = S.D$$

ولحساب قيمة R.S.D % نعوض بالعلاقة : $100 \times \frac{S.D}{\bar{X}} = \% R.S.D$

$$\% 0.51 = 100 \times \frac{0.001581}{0.313} = \% R.S.D \leftarrow$$

$$\frac{50 \times 0.001581 \times 3}{0.313} = D.L : \text{ وقيمة حد الكشف}$$

$$D.L = 0.٧٦ \text{ جزء بالمليون زئبق .}$$

ولإيجاد ضبط الطريقة التحليلية ، فقد تم حساب كل من الخطأ النسبي المئوي ونسبة الاستيعادية (باستخدام المعادلتين ٤ و ٥ من الفصل الثاني) لتركيز (٢٢) جزء بالمليون من محلول ايون الزئبق (II) (وكما يلي :

القيمة الحقيقية = ٢٢.٠ جزء بالمليون .

القيمة التحليلية = ٢٢.٣ جزء بالمليون .

$d = +0.3$ جزء بالمليون .

$$\% E_{rel} = 100 \times \frac{0.3}{22.0} = 1.36\%$$

$$\% R_e = 100 + 1.36 = 101.36\%$$

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

.

٣-٤-٨ حجب الايونات المتداخلة مع ايون الزئبق (II).

خلال هذه الدراسة تم استخدام العديد من عوامل الحجب المختلفة لحجب ايونات VO_3^- , WO_4^{2-} (VO_3^- , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , Fe^{3+} , Ag^+) عن ايون الزئبق (II) وباستخدام تراكيز مختلفة لكل من هذه الايونات المتداخلة وايون الزئبق (II) وكما يلي :

١- ايون الفضة (I) : يمكن ان يحجب باستخدام (٠.٥) مليلتر من ثايوسلفات الصوديوم بتركيز (٠.٥) مولاري .

٢- ايون الحديد (III) : يمكن ان يحجب باستخدام (٠.٥) مليلتر من حامض الفسفوريك بتركيز (٠.٥) مولاري .

٣- ايون الموليبيدات : يمكن ان يحجب باستخدام (٠.٣) مليلتر من حامض التارتاريك بتركيز (٠.٥) مولاري ، كما يمكن ان يحجب باستخدام (٠.٣٥) مليلتر من فلوريد البوتاسيوم بتركيز (٠.٢٥) مولاري .

٤- ايون التتكنستات : يمكن ان يحجب باستخدام (٠.٥٥) مليلتر من حامض التارتاريك بتركيز (٠.٥) مولاري ، كما يمكن ان يحجب باستخدام (٠.٣) مليلتر من فلوريد البوتاسيوم بتركيز (٠.٢٥) مولاري.

٥- ايون الفنادات : يمكن ان يحجب باستخدام (٠.٥) مليلتر من حامض التارتاريك بتركيز (٠.١) مولاري .

كما تم حجب ايوني الفضة (I) والحديد (III) عند تواجدهما سوية مع ايون الزئبق (II) في محلول التفاعل باستخدام (٠.٥٥) مليلتر من ثايوسلفات الصوديوم بتركيز (٠.٥) مولاري لحجب ايون الزئبق (II) و (١) مليلتر من حامض الفسفوريك بتركيز (٠.٢) مولاري لحجب ايون الحديد (III).

ويخلص الجدول (٦-٣) مجمل النتائج المستحصلة لحجب الايونات اعلاه التي تتداخل عند تفاعل ايون الزئبق (II) مع الكاشف (٢Me).

الجدول (٦-٣) حجب بعض الايونات التي تتداخل عند تفاعل ايون الزئبق (II) مع الكاشف (٢Me)

الخطأ النسبي %	افضل عامل حجب [التركيز] مولاري، (الحجم) مليلتر	الايون المتداخل (جزء بالمليون)	ايون الزئبق(II) (جزء بالمليون)
٠.١	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (٠.٥) , [٠.٥]	Ag^+ ٤٠	٤٠
- ٠.٤	H_3PO_4 (٠.٥) , [٠.٥]	Fe^{3+} ١٠	٤٠
٠.٥	Tartaric acid (٠.٣) , [٠.٥]	MoO_4^{2-} ٥٠	٢٥
-٠.٤	KF (٠.٣٥) , [٠.٢٥]	MoO_4^{2-} ٢٥	٣٠
٠.٦	Tartaric acid (٠.٥٥) , [٠.٥]	WO_4^{2-} ٥٠	٣٠
-٠.٢	KF (٠.٣) , [٠.٢٥]	WO_4^{2-} ٢٥	٣٥
٠.٩	Tartaric acid (٠.٥) , [٠.١]	VO_3^- ٥٠	٣٠
٠.٥	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (٠.٥٥) , [٠.٥]	Ag^+ ٤٠	٤٠

	Fe^{3+} ٢٠	$HrPO_4$ (١), [٠.٢]	
--	--------------	---------------------	--

٥-٣ معقد الحديد.

١-٥-٣ طيف الامتصاص :

يبين الشكل (٣-١٤) اطيف الامتصاص لكل من معقد الحديد ومحلولي الكاشف والايون الفلزي ، والذي يظهر فيه ان لمعقد الحديد قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي (٣٤١) نانومتر، عند (٤.٣ pH) = مختلفة بموقعها وشدتها عن قمم حزم الامتصاصات العظمى لكل من محلول الكاشف (٢Me) ومحلول ايون الحديد (III) مما يدل على تكوّن المعقد .

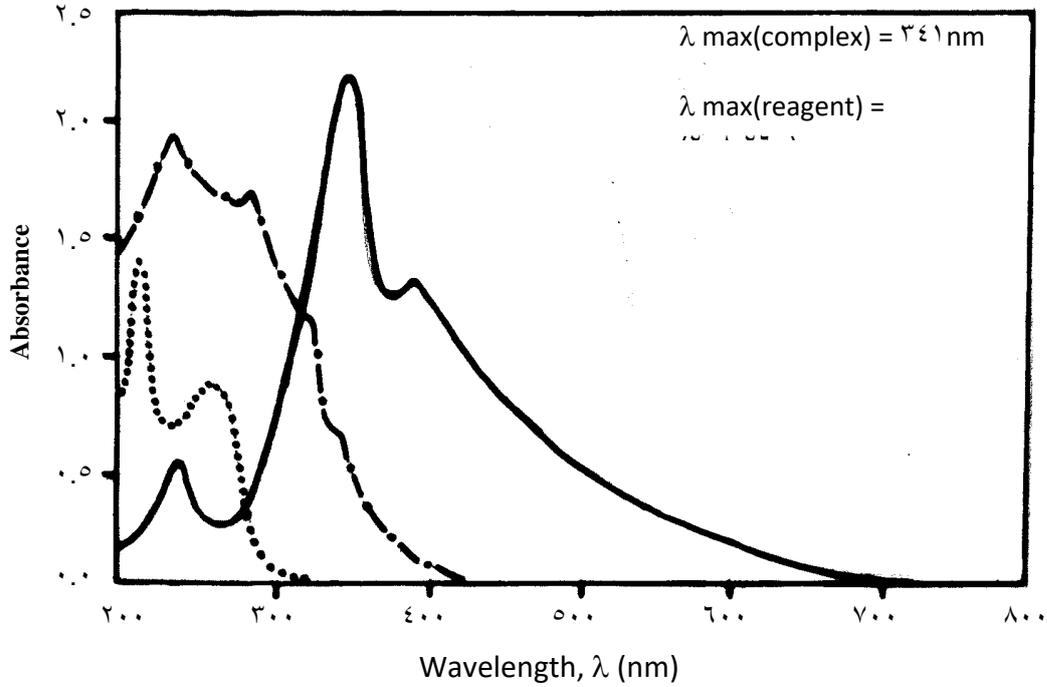
٢-٥-٣ تحديد الظروف الفضلى للمعقد :

أ- **حجم الكاشف :-** يبين الجدول (٣-٢) تغير قيم امتصاصية محلول معقد الحديد (III) مع حجوم مختلفة تراوحت ما بين (٠.٥-٤.٠) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز (٣.٢ × ١٠^{-٤}) مولاري، اذ يتضح ان الحجم الافضل هو (٢.٥) مليلتر لاكمال التفاعل لـ (١) مليلتر من محلول ايون الحديد (III) بتركيز (٥٠) جزء بالمليون عند λ_{max} (٣٤١) نانومتر .

ب- **تأثير الدالة الحامضية (pH) :-** يبين الشكل (٣-١٥) تغير امتصاصية محلول معقد الحديد (III) بتغير pH المحلول . اذ يتضح ان بالامكان تقدير ايون الحديد (III) بهذا الكاشف ضمن مدى من الـ pH يتراوح بين (٢.٠-٤.٠) تقريباً اذ انه بعد (pH = ٤.٠) حصل انخفاض في قيم الامتصاصية نتيجة لترسب معقد الحديد (III).

ج- **تأثير الفترة الزمنية :-** يبين الشكل (٣-٤) تغير امتصاصية محلول معقد الحديد (III) بزيادة الفترة الزمنية . اذ يلاحظ من الشكل بقاء امتصاصية المعقد ثابتة تقريباً الى فترة زمنية تصل الى (٢٤) ساعة مما يدل على ان المعقد ذو ثبوتية عالية ، وثبتت فترة ثلاثة دقائق باعتبارها وقتاً مفضلاً لاكتمال التفاعل .

د- تأثير درجة الحرارة :- يبين الشكل (٣-٥) تأثير درجة الحرارة على امتصاصية محلول معقد الحديد (III). اذ يلاحظ منه ان لدرجة الحرارة تأثيراً على ثبوتية المعقد واعتبرت درجة الحرارة ما بين (٢٠-٣٠) م^٥ هي الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على افضل امتصاص ، بعدها تقل امتصاصية المعقد والتي يمكن ان تعزى الى تفككه في درجات حرارية اعلى من (٣٠) م^٥.



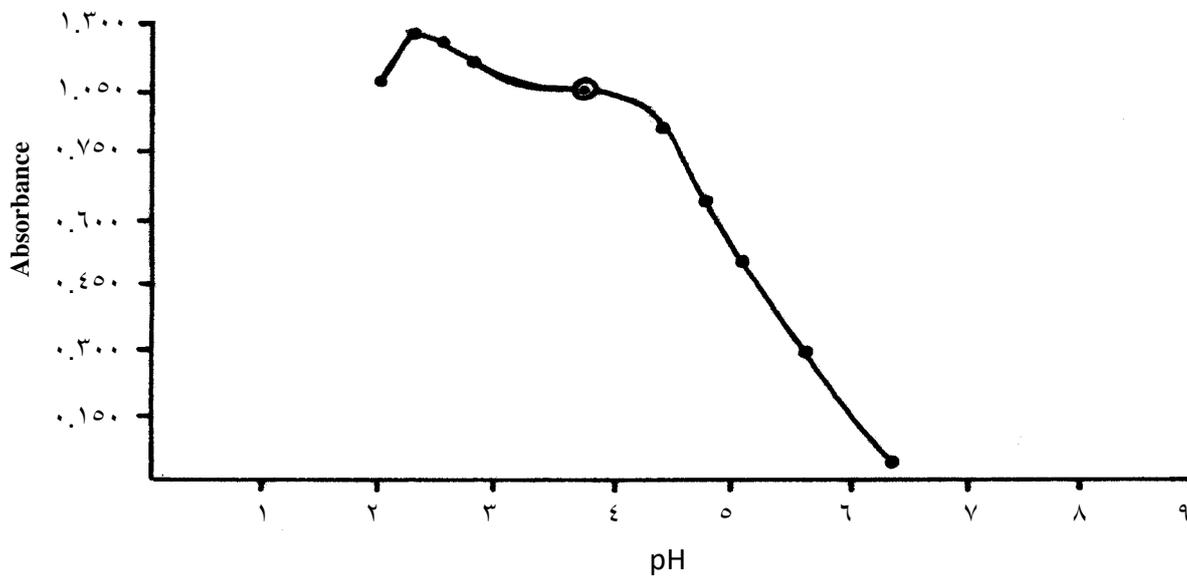
الشكل (٣-٤): اطياف الامتصاص لكل من معقد الحديد ومحلولي الكاشف والايون الفلزي

() طيف محلول معقد الحديد.

(.....) طيف محلول الكاشف (٢Me).

(. . .) طيف محلول ايون الحديد (III).

○ ≡ pH complex without addition of
acidic or basic buffer
 $Fe^{2+} = 0.0$ ppm



الشكل (١٥-٣): تأثير الدالة الحامضية على معقد الحديد.

٣-٥-٣ منحنى المعايرة :

يبين الشكل (١٦-٣) منحنى المعايرة للحديد (III) ويظهر انطباقه لقانون بير ضمن مدى (٥٠-٠.٥) جزء بالمليون من محلول ايون الحديد (III) عند الطول الموجي (٣٤١) نانومتر ، وبمعامل^(*) ارتباط (r = ٠.٩٩٩٥) وبحد كشف (٠.٢٧) جزء بالمليون . وان قيمة معامل الامتصاص الموري = تساوي (٢٩٨٠) لتر. مول^{-١} سم^{-١} ، وبلغت قيمة حساسية ساندل (S = ٠.٠١٨٨) مايكروغرام .سم^{-٢} . وتبين هذه النتائج بان الطريقة حساسة اضافة الى امكانية تعيين تراكيز واطئة من الحديد كما يؤكد ذلك حد الكشف . ويبين الجدول (٧-٣) مقارنة بين حساسية تقدير ايونات Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ag^+ طيفياً باستعمال الكاشف (٢Me) .

٤-٥-٣ طبيعة المعقد :

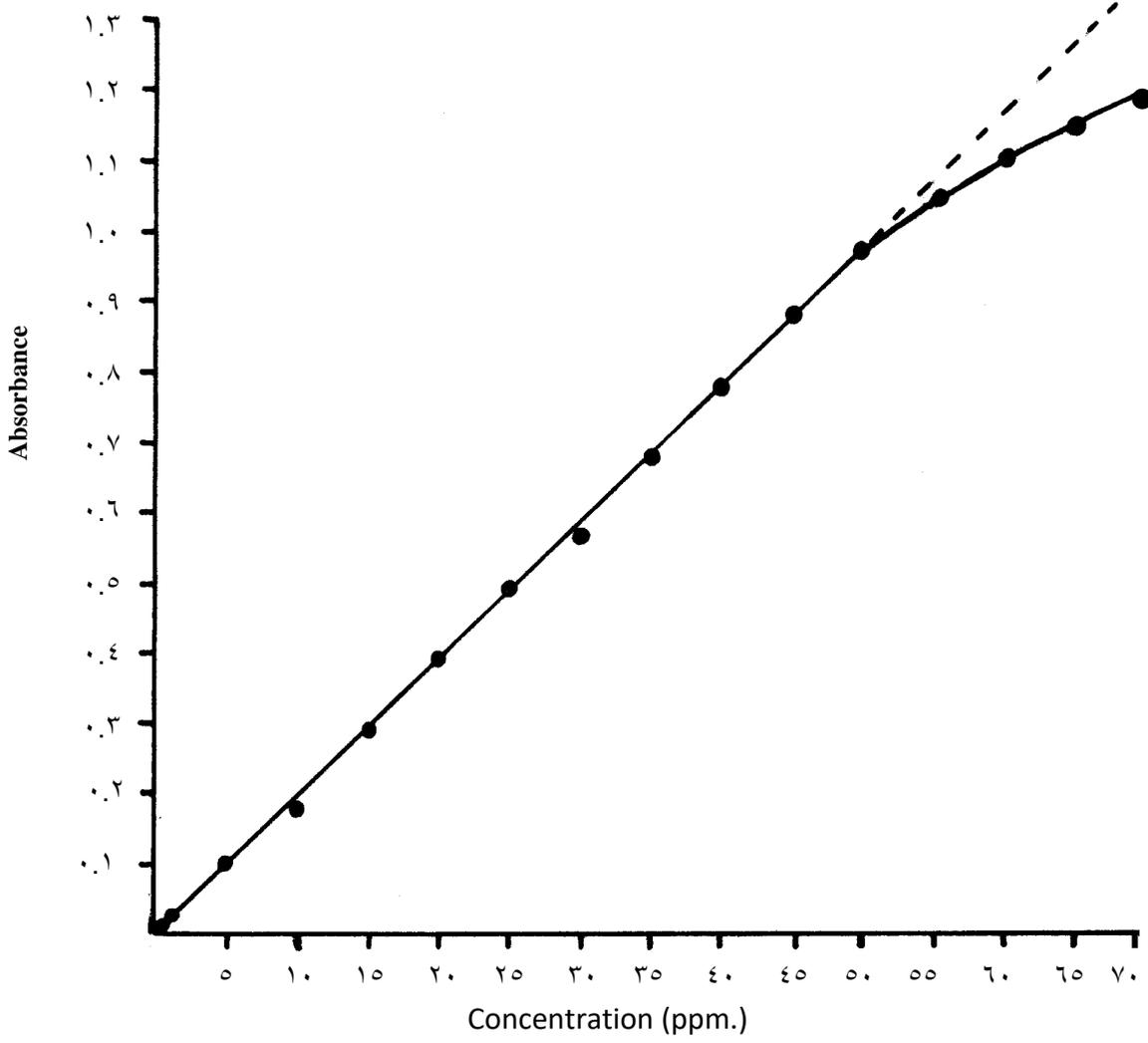
يبين الشكل (١٧-٣) طريقة التغييرات المستمرة لمعقد الحديد اذ اعطى نهاية عظمى عند الكسر الحجمي (٠.٣٣) ويبين الشكل (١٨-٣) طريقة النسبة المولية للمعقد نفسه حيث اظهر خطين مستقيمين تقاطعهما يكون عند النسبة المولية (٢.٠). وان نتيجتي كلتا الطريقتين متطابقة على ان نسبة الحديد الى الكاشف في المعقد المتكون هي (٢:١) عند (٤.٠-٣.٠ = pH) .

٥-٥-٣ حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقد :

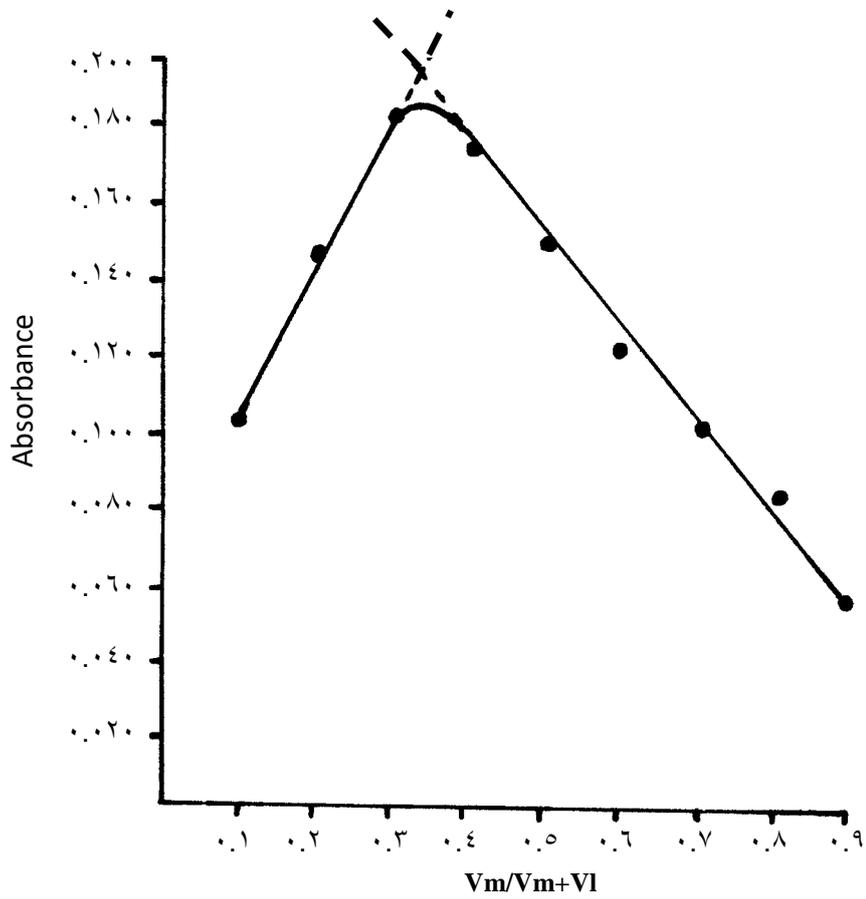
تم حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية لمعقد الحديد بتطبيق المعادلتين (١) و (٢) من الفصل الاول ، اذ تبين بعد تطبيقها ان درجة التفكك تساوي (٠.٠٨٥) وقيمة ثابت الاستقرارية (١٠^٩ |^٢.mol^{-١})^٩ $K_{st} = ٣.٦٣٧ \times ١٠^٩$ مما يدل على الثباتية العالية للمعقد وامكانية دراسته بسهولة . كما ان معقد الحديد اكثر استقراراً من معقد الزئبق ومعقد الفضة .

والجدول (٨-٣) يبين مقارنة بين درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقدات الثلاثة .

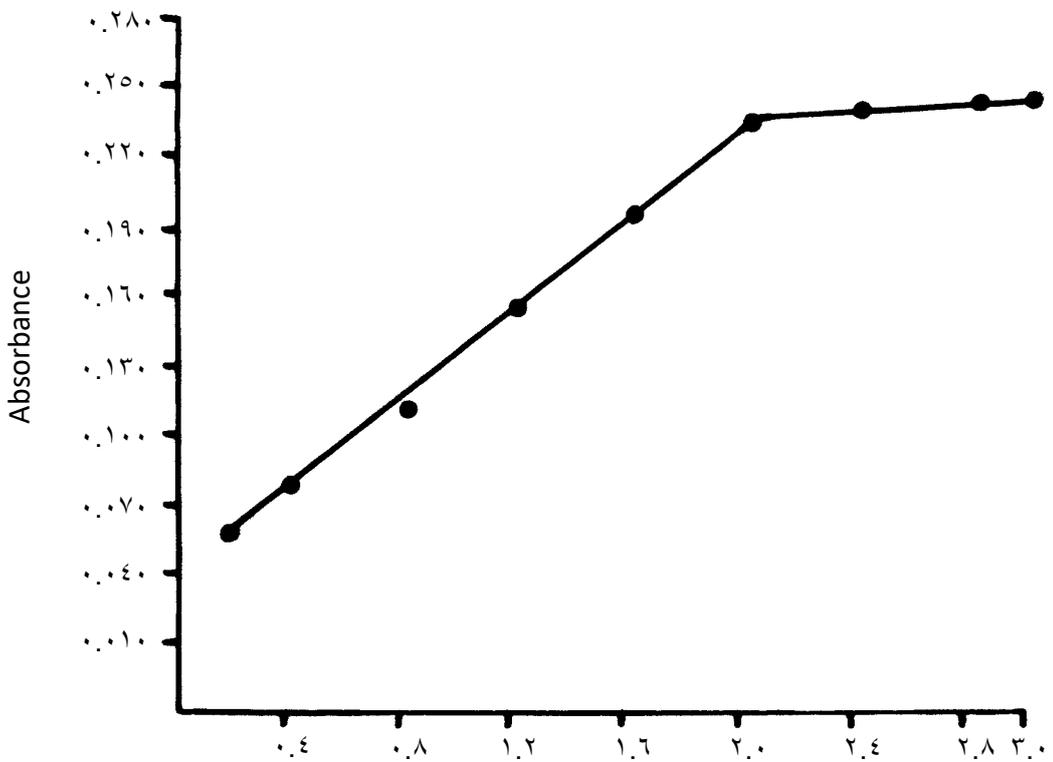
(*)Appendix (c) : Correlation Coefficient of Iron Complex.



شكل (١٦-٣) منحنى المعايرة للحديد (III)



الشكل (١٧-٣): طريقة التغييرات المستمرة لمعقد الحديد عند $pH = 3.5 - 4.0$



الشكل (٣-١٨): طريقة النسبة المولية لمعدن الحديد عند $\text{pH} = 3.5 - 4.0$

٦-٥-٣ تعيين شحنة المعقد :

لتعيين شحنة المعقد المتكون من تفاعل الكاشف (٢Me) مع ايون الحديد (III) فقد تم امرار المعقد الذائب على المبادل الايوني الموجب مرة ، والمبادل الايوني السالب مرة اخرى، ويبين الجدول (٩-٣) تغير قيم امتصاصية معقد الحديد قبل وبعد امراره على المبادل الايوني (الموجب والسالب):

الجدول(٩-٣) قيم امتصاصية معقد الحديد 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	١.٣٢٠	٠	١.٣٢٠
١	١.٣١٢	١	٠.٧٣٩
٢	١.٣١١	٢	٠.٦٩٧
٣	١.٣١٠	٣	٠.٥٧٦
٤	١.٣١١	٤	٠.٥٧٤

حيث يلاحظ من النتائج في الجدول اعلاه انخفاض قيم الامتصاصية للمعقد بعد امراره على المبادل السالب وعدم تغيرها عند امراره على المبادل الموجب ، وهذا يعني ان جزءاً من المعقد قد احتجز بالعمود المعبأ بمادة المبادل السالب مما يدل على ان المعقد يحمل شحنة سالبة.

٧-٥-٣ الدقة والضبط :

لقد تم حساب الانحراف القياسي النسبي المئوي لتركيز (٥٠) جزء بالمليون من محلول ايون الحديد

(III) للتعبير عن دقة الطريقة التحليلية لتقدير الحديد باستخدام الكاشف (٢Me) وكما يلي :

مربع الانحراف (Xi - \bar{X})	الانحراف عن المعدل (Xi - \bar{X})	الامتصاص Xi	رقم القراءة
٠,٠	٠,٠	٠,٩٧٠	١
1×10^{-6}	+ ٠,٠٠١	٠,٩٧١	٢
4×10^{-6}	- ٠,٠٠٢	٠,٩٦٨	٣
4×10^{-6}	+ ٠,٠٠٢	٠,٩٧٢	٤
4×10^{-6}	+ ٠,٠٠٢	٠,٩٧٢	٥
1×10^{-6}	- ٠,٠٠١	٠,٩٦٩	٦
4×10^{-6}	- ٠,٠٠٢	٠,٩٦٨	٧
$\Sigma(Xi - \bar{X})^2$ = 18×10^{-6}		$\Sigma Xi = 6,790$ المعدل $\bar{X} = 0,970$	

وبالتعويض في العلاقة : $S.D = \sqrt{\frac{\sum (xi - \bar{x})^2}{(n-1)}}$ ينتج

$$0,001730 = \sqrt{\frac{18 \times 10^{-6}}{6}} = S.D$$

ولحساب قيمة R.S.D % نعوض بالعلاقة : $\% R.S.D = 100 \times \frac{S.D}{\bar{X}}$

$$\% 0,18 = 100 \times \frac{0,001730}{0,970} = \% R.S.D$$

$$\text{وقيمة حد الكشف هي : D.L.} = \frac{50 \times 0.001730 \times 3}{0.970}$$

$$\text{D.L} = 0.27 \text{ جزء بالمليون حديد .}$$

ومن قيمة R. S.D % الواطئة يستدل على ان الطريقة ذات دقة جيدة .

ولقد تم حساب كل من الخطأ النسبي المئوي ونسبة الاستيعادية للتعبير عن ضبط الطريقة التحليلية (باستخدام المعادلتين ٤ و ٥ من الفصل الثاني) وتركيز (٢٤) جزء بالمليون من محلول ايون الحديد (III) وكما يلي :-

$$\text{القيمة الحقيقية} = 24.0 \text{ جزء بالمليون}$$

$$\text{القيمة التحليلية} = 23.8 \text{ جزء بالمليون}$$

$$d = 0.2 \text{ جزء بالمليون}$$

$$\% E_{rel} = 100 \times \frac{0.2}{24.0} = 0.83\%$$

$$\% R_e = 100 - 0.83 = 99.17\%$$

ومن خلال قيم كل من $\% E_{rel}$ و $\% R_e$ يمكن ان نستدل على ان الطريقة المتبعة في تحليل الحديد باستخدام الكاشف (٢ Me) ذات ضبط جيد .

٣-٥-٨ حجب الايونات المتداخلة مع ايون الحديد (III) .

خلال هذه الدراسة تم استخدام العديد من عوامل الحجب المختلفة لحجب ايونات VO_3^- , WO_4^{2-} (Ag^+ , Hg^{2+} , MoO_4^{2-} , عن ايون الحديد (III) وباستخدام تراكيز مختلفة لكل من هذه الايونات المتداخلة وايون الحديد (III) وكما يلي :

- ١- ايون الفضة (I) : يمكن ان يحجب باستخدام (٢) مليلتر من الثايوريا بتركيز (٠.١) مولاري و(٠.٧) مليلتر من ثايوسلفات الصوديوم بتركيز (١) مولاري وكذلك باستخدام (٠.٦) مليلتر من (٠.٥) مولاري .

٢- ايون الزئبق (II): يمكن ان يحجب باستخدام (٠.٤) مليلتر من نترتيت الصوديوم بتركيز (١٠^{-٤}×٥) مولاري ، وكذلك باستخدام (٠.٣) من (١٠^{-٤}×٧.٥) مولاري ليوديد البوتاسيوم وايضاً باستخدام (٠.٣) مليلتر من (٠.٥) مولاري لثايوسيانيد البوتاسيوم .

٣- ايون الموليبيدات :- يمكن ان يحجب باستخدام (٠.٢٥) مليلتر من حامض التارتاريك بتركيز (٠.٥) مولاري .

٤- ايون التنكستات :- يمكن ان يحجب باستخدام (٠.٢٥) مليلتر من حامض التارتاريك بتركيز (٠.٥) مولاري .

٥- ايون الفنادات :- يمكن ان يحجب باستخدام (٠.٣) مليلتر من EDTA بتركيز (٠.٥) مولاري .

كما تم حجب ايوني الفضة (I) والزرنيق (III) عند تواجدهما سوية مع ايون الحديد (III) في محلول التفاعل باستخدام (٠.٤) مليلتر من ثايوسلفات الصوديوم بتركيز (٠.٥) مولاري لكلا الايونين .

ويخلص الجدول (٣-١٠) النتائج المستحصلة لحجب الايونات اعلاه التي تتداخل عند تفاعل ايون الحديد (III) مع الكاشف (٢Me) .

الجدول (٣-١٠) حجب بعض الايونات التي تتداخل عند تفاعل ايون الحديد (III) مع الكاشف (٢Me)

الخطأ النسبي %	افضل عامل حجب [التركيز مولاري، (الحجم) مليلتر	الايون المتداخل (جزء بالمليون)	ايون الحديد (III) (جزء بالمليون)
٠.٦	Thiourea (٢), [٠.٥]	Ag ⁺ ٣٠	٢٠
٠.٤	Na ₂ S ₂ O ₃ (٠.٧), [١]	Ag ⁺ ٤٠	٢٠
-٠.٥	KSCN (٠.٦), [٠.٥]	Ag ⁺ ٣٠	٢٠
٠.١	NaNO ₂ (٠.٤), [٥×١٠ ^{-٤}]	Hg ²⁺ ٣٠	٢٠
٠.٠	KI (٠.٣), [٧.٥×١٠ ^{-٤}]	Hg ²⁺ ٣٠	٢٠

٢٠	٣٠ Hg ^{٢+}	KSCN (٠.٣), [٠.٥]	- ٠.٨
٤٠	٢٥ MoO _٤ ^{٢-}	Tartaric aid (٠.٢٥), [٠.٥]	-٠.١
٤٠	٤٠ WO _٤ ^{٢-}	Tartaric aid (٠.٢٥), [٠.٥]	٠.٠
٤٠	٣٠ VO _٣ ⁻	EDTA (٠.٣), [٠.٥]	- ١.٠
٢٠	٤٠ Ag ⁺ ٤٠ Hg ^{٢+}	Na _٢ S _٢ O _٣ (٠.٤), [٠.٥]	

٦-٣ تفسير استقرارية المعقدات المتكونة .

لقد بينت نتائج ثوابت الاستقرارية للمعقدات الثلاثة على ان معقد الحديد اكثر استقراراً من معقد الزئبق وهذا بدوره اكثر استقراراً من معقد الفضة، ويمكن اعطاء تفسير لهذا التسلسل في الاستقرارية بالنقاط الآتية :

١- من عوامل استقرارية المعقدات ، هو ان الحامض اللين (Soft acid) يكوّن اواصر قوية مع القاعدة اللينة (Soft base) والحامض العسر (Hard acid) يكوّن اواصر قوية مع القاعدة العسرة (Hard base) (١٣١) .

وكما اشرنا في الفصل الاول على ان Ag⁺ , Hg^{٢+} هما حوامض لينة وان Fe^{٣+} هو حامض عسر ، ولما كانت ذرة اوكسجين الكاشف هي قاعدة عسرة ، فبهذا يكون المعقد المتكون بين الكاشف (٢Me) و Fe^{٣+} اكثر استقراراً مما لو تفاعل هذا الكاشف مع Ag⁺ , Hg^{٢+} لتكوين معقديهما . اما سبب كون معقد الزئبق اكثر استقراراً من معقد الفضة فانه يمكن ان يعود الى :

أ- ان نسبة الكاشف (٢Me) في معقد الزئبق هي (٢) مول لكل (١) مول من الايون الفلزي وبهذا عند حساب ثابت عدم الاستقرارية ستكون قيمته اعلى (كما في المعادلة ٢ من الفصل الاول) بالاعتماد على قيمة n.

١
٠

ب- من العوامل المهمة في استقرارية المعقدات هي نسبة (الشحنة \ نصف القطر الايوني) او ما^١ تسمى بالجهد الايوني^(١٣٢) (Ionic potential) فكلما تزداد شحنة الايون الفلزّي ويقل نصف قطره ستكون قيمة الجهد الايوني عالية ومن ثم يكون المعقد المتكون اكثر استقراراً، اذ ان قيم الجهد الايوني هي ٠.٨٣ ، ١.١٨ ، ٤.٦٩ لكل من ايونات Ag^+ ، Hg^{2+} ، Fe^{3+} على التوالي .

٢- الوضعية الفراغية^(١٣٣) : كلما تكون الذرات المانحة بوضعية فراغية ملائمة لتكوين او اصر مع الايون الفلزّي تكون اكثر ارجحية للتناسق (أي اكثر استقراراً) مع الاخذ بنظر الاعتبار عدد الحلقات المتكونة (يفضل حلقات كيليتية خماسية او سداسية) او بعبارة اخرى ما يسمى بالتأثير المخلبي (Chelate effect) . فكلما يكون الكاشف العضوي قادراً على تكوين حلقة مخلبية مع الايون الفلزّي سوف يكون المعقد اكثر استقراراً مما لو تأصر الايون الفلزّي مع ذرات موجودة في الكاشف ولكنها لاتكون حلقة مخلبية ، وهذا هو سبب عدم تأصر Hg^{2+} ، Ag^+ مع ذرة الكبريت او النتروجين الموجودة في حلقة ثيازول الكاشف اضافة الى الاعاقة الفراغية .

٣-٧ الرواسب .

٣-٧-١ اطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات المتكونة:

تبيين الاشكال (٣-١٩) و (٣-٢٠) و (٣-٢١) و (٣-٢٢) اطياف الاشعة تحت الحمراء لكل من الكاشف (٢Me) ورواسب معقدات الفضة والزنك والحديد على التوالي .

وعند المقارنة بين اطياف المعقدات من جهة وطيف الكاشف الحر من جهة اخرى لوحظ وجود تشابه بين اطياف المعقدات ولكنها تختلف عن طيف الكاشف الحر، وان سبب هذا التشابه يعود الى وجود نفس التأثيرات على اهتزازات الكاشف^(١٣٤) .

لقد اظهر طيف الكاشف حزمة امتصاص عند (٣١٠٠) سم^{-١} تعود الى مجموعة الـ (OH) لحلقة الكاتيكول ، الا انها منزاحة الى تردد اوطأ من التردد الخاص بتذبذب المط لمجموعة الـ (OH) الذي يقع بين الترددات (٣٦١٠ - ٣٦٤٠) سم^{-١} ، وهذا يعود الى التأصر الهيدروجيني الضمني (Intramolecular hydrogen bonding) في جزيئة الكاشف. وفي حالة المعقدات يلاحظ اختفاء

١

٠

هذه الحزمة ، وهذا يدل على حدوث التناسق عن طريق ذرة الاوكسجين لمجموعة الـ (OH) العائده^٢ لحلقة الكاتيكون.

وبالنسبة لمعقد الحديد يلاحظ وجود اتساع عند المنطقة المحصورة بين الترددات (٣٢٠٠-٣٥٨٠) سم^{-١} وهذا يعود الى وجود جزيئات الماء المتناسقة (Coordinated water) مع الايون الفلزي . اذ ان جزيئات الماء تمتص في منطقة الترددات (٣٢٠٠-٣٥٥٠) سم^{-١} .

ولقد حدد (Gamo)^(١٣٥) الحزم عند (٦٥٠-٨٨٠) سم^{-١} للاملاح اللاعضوية لشكل التارجح (rocking) للماء المتناسق ، واوضح (Shimanouchi و Nakagawa)^(١٣٦) ان موقع التارجح والتمايل (wagging) للمعقدات المائية (aquo complex) تظهر بحدود (٦٠٠ - ٩٠٠) سم^{-١} و (٤٥٠-٦٥٠) سم^{-١} على التوالي ، كما ان مط الاصرة (M-OH_٢) تظهر بحدود (٤٠٥) سم^{-١} وفي معقد الحديد ظهرت حزمة عند (٤٠٥) سم^{-١} تعود الى مط الاصرة (M-OH_٢) وحزمتين عند (٤٧٠ , ٦٠٠) سم^{-١} تعود الى شكل التمايل للماء المتناسق وحزمة عند (٩٥٠) سم^{-١} تعود الى شكل التارجح للماء المتناسق .

ويلاحظ في اطيف المعقدات تغير شكل وشدة وموقع امتصاص حلقة البنزين وحلقة الثايازول من الترددات (١٦٠٠ , ١٦٢٠) سم^{-١} و (١٤٨٠ , ١٥٢٠) سم^{-١} للحلقتين على التوالي الى حزم عريضة متداخلة عند منطقة الامتصاص الواقعة ضمن ترددات (١٣٥٠-١٦٠٠) سم^{-١} ، وهذا يؤكد حدوث التناسق عن طريق ذره الاوكسجين .

اذ ان اياً من الايونات الفلزية الثلاثة خلال تناسقه مع ذرة الاوكسجين سوف يؤدي ذلك الى سحب شحنة الاصرة (في الحلقة البنزينية والتي سوف تكون في تبادل الكتروني مع حلقة الثايازول) ومن ثم يؤدي الى اختلاف تذبذب اواصر C = N و C = C من مجال طاقة عالية الى مجال طاقة واطئة مع تغير في الشكل والشدة .

وفي المنطقة المحصورة بين (٤٠٠-١٠٠٠) سم^{-١} تم تمييز حزم جديدة غير موجودة في طيف الكاشف تعود الى تذبذب المط للاصرة المتكونة بين الفلز - اوكسجين (O- M)

١

٠

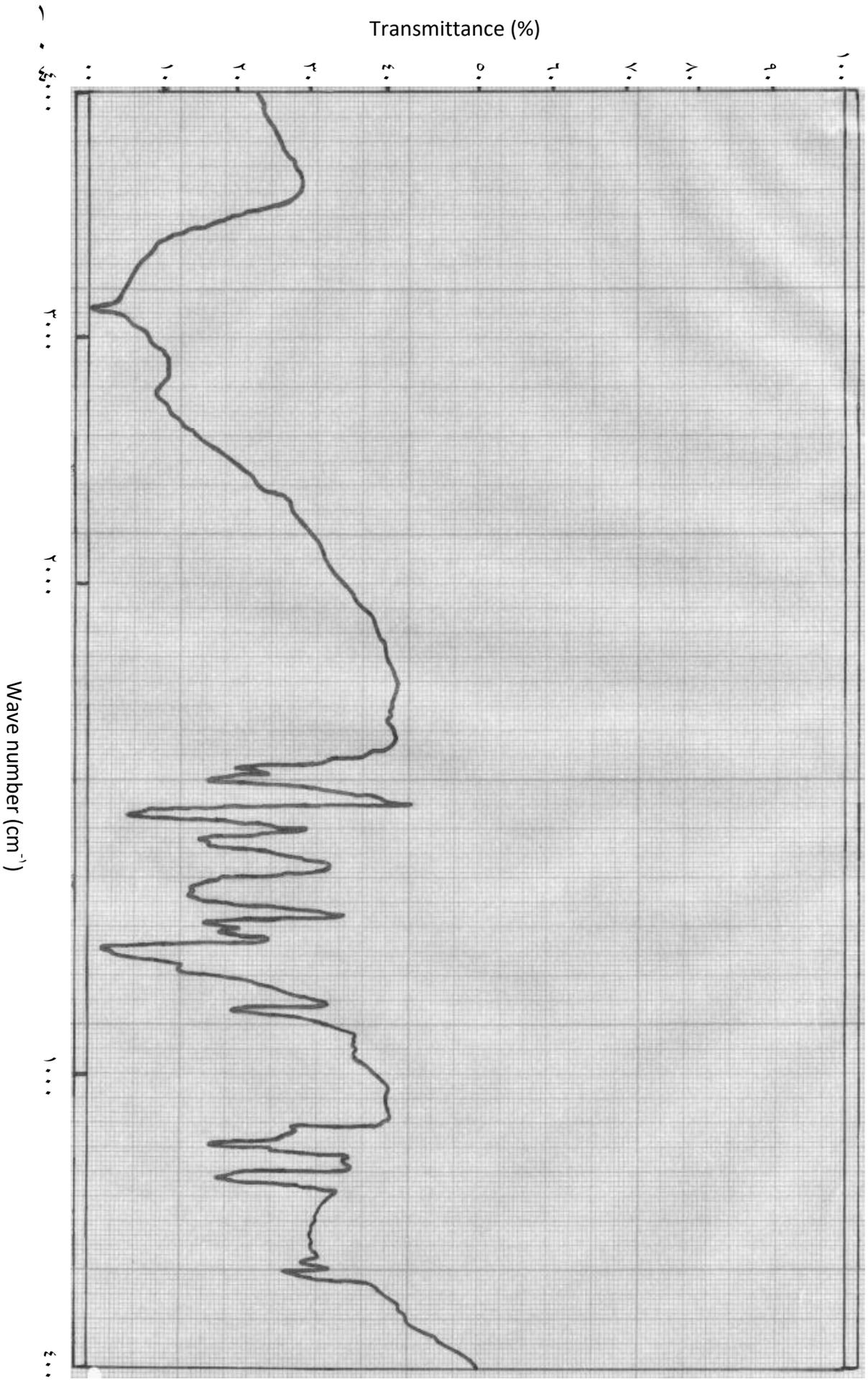
٣

والجدول ادناه يبين مواقع هذه الحزم ، وهذا يتفق مع ما بينه (Nakamoto)^(١٣٧) لمواقع الحزم التي تتكون بين (O-M) كما بين (Betteridge)^(١٣٤) بان حزم الاواصر بين (O- M) تظهر عند (٤٠٠-١٠٠٠) سم^{-١} وان الحزم عند ترددات (٤٠٠-٥٠٠) سم^{-١} تكون ضعيفة . وقد اشارت دراسة^(١٣٨) اخرى بان الاواصر بين الفلز - الاوكسجين لمجموعة من معقدات الثيازول المعوضة تكون متوسطة الشدة ، وبين (Singh)^(١٣٩) بان حزماً جديدة تظهر عند (٤٢٥-٤٧٠) سم^{-١} ناتجة من ارتباط الايون الفلزي مع احد معوضات الثيازول .

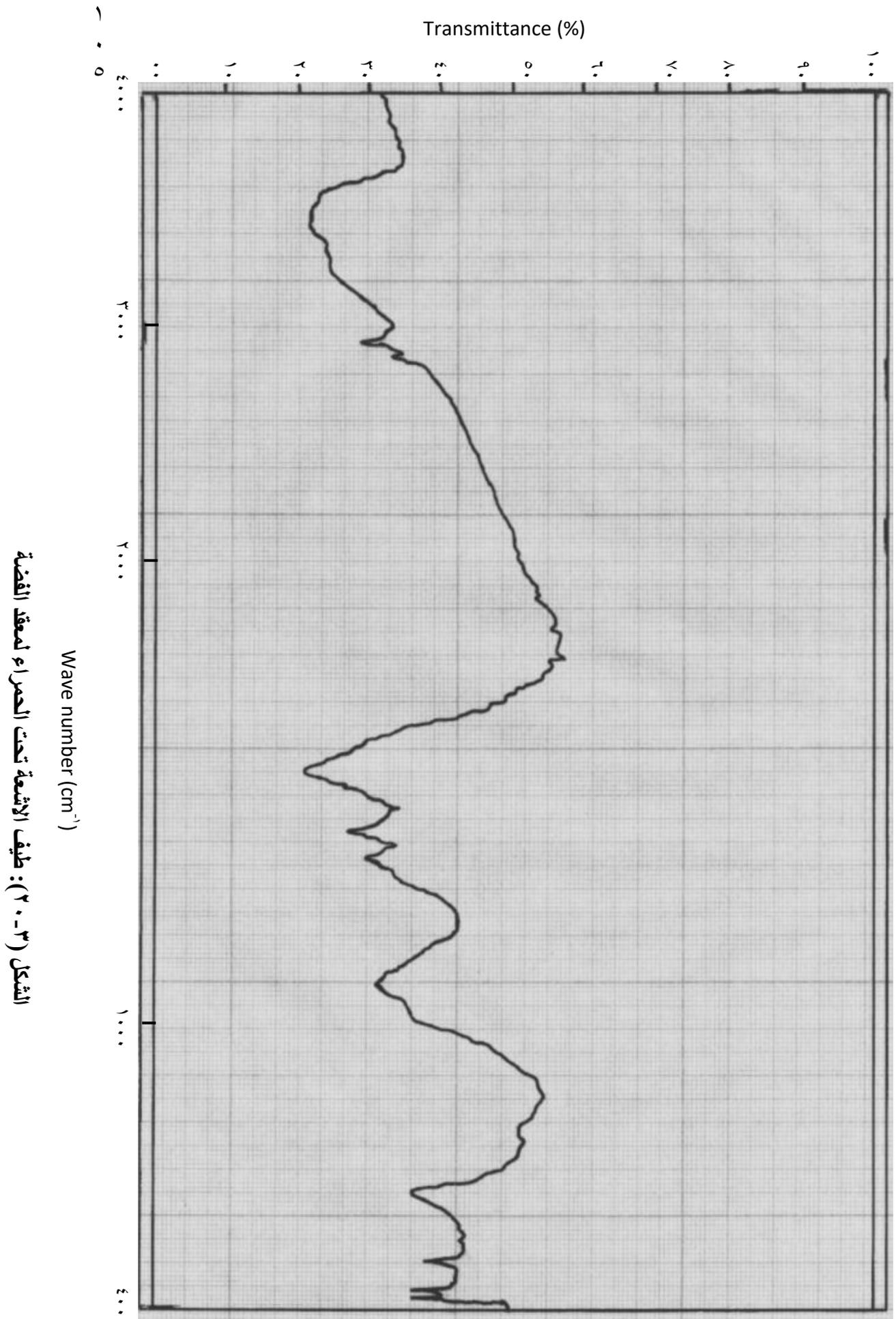
الجدول (١١-٣) حزم الامتصاص المتكونة بين الفلز وذرات الاوكسجين في المعقد

العنصر	تردد تذبذب المط للاصرة O-M (سم ^{-١})
Ag	٤٣٠ w, ٤٤٠ m, ٥٠٠ w, ٦٥٠ s
Hg	٤٢٠ w, ٤٤٢ w, ٥٠٠ w, ٦٥٠ s
Fe	٤٣٠ w, ٥١٥ w, ٦٥٨ s

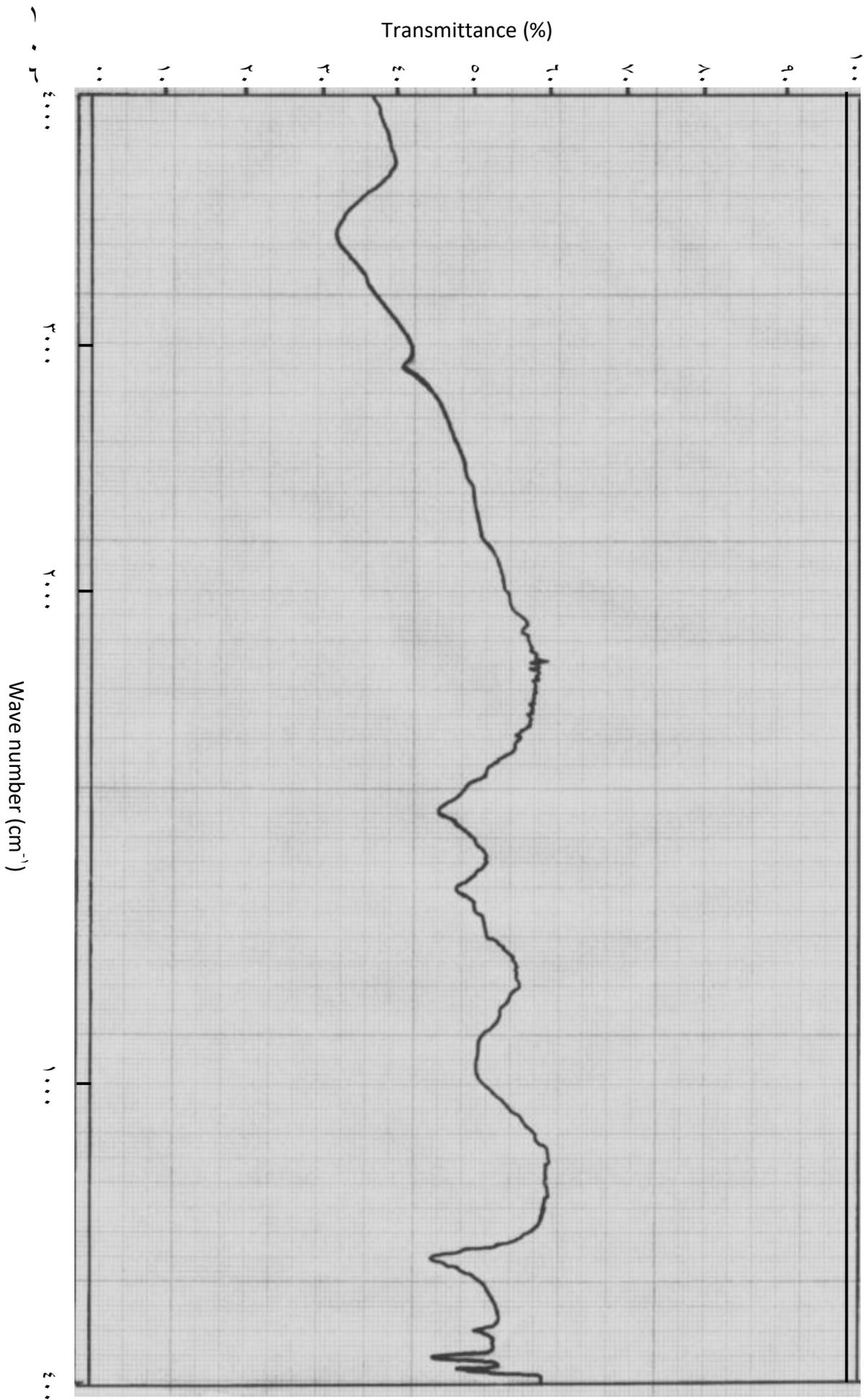
Transmittance (%)



الشكل (٣-٩): طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (Me²)

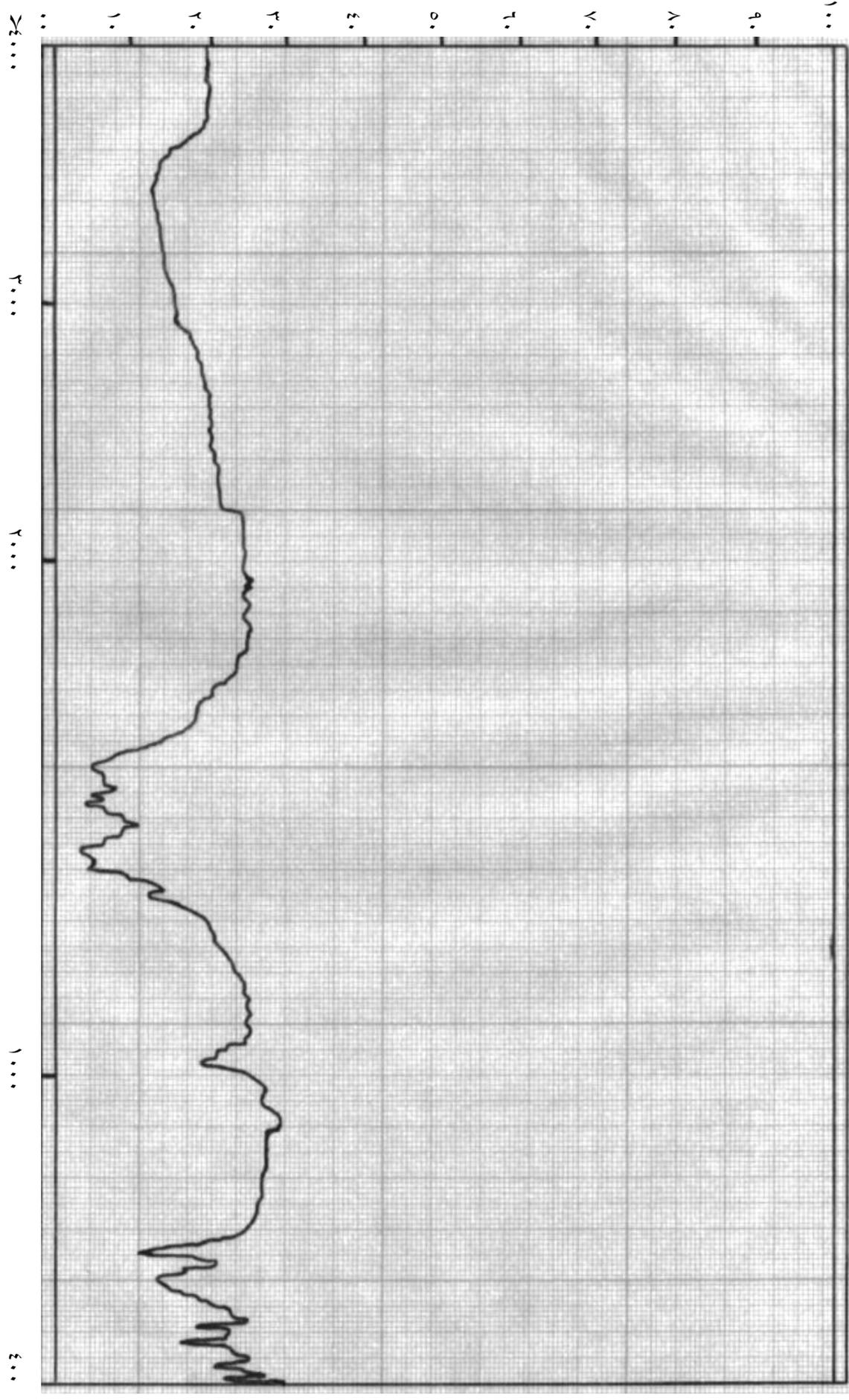


الشكل (٣-٢٠): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدن الفضة



الشكل (٣-٢١): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعد الزئبق

Transmittance (%)



الشكل (٣-٢١): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدن الحديد

٣-٧-٢ ذوبانية الرواسب :

يبين الجدول (٣-١٢) بعض الصفات الفيزيائية لرواسب المعقدات المتكونة مثل اللون والطبيعة ودرجة انصهارها مع قابلية ذوبانها في المذيبات المدونة .

اذ يتبين من الجدول ان هذه الرواسب لا تذوب في مذيبات رابع كلوريد الكربون والكلوروفورم والايثانول والديوكسان وكلوروبنزين و ١ ، ٢ ثنائي كلوروايثان ، ولكنها تذوب في ثنائي مثيل سلفوكسايد (DMSO) وثنائي مثيل فورمامايد (DMF) والنايتروميثان والماء المقطر والميثانول والاسيتون . وكانت ذوبانية رواسب معقدي الحديد والزنك متقاربة نوعاً ما واكثر مما هو عليه لذوبانية معقد الفضة .

ان ذوبانية رواسب المعقدات في تلك المذيبات يتفق وتصنيف (Dack)^(١٤٠) للمذيبات اعتماداً على تركيب المذيب وقيمة العامل الكهروستاتيكي (Electrostatic Factor EF) والذي يُعرف بحاصل ضرب ثابت العزل (Dielectric Constant ϵ) بعزم ثنائي القطب (μ Dipolar moment أي) ($\epsilon \times \mu = EF$) ، اذ قسم Dack المذيبات الى اربعة اقسام اعتماداً على قيم EF هي :

قيم EF

الصف ١ : المذيبات الهيدروكاربونية (Hydrocarbon solvents) ٠ - ٢ الصف II

: مذيبات الوهب الالكتروني (Electron-donor solvents) ٢٠ - ٢

الصف III : المذيبات الهيدروكسيلية (Hydroxylic solvents) ١٥ - ٥٠

الصف IV : مذيبات بروتية ثنائية القطب (Dipolar aprotic solvents) ≤ ٥٠

اذ ان المذيبات التي ذابت فيها رواسب المعقدات الثلاثة تقع تحت الصف الرابع ، عدا الماء والميثانول . كما ان هذه النتيجة تعزز الحقيقة التي اكدها Dack على ان هنالك تأثيرات خاصة للمذيب مع جزيئات المذاب تعمل على تقليل تأثير ثابت العزل في الاذابة (أي انه لا يكون لثابت العزل وكما هو متعارف عليه الدور الرئيس في عملية الاذابة) بوصفها احدى الصفات الهامة للمذيب . فمثلاً قيمة ثابت العزل للماء هي (٧٨.٥) ولمذيبي DMF والنايتروميثان هي (٣٦.٧ , ٣٥.٨٧) على التوالي ، في حين تكون ذوبانية رواسب المعقدات في هذين المذيبين اكثر مما هو عليه في الماء .

٣-٧-٣ التوصيلية المولارية :

تستخدم التوصيلية المولارية بشكل واسع في الكيمياء التناسقية للتعرف على صيغ المركبات ان كانت ايونية ام لا (١٤١) .

اذ قيست التوصيلية المولارية للمعقدات عند تركيز (١.٠ × ١٠^{-٣}) مولاري وعند درجة حرارة (٢٥) م^o باستخدام مذبي DMF والنايتروميثان ، الجدول (٣-١٣) .

الجدول (٣-١٣) التوصيلية المولارية لرواسب المعقدات الثلاثة في مذبي DMF والنايتروميثان

التوصيلية المولارية (سم ^٢ . اوم ^{-١} . مول ^{-١}) باستخدام		المركب
النايتروميثان	DMF	
٨٤	٧٨	معقد الفضة
١٧١	١٦٦	معقد الزئبق
١٥٧	١٣٤	معقد الحديد

لقد اعطت نتائج التوصيلية المولارية في الجدول اعلاه دعماً لنتائج تكافؤية المعقدات (نسبة الايون الفلزّي الى الكاشف) اذ ان القيم المستحصلة في مذبي DMF النايتروميثان تتفق مع ما ورد في الادبيات (١٣٩-١٤٢) على ان معقد الفضة الكتروليت (١:١) ، اما معقد الزئبق والحديد فان قيم التوصيلية المولارية لهما ضمن قيمة (٢:١) الكتروليت .

٣-٧-٤ تحليل العناصر الدقيق لرواسب المعقدات :

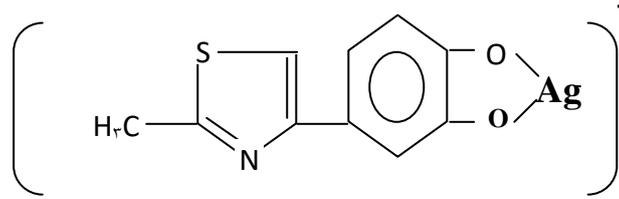
يبين الجدول (٣-١٤) نتائج تحليل العناصر الدقيق المحسوبة والموجودة لرواسب معقدات الفضة والزرئبق والحديد وكذلك الكاشف (٢Me) .

الجدول (٣-١٤) نتائج تحليل العناصر الدقيق الموجودة والمحسوبة لرواسب المعقدات الثلاثة والكاشف^(١) (٢Me).

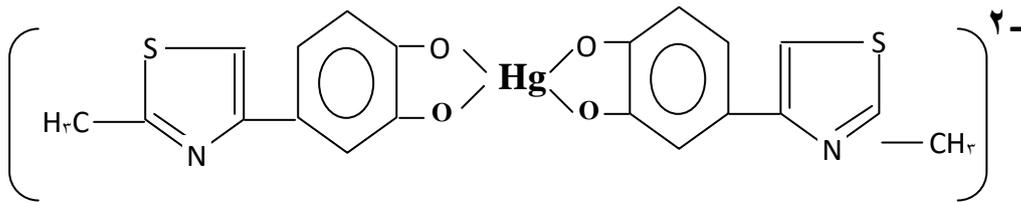
المركب (الوزن الجزيئي)	C %		H %		N%
	Found	Calc.	Found	Calc.	Calc. Found
	المحسوبة الموجودة		المحسوبة الموجودة		المحسوبة الموجودة
C _{١٠} H _٧ O _٢ NSAg (٣١٣.١١)	٣٩.٦٥	٣٨.٣٦	٣.٠٦	٢.٢٥	٤.٦٢ ٤.٤٧
C _{٢٠} H _{١٤} O _٤ N _٢ S _٢ Hg (٦١١.٠٧)	٤٠.٧٥	٣٩.٣١	٦.٠٠	٤.٥٨	٢.٠٧ ٢.٣٠
C _{٢٠} H _{١٨} O _٨ N _٢ S _٢ Fe (٥٠٢.٣٥)	٤٦.٧٥	٤٧.٨١	٣.٧٥	٣.٦١	٥.١١ ٥.٥٧
C _{١٠} H _٩ NO _٢ S (٢٠٧.٢)	٥٧.٦٥	٥٧.٩١	٤.٥٢	٤.٣٤	٦.٦٠ ٦.٧٥

٣ - ٨ اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المتكونة.

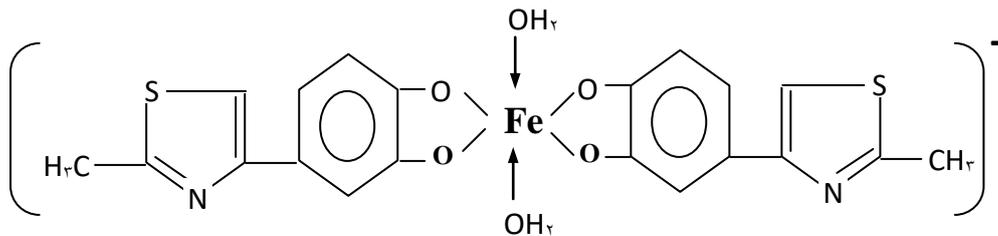
من خلال النتائج التي تم الحصول عليها ، وهي نسبة الفلز الى الكاشف والتوصيلية المولارية ، وتحليل العناصر الدقيق ، واطياف الاشعة تحت الحمراء وشحنة المعقدات الناتجة. واعتماداً على خصائص مركبات البايروكالكول والبايروكاتيكول^(١٤٣) يمكن ان نقترح الصيغ التركيبية التالية للمعقدات المتكونة :



الصيغة التركيبية المقترحة لمعقد الفضة



الصيغة التركيبية المقترحة لمعقد الزئبق



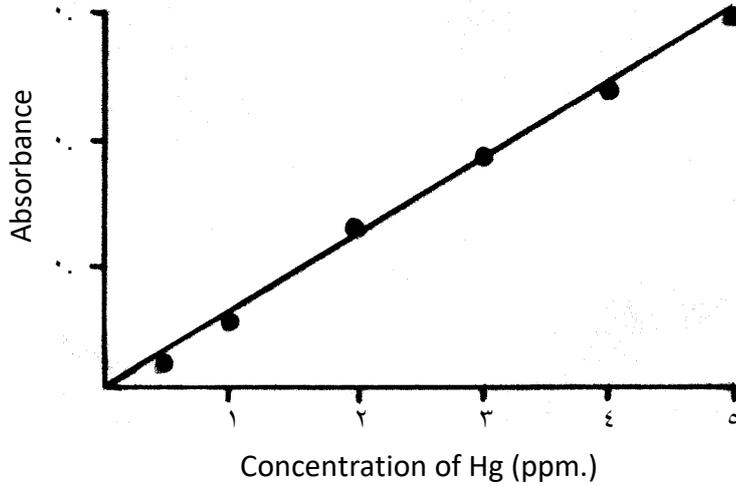
الصيغة التركيبية المقترحة لمعقد الحديد

٣ - ٩ التطبيقات .

٣-٩-١ تقدير ايون الزئبق (II) باستخدام كاشف الدايتيازون^(١٢٩) :

يبين الشكل (٣-٢٢) منحنى المعايرة المباشرة لمعقد الزئبق مع الدايتيازون ضمن المدى (٥.٠-٠.٥) جزء بالمليون . وباستخدام طريقة الاسقاط تم ايجاد تركيز ايون الزئبق (II) في نموذج الطين المدروس ويساوي (١٠٠) مايكروغرام \ غرام طين جاف .

كذلك تم تحليل ايون الزئبق (II) في النموذج نفسه باستخدام الطريقة التحليلية قيد البحث مع كاشف (٢Me) وقد وجد بان التركيز (١٠٧) مايكروغرام \ غرام طين جاف . وهذا يدل على امكانية استخدام هذه الطريقة التحليلية في تقدير الزئبق في عينات ذات مناشيء مختلفة .



الشكل (٣-٢٣) منحنى المعايرة للزئبق (II) باستخدام كاشف الدايتيازون عند الطول الموجي (٤٨٥) نانومتر

٣-٩-٢ تقدير ايون الحديد (III) باستخدام طريقة الامتصاص الذري:

١

١

٣

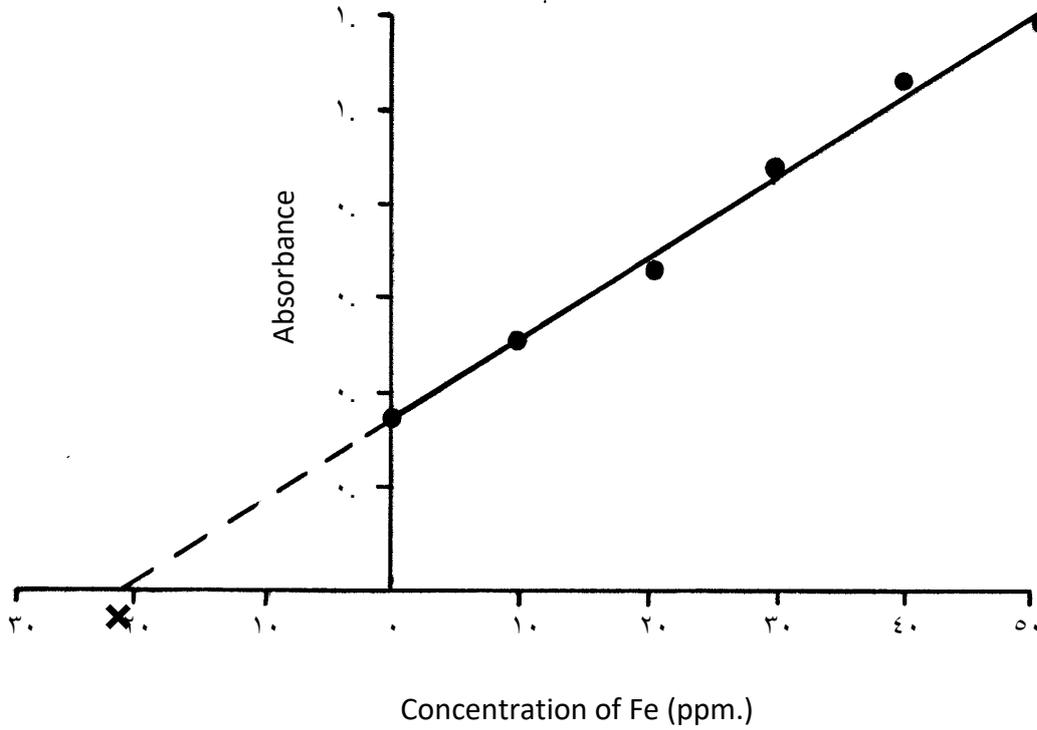
يبين الشكل (٢٣-٣) طريقة الاضافات القياسية للحديد (III) في نموذج الطين. ومنه وجد بان

تركيز الحديد يساوي (٤١٢٢) مايكروغرام \ غرام طين جاف .

كذلك تم تحليل ايون الحديد (III) في النموذج نفسه باستخدام الطريقة التحليلية قيد البحث مع كاشف (

٢Me) وقد وجد بان التركيز يساوي (٤١١٥) مايكروغرام \ غرام طين جاف .

ومن تقارب النتائج للطريقة المتبعة مع طريقة الامتصاص الذري يستدل على انه يمكن ان نستخدم هذه الطريقة التحليلية في تقدير الحديد في عينات ذات مناشىء مختلفة .



الشكل (٢٤-٣) طريقة الاضافات القياسية للحديد (III)

١٠-٣ الاستنتاجات والتوصيات .

١

١

من خلال النتائج المستحصلة من البحث تبين ان بالامكان استخدام الكاشف (٢Me) في التحليل^٤

الطيقي لمجموعة من الايونات الفلزية . اذ انه يكون معها معقدات (على شكل محاليل ملونة او رواسب ملونة) وهذه المعقدات لها قمم امتصاص عظمى يمكن من خلالها تقدير هذه الايونات كميأً للتراكيز التي تقع ضمن منحنى المعايرة لكل ايون .

اذ تم تقدير الفضة (I) بهذا الكاشف بمدى يتراوح بين (٠.٧ - ٤٠) جزء بالمليون والزنبق بمدى يتراوح بين (٠.٨ - ٥٠) جزء بالمليون والحديد بمدى يتراوح بين (٠.٥ - ٥٠) جزء بالمليون .

وتم كذلك تعيين الظروف الفضلى لكل معقد مثل (حجم محلول الكاشف ، الدالة الحامضية ، الفترة الزمنية ودرجة الحرارة) اضافة الى تعيين نسبة الفلز الى الكاشف لكل معقد .

ومن خلال حساب قيم درجة التفكك وثابت الاستقرارية ومعامل الامتصاص المولاري والانحراف القياسي النسبي المئوي والضبط يمكن ان نستنتج بان الطريقة التحليلية سهلة وحساسة وسريعة وذات دقة وضبط جيدين ، اضافة الى كونها لا تتطلب أي تعقيدات او تحضيرات مسبقة مثل الفصل ، التبادل الايوني ، الخ .

كما يؤمل مستقبلاً في امكانية استخدام هذه الطريقة التحليلية في مجالات تطبيقية عديدة كتقدير هذه العناصر مثلاً في الفولاذ والتربة والصخور والمياه الصناعية والطبيعية والمواد البايولوجية وفي السبائك المختلفة .

1
1
0

1
1
1

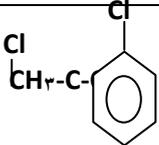
الجدول (٣- ٧) مقارنة بين حساسية تقدير ايونات Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ag^+ طيفياً باستعمال الكاشف (Me_2)

معدل الامتصاص النوع (مليتر. غرام ^{-١} . سم ^{-١})	معدل معامل الامتصاص المولاري (لتر . مول ^{-١} . سم ^{-١})	مدى التقدير (جزء بالمليون)	المركب
٠.٠١٢٦	١٣٦٢	٤٠ - ٠.٧	معقد الفضة
٠.٠٠٨٦	١٧٢٠	٥٠ - ٠.٨	معقد الزئبق
٠.٠٥٣٣	٢٩٨٠	٥٠ - ٠.٥	معقد الحديد

الجدول (٨-٣) مقارنة بين درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعادن المتكونة

درجة التآكل (α)	قيمة الامتصاص عند وجود زيادة من الكاشف (E_m)	قيمة الامتصاص عند وجود حجوم متساوية (E_s)	تركيز الكاشف = تركيز الايون (مولاري)	المركب
٠.١٤٤	٠.١٣٩	٠.١١٩	3.2×10^{-4}	معقد الفضة
٠.١٣٠	٠.١٠٠	٠.٠٨٧	3.2×10^{-4}	معقد الزئبق
٠.٠٨٥	٠.١١٨	٠.١٠٨	3.2×10^{-4}	معقد الحديد

الجدول (١٢-٣) بعض الصفات الفيزيائية لرواسب المعادن المتكونة

قابلية الذوبان							درجة			
H_2-CH_2		C_2H_5OH		$CHCl_3$	CCl_4		CH_3NO_2	الطبيعة	اللون	المركب O
لا يذوب	لا يذوب	لا يذوب	لا يذوب	لا يذوب	لا يذوب	يذوب	يذوب	الطبيعية	اسود	معقد الفضة
لا يذوب	لا يذوب	لا يذوب	لا يذوب	لا يذوب	لا يذوب	يذوب	يذوب	الطبيعية	بنّي مسمر	معقد الزئبق
لا يذوب	لا يذوب	لا يذوب	لا يذوب	لا يذوب	لا يذوب	يذوب	يذوب	الطبيعية	اسود	معقد الحديد

Appendix (A):

Correlation Coefficient (r) of Silver Complex

Conc. (ppm) X_i	Deviation from mean $(x_i - \bar{x})$	Square Deviation $(x_i - \bar{x})^2$	ABS. y_i	Deviation from mean $(y_i - \bar{y})$	Square Deviat $(y_i - \bar{y})^2$
٠.٧	-١٧.٤٧	٣٠٥.٢٠٠٩	٠.٠٠١	-٠.١٥٦٤	٠.٠٢٤٤٦٠٩
١	-١٧.١٧	٢٩٤.٨٠٨٩	٠.٠١٠	-٠.١٤٧٤	٠.٠٢١٧٢٦٧
٥	-١٣.١٧	١٧٣.٤٤٨٩	٠.٠٤٤	-٠.١١٣٤	٠.٠١٢٨٥٩٥
١٠	-٨.١٧	٦٦.٧٤٨٩	٠.٠٧٥	-٠.٠٨٢٤	٠.٠٠٦٧٨٩٧

1
2
.

10	-3.17	10.0489	0.132	-0.204	0.0007401
20	+1.83	3.3489	0.170	+0.176	0.0003097
20	+7.83	47.6489	0.221	+0.636	0.0040449
30	+11.83	139.9489	0.240	+0.876	0.0076737
30	+16.83	283.2489	0.311	+0.1036	0.0230929
40	+21.83	476.0489	0.37	+0.2026	0.0410477

$\sum x_i = 181.7$		$\sum (x_i - \bar{x})^2$	$\sum y_i = 1.574$		$\sum (y_i - \bar{y})^2$
mean		= 1800.001	mean		= 0.143100
$\bar{x} = 18.17$			$\bar{y} = 0.1074$		

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(N-1)}} \Rightarrow S_x = \sqrt{\frac{18010.001}{(10-1)}} = 14.14213900 \quad ; \quad S_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{(N-1)}} \Rightarrow$$

$$S_y = \sqrt{\frac{0.1431504}{(10-1)}} = 0.127117400$$

$$\Rightarrow S_x \times S_y = 1.783069941$$

$$S_{yx} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(N-1)} \Rightarrow S_{yx} = \frac{16.02112}{(10-1)} = 1.780124444$$

$$r = \frac{S_{yx}}{S_x \times S_y} \Rightarrow r = \frac{1.780124444}{1.783569941} = 0.998068202 \Rightarrow \boxed{r \cong 0.9981}$$

Appendix (B):

Correlation Coefficient (r) of Mercury Complex

1
2
1

Conc. (ppm) Xi	Deviation from mean (xi - \bar{x})	Square Deviation (xi - \bar{x}) ²	ABS. Yi	Deviation from mean (yi - \bar{y})	Sq
0.8	-22.27	490.9029	0.001	-0.142	
1	-22.07	487.0849	0.000	-0.138	
0	-18.07	326.0249	0.027	-0.116	
10	-13.07	170.8249	0.049	-0.094	
10	-8.07	65.1249	0.090	-0.053	
20	-3.07	9.4249	0.120	-0.023	
20	+1.93	3.7249	0.100	+0.007	
30	+6.93	48.0249	0.180	+0.037	
30	+11.93	142.3249	0.224	+0.081	
40	+16.93	287.6249	0.260	+0.117	
40	+21.93	480.9249	0.288	+0.140	
50	+26.93	725.2249	0.320	+0.177	

$\sum_{xi} = 276.8$		$\sum (xi - \bar{x})^2$	$\sum_{yi} = 1.714$		
mean		= 3241.7868	mean		
$\bar{x} = 23.07$			$\bar{y} = 0.143$		

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum (xi - \bar{x})^2}{(N-1)}} \Rightarrow S_x = \sqrt{\frac{3241.7868}{(12-1)}} = 17.1670831 ; \Rightarrow$$

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum (yi - \bar{y})^2}{(N-1)}} \Rightarrow S_y = \sqrt{\frac{0.13886}{(12-1)}} = 0.112304907$$

$$\Rightarrow S_x \times S_y = 1.928804098$$

$$S_{yx} = \frac{\sum (xi - \bar{x})(yi - \bar{y})}{(N-1)} \Rightarrow S_{yx} = \frac{21.19454}{(12-1)} = 1.927776374$$

1
2
3

$$r = \frac{S_{yx}}{S_x \times S_y} \Rightarrow r = \frac{1.926776364}{1.928804098} = 0.9989487 \Rightarrow \boxed{r \approx 0.999}$$

Appendix (C):

Correlation Coefficient (r) of Iron Complex

Conc. (ppm) Xi	Deviation from mean (xi - \bar{x})	Square Deviation (xi - \bar{x}) ²	ABS. Yi	Deviation from mean (yi - \bar{y})	Sq
0.0	-22.04	0.8.0016	0.001	0.440	
1	-22.04	480.7616	0.020	-0.421	
0	-18.04	320.4416	0.100	-0.346	
10	-13.07	170.8249	0.170	-0.271	
10	-8.04	64.6416	0.298	-0.148	
20	-3.04	9.2416	0.397	-0.049	
20	+1.96	3.8416	0.490	+0.044	
30	+6.96	48.4416	0.060	+0.119	
30	+11.96	143.0416	0.682	+0.236	
40	+16.96	287.6416	0.760	+0.319	
40	+21.96	482.2416	0.881	+0.430	
50	+26.96	727.8416	0.970	+0.529	

$\sum_{xi} = 276.5$		$\sum (xi - \bar{x})^2$	$\sum_{yi} = 5.354$		
mean		= 3200.2292	mean		
$\bar{x} = 23.04$			$\bar{y} = 0.446$		

1
2
3

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(N-1)}} \Rightarrow S_x = \sqrt{\frac{3255.2292}{(12-1)}} = 17.2026197 ; S_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{(N-1)}}$$

$$S_y = \sqrt{\frac{1.235348}{(12-1)}} = 0.330118432$$

$$\Rightarrow S_x \times S_y = 0.76491302$$

$$S_{yx} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(N-1)} \Rightarrow S_{yx} = \frac{63.38542}{(12-1)} = 0.762310909$$

$$r = \frac{S_{yx}}{S_x \times S_y} \Rightarrow r = \frac{5.762310909}{5.76491302} = 0.999048729 \Rightarrow \boxed{r \cong 0.9990}$$

REFERENCES

- 1- N.V. Sidgwick, J. Chem. Soc., 433 (1941).
- 2- K. Burger, Organic Reagents in Metal Analysis, Vol. 04, Pergamon Press, Oxford, PP. 06-07 (1973).
- 3- J.F. Flagg, Organic Reagents, Vol. 4, Interscience, New York, P.23 (1948).
- 4- A.I. Busev, V.G. Tiptsova, and V.M.Ivanov, Analytical Chemistry of Rare Elements, MIR publishers, Moscow, Pp.387,401 (1981).
- 0- H.J. Cluley, Analyst, 76,023 (1901).
- 6- R. Hassan, M.Sc. Thesis, University of Baghdad (1990).
- 7- K. Hassan, M.Sc. Thesis, University of Baghdad (1992).
- 8- J. Aznarez and J. R. Castillo, Analyst, 106, 1122 (1981).
- 9- U. G. Gaokar and M. G. Eshwar, Analyst, 111, 1393 (1986).
- 10- O. Navratil and R.Frei, Anal. Chim. Acta, 02, 221 (1970).
- 11- F. Slc and N. Rmw, Talanta, 41, 1937 (1994).
- 12- T. Lsg, R. Frp, M. Korn, R.Bf, F. Slg, and C. Acs, Anal. Chim. Acta, 383, 309 (1999).
- 13- M.C. Eshwar and C.V.Rathaiah, Curr. Sci., 00, 1023 (1986), Anal. Abst., 49 (0), (1987).

- 1
2
3 14- M.H. Gandhi, K.C. Pathak, D.J. Parikh, and S.A Lahiri, Ind. J. Chem.,
20A, 499 (1986).
- 15- H.F. Walton, Principles and Methods of Chemical Analysis, 2nd Edition,
Prentice – Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. , PP. 89 – 91 (1964).
- 16- H. Beyer, Organic Chemistry, Edition Leipzig, Germany,
PP. 609 – 612 (1963)
- 17- J. Shukri, ph. D. Thesis, Universität ZÜRICH (1946).
- 18- M.T. Bogert and M. Chertcoff, J. Am. Chem. Soc., 44, 826 (1922).
- 19- W.H. Mills and J.L. Smith, J.Chem. Soc., 400 (1922).
- 20- R.R. Williams, J. Am. Chem. Soc, 57, 229 (1935).
- 21- Committee on Medical Research, Science, 102, 627 (1945).
- 22- M.T. Bogert and E.M. Abrahamson, J.Am. Chem. Soc., 44, 826 (1922)
- 23- H.H. Fox and M.T. Bogert, J. Am. Chem. Soc., 61, 2013 (1939).
- 24- R.J. Fosbinder and L.A. Walter, J. Am. Chem. Soc., 61, 2032 (1939).
- 25- F. Weiner, Ger. 1, 37, 462, (1908), Chem. Abstr., 04, 22683g (1960).
- 26- Goodyear Tires and Rubbers Co., Brit. 830, 667, (1960), Chem. Abst., 04,
22684 c (1960).
- 27- R.H. Sprague, U.S. 2, 940, 979, (1960). Chem. Abstr., 04, 22680j (1960).
- 28- A. Doadrio, D. Craciunescu, J. Bazton, and C. Chirvu, An. Quim., Ser. B,
77, 0 (1981), Chem. Abstr., 96, 210430d (1982).
- 29- A. Bhalotra and B.K. Puri, Talanta, 49, 480 (1999).
- 30- F.A. Poloconde and J.A Lopez - Cancio, An. Quim, Ser. B, 84, 330 (1988),
Anal. Abstr., 01 (0), (1989).
- 31- F. G. Montelaugé, C. R. T. Gonzalez, and V. G. Diaz, Analyst, 100, 762 (1980).
- 32- F. C. Garcia, L.F.C. Vallvey, F.Molina, and P. Tspinosa, Quim. Anal., 4, 177
(1980), Anal. Abst., 48(0), (1986).
- 33- O. Yosbmura, K. Ueda, and Y.Yamamoto, Anal. Soc. Technol., 4, 623
(1988), Anal. Abst., 01(0), (1989).

- ١
- ٢
- ٥٣- J. Shukri, *Wiss.Z. Univ. Halle XXVI'* ٧٧M, ٥, ٥٩ (١٩٧٧).
- ٣٥- M. Negash, M.Sc. Thesis, University of Baghdad (١٩٨٢).
- ٣٦- F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New York, PP.٣٤٣ – ٣٤٧, ٣٨٠, ٣٩٩-٤٠٢, ٤٤١- ٤٤٢ (١٩٧٦).
- ٣٧- J.D. Lee, *A new concise inorganic chemistry*, ٣rd Edition, Van Nostrand Reinhold, New York, Pp. ٣٤٦- ٣٥٢, ٣٧٤ – ٣٩٠ (١٩٧٧).
- ٣٨- A. Butts and C.D. Coxe, *Silver*, D. van Nostrand Co., Inc., Canada, pp. ٤- ٢٠ (١٩٦٧).
- ٣٩- A.K. Avila and A.J. Curtus, *J. Anal. Atom. Spectro.*, ٩, ٥٤٣ (١٩٩٤)
- ٤٠- A.A. Argekar, M.J. Kulkarni, J.N. Mothur, A.G. Page, and R. H. Iyer, *Talanta*, ٤٢, ١٩٣٧ (١٩٩٥).
- ٤١- P. Bermejoberreira, J. Moredapineiro, A. Moredapineivo, and A. Bermejoberreira, *Talanta*, ٤٣, ٣٥ (١٩٩٦).
- ٤٢- I.N. Papadoyannis, M.K. Sofonion, V.F. Samanidov, G.A. Zacharidis, A.C. Zotou, H.A. Constantinidou, and S.E. Tsiouis, *Instr. Sci. and Tech.*, ٢٥, ٢٨٣ (١٩٩٧).
- ٤٣- R. Hussain, M. Ishaque, and D. Mohammad, *J. Chem.Soc*, ٢١, ٣٨ (١٩٩٩).
- ٤٤- R. P. Bhatnagar and K.D. Sharma, *Anal. Chim. Acta*, ٣٠, ٣١٠ (١٩٦٤).
- ٤٥- F.W.E. Strelow, *Talanta*, ٣٢, ٩٥٣ (١٩٨٥).
- ٤٦- K.S. George and F.D. Frank, *Anal. Chim. Acta*, ٢٢, ١٧٢ (١٩٦٠).
- ٤٧- A.N. Al – Sharify, *J. Babylon University*, ٤, ٧٦٩ (١٩٩٩).
- ٤٨- M.A. Al – Da'amy, M.Sc. Thesis, University of Babylon (٢٠٠١).
- ٤٩- V. Kabasakalis, *Anal. Lett.*, ٢٧, ٢٧٨٩ (١٩٩٤).
- ٥٠- G. D.Sulka and M.Jaskula, *Anal. Chim. Acta*, ٣٩٤, ١٨٥ (١٩٩٩).
- ٥١- P. Petak and F. Vydra, *Anal. Chim Acta*, ٦٥, ١٧١ (١٩٧٣).
- ٥٢- J. Galas and J. Osteryoung, *Anal. Chim. Acta*, ١٩٢, ٢٢٥ (١٩٨٧).
- ٥٣- Z. Marczenko, *Spectrophotometric Determination of Elements*, John Wiley and Sons, Inc., Warsaw, p.٣ (١٩٧٦).
- ٥٤- S. Barua, B.S. Gary, R.P. Singh, and I. Singh, *Analyst*, ١٠٥, ٩٩٦ (١٩٨٠).

- 1
2
3
- 600- M.C.G.Alvarez – Coque, R.M.V. Camanas, M.C.M. Vaya, G.R. Ramos, and C.M. Fernandez, *Talanta*, **33**, 697 (1986).
- 61- A.Y. El – Sayed, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 3216 (1994).
- 62- S. Rupal and D. Surekha, *Ind. J. Chem.*, **34A**, 920 (1996).
- 63- F.M. Elzawawy, M. F. EL – Shahat, A. A. Mohamad, and M.T.M. Zaki, *Analyst*, **120**, 549 (1995).
- 64- X. Bin and X. Xiaohui, *Huaxue Fence*, **33**, 201 (1997).
- 65- Organisation For Economic Co- operation And Development (OECD), *Mercury and the Environment*, Wiley Interscience, Paris, Pp.17, 130- 139 (1974).
- 66- S.B. Adeloju, H.S. Dhinds, and R.K. Tandon, *Anal. Chim. Acta*, **280**, 309 (1994).
- 67- T. Takashi, S. Hayao, and Y. Norinobu, *Anal. Sci.*, **12**, 477 (1996).
- 68- R.E. Taljaard, T.F. Vanstaden, *J.Chem.*, **52**, 1 (1999).
- 69- M.J. Sienko and R.A. Plane, *Chemical Principles and Properties*, 2nd Edition, McGraw – Hill, Inc., New York, PP, 9-11 (1974).
- 70- C.R. Vekhande, *Modern Inorganic Chemistry*, Orient Longman, New Delhi Ltd., Pp.293, 310, 322, 400 – 403 (1970).
- 71- Y. Okamoto, T. Kumamru, S. Hara, H. Matsuo, and M. Kiboku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3053 (1987).
- 72- H. Sakamoto, T. Tomiyasu, and N. Yonehara, *Anal. Sci.*, **8**, 30 (1992).
- 73- M.Moskalova and M. Zemberyova, *Chemical Papers – Chemicke Zvesti*, **51**, 273 (1997).
- 74- M. Zaradska and N. Zemberyova, *Chemicke Listy*, **93**, 91 (1999).
- 75- D.S. Bushee, *Analyst*, **113**, 1167 (1988).
- 76- M.A.J. Mazurski, A. Chow, and H.D. Gesser, *Anal. Chim. Acta*, **60**, 99 (1973).
- 77- L. Balint, I. Vedrına – Dragoievič, B. Šebečič, J. Momirović, and M. Horvatić, *Mikrochimica Acta*, **127**, 61 (1997).

- 1
2
3
- 73- J. Vedrina – Dragojević, D.Dragojevic, and S. Cadez, *Anal. Chim. Acta*, 335, 101 (1997).
- 74- A.Segura – Carretero, J.M. Costa – Fernandez, R.Pereiro, and A.Sanz – Medel, *Talanta*, 49, 907 (1999).
- 75- T.H. Nguyen, J. Bomon, N. Leermakers, and W. Boeyens, *X-ray Spect.*, 27, 277 (1998).
- 76- L.Bennun, V.H. Gillette, and E.D. Greaves, *Spectrochimica Acta*, 54, 1291 (1999).
- 77- H.Khalifa and M. Allan, *Anal. Chim. Acta*, 22, 421 (1960).
- 78- B. Couter and D.C.Bush, *Anal. Chim. Acta*, 51, 431 (1970).
- 79- V.V.Cosofret, P.G. Zugrărescu, and G.E.Baiulescu, *Talanta*, 24, 471 (1977).
- 80- T.Nomura and M.Fujisawa, *Anal. Chim. Acta*, 182, 267 (1986).
- 81- C.Faller, N.Y. Stojko, G.Henze, and H.Z. Brainina, *Anal.Chim. Acta*, 371, 140 (1998).
- 82- C.Faller, N.Y.Stoiko,G. Henze, and H.Z. Brainina,*Anal. Chim.Acta*, 396, 190 (1999).
- 83- D. Sandhya and M.S. Subramanian, *Radiochimica Acta*, 65, 100(1994).
- 84- L.J. Blamchard and J.D.Robertson, *Analyst*, 122, 1261 (1997).
- 85- R.Campos, C.Dasilveria, and R. Lima, *Atom. Spect.*, 18, 00 (1997).
- 86- P.C.Runder, A.G. Detorres, J. Pavon, and E.R.Castellor, *J.Anal. Atom. Spectrom.*, 13, 243 (1998).
- 87- H.P.Chen, D.C. Paschal, D.T. Miller, and J.D. Morrow, *Atom. Spectr.*, 19, 176 (1998).
- 88- A.Ramesh, *Analyst*, 188, 940 (1993).
- 89- J. Pereziglesias, H. Secolago, J.M. Fernandezolis, J.M. Castrorower, and V. Sonzalezrodriquez, *Anal. Lett.*, 30, 317 (1997).
- 90- H.B.Singh, B. Kumar, R.L. Sharma, and M. Katyal, *Analyst*, 114, 803(1989).

- ١
٢
٣
- ٩١- A.Y. EL- Sayed, Anal. Lett., ٣١, ١٩٠٥ (١٩٩٨).
- ٩٢- K.J.K. Al -Adely, Ph. D. Thesis, University of. Baghdad (٢٠٠٠).
- ٩٣- K.G.K. Al – Adely, F.H. Hussein, and A.M.A. Habiban, National J. Chem, ٣, ٤٢٤ (٢٠٠١).
- ٩٤- A. Aramaki, Y. Node, and H. Nishihara, J. Electrochem. Soc., ١٣٧, ٣٥٤ (١٩٩٠).
- ٩٥- M.N. Al–Zkoom, The Chemistry of Transition Elements, Univer. Sity of Basrah, P. ٣٨١ (١٩٨٦).
- ٩٦- N.H. Bauer, A.Moser, P. Strecha, and A.Neckel, J. Electrochem. Soc., ١٣٧, ١٤٧٢ (١٩٩٠).
- ٩٧- T. Takashi, Y.Norinobu, T. Norio, and K. Takuji, Anal. Chim. Acta, ٣٩٤, ٥٥ (١٩٩٩).
- ٩٨- F.Ambacha, G.Moges, and S.Chandravanshi, Mikrochimica Acta, ١٢٤, ٦٣ (١٩٩٦).
- ٩٩- N.Teixeira, C.Aniceto, and O.Fatibello, J.Braz.Chem. Soc., ٩,٥٠٦ (١٩٩٨).
- ١٠٠- G.Visalakshi, S.V. Narasimhan, and K.S. Kateswarh, Anal. Chim. Acta, ٢١٢, ٣٣٥ (١٩٨٨).
- ١٠١- H.J. Boniface and R.H. Jeukins, Analyst, ١٠٥, ٧٠٥ (١٩٨٠).
- ١٠٢- T.Tomiyosu, S.Nakano, N. Teshima, and T, Kawashima, Talanta, ٤٧, ١٠٩٣ (١٩٩٨).
- ١٠٣- T.Tomiyosu, N.Yonehara, and T. Kawshima, Anal. Chim. Acta, ٤٢٤, ١٢٧ (٢٠٠٠).
- ١٠٤- R. Kuroda, T. Nara, and K. Oguma, Analyst, ١٣٣, ١٥٥٧ (١٩٨٨).
- ١٠٥- S. Kozuka, K. Saito, K. Oguma, and R. Kuroda, Analyst, ١١٥, ٤٣١ (١٩٩٠).
- ١٠٦- R.A. Askeland and R.K.Skogerboe, Anal. Chim. Acta, ١٩٢, ١٣٣ (١٩٨٧).
- ١٠٧- K.Hassan, F. Jassim, and M. Affan, J. Babylon University, ٦(٣) has been accepted for publication (٢٠٠٠).
- ١٠٨- J. D. Gyves, M. Baucells, E. Cardellach, and J.L. Brianso, Analyst, ١١٤, ٥٥٩ (١٩٨٩).

- ١
- ٢
- ٩ ١٠٩- H. Saitoh and K.Oikawa, J. Chrom., ٣٢٩, ٢٤٧ (١٩٨٥).
- ١١٠- K.V. Reddy and A.Paul, Ind. J. Chem., ٢٤A, ٢٥٦ (١٩٨٥).
- ١١١- B.S. Chandravanshi, A. Yenesew, and Z. Kebede, Anal. Chim. Acta, ١٧٢, ١٧٥ (١٩٨٥).
- ١١٢- M.K. Shripad and K.D.Anil, Anal. Chim. Acta, ٢٢, ٢٢٣ (١٩٦٠).
- ١١٣- T.Tomiyasu, H. SaKamoto, and N.Yonehara, Anal. Sci., ١٠, ٧٦١ (١٩٩٤).
- ١١٤- A.Y.EL- Sayed and M.M.H Khalil, Talanta, ٤٣, ٥٨٣ (١٩٩٦)
- ١١٥- P.K. Tarafder and N.Balasubramanian, Chem. Anal., ٤٤, ٧٤١ (١٩٩٩).
- ١١٦- M.L. Toral, P. Richter, A.E. Tapia, and J. Hernandez, Talanta, ٥٠, ١٨٣ (١٩٩٩).
- ١١٧- S. Nai-Kui, C.Wen-Ten, W. Fu – Sheng, and S. Shan-Shan, Analyst, ١٠٦, ١٢٢٩ (١٩٨١).
- ١١٨- F.H.Harnández, J.M. Escrich, R.M. Sāez, and M.C.Roig -Barreda, Analyst, ١١١, ١٠٤٥ (١٩٨٦).
- ١١٩- H.Gowda, J.B.Raj, and G.K.Rekha, Ind. J. Chem., ٢٦A, ٤٤٥ (١٩٨٧).
- ١٢٠- H. Ishii and K. Kohata, Analyst, ١١٢, ١١٢١ (١٩٨٧).
- ١٢١- S.N. Bhadani, M. Tiwari, A. Agrawal, and C.S. Kavipurapu, Mikro Chim. Acta, ١٥٥, ١ (١٩٩٤).
- ١٢٢- K .Hassan, A.N. Al- Sharify, and Y.O. Mussa, J. Babylon University, ٧, ٣٧٨ (٢٠٠٢).
- ١٢٣- W.C. Vosburgh and G.R. Cooper, J.Am. Chem.Soc., ٦٣, ٤٣٧ (١٩٤١).
- ١٢٤-A.E. Harvey and D.L. Manning, J.Am. Chem. Soc, ٧٢, ٤٤٨٨ (١٩٥٠).
- ١٢٥-Y.O. Mussa , M.Sc. Thesis, University of Babylon (٢٠٠٠).
- ١٢٦- D.D. Perrin, Masking and Demasking of Chemical Reactions, Interscience, New York, PP. ٣٠ – ٤٦ (١٩٧٠).
- ١٢٧- F.D. Snell, Photometric and Fluorometric Methods of Analysis, part-١ (metals), Wiley Interscience publication, New York, Pp.٧٥-٩٥, ١٠١- ٢٢٧, ٧٤٥-٨٤٥ (١٩٧٨).
- ١٢٨- M.M.S. AL-Taee, Ph.D. Thesis, Babylon University (١٩٩٩).

١

٣

١٢٩- Ref. (٥٣) pp. ٣٥٣-٣٥٤.

١٣٠- د.ف.ج. محمد، التحليل الكيميائي بمطيافية الامتصاص الذري، ج١، دار الحكمة للطباعة والنشر، بغداد، ص٢٣٢ (١٩٨٩).

١٣١- R.G. Pearson, J.Am. Chem. Soc., ٨٥, ٣٥٣٣ (١٩٦٣).

١٣٢- F. Basolo and R.C. Johnson, "Coordination chemistry" The Chemistry of Metal Complexes, W.A. Benjamin Inc., California, P.١٢٢ (١٩٦٤).

١٣٣- Ref. (١٣٢) pp. ١٢٨- ١٣٠.

١٣٤- D. Betteridge and P. John, Analyst, ٩٨, ٣٧٧ (١٩٧٣).

١٣٥- I. Gamo, Bull. Chem. Soc Jpn., ٣٤, ١٤٣٠ (١٩٦١).

١٣٦- I.Nakagaw and T.Shimanouchi, Spectro. Chim.Acta, ٢٠, ٤٢٩ (١٩٦٤).

١٣٧- K.Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, ٢nd Edition, John Wiley and sons, Inc., Canada, Pp.١٦٦-١٦٧, ٢٢٠-٢٢٣, ٣٢٧ (١٩٧٠).

١٣٨- M.N. Hughes and K.J. Rutt, J. Chem. Soc, ٣, ١٣١١ (١٩٧٢).

١٣٩- B. Singh, R.N. Sing, and R.C. Aggarwal, Polhydrone, ٤,٤٠١ (١٩٨٥).

١٤٠- M.R. Dack, Solutions and Solubilities, Part II, Vol. III (Techniques of Chemistry), Wiley Interscience, New York, PP.٩٨-١٠٠ (١٩٧٦).

١٤١- R.D. Feltham and R.G. Hayter, J.Chem. Soc., ٤٥٨٧ (١٩٦٤).

١٤٢- W.J. Geary, Coord. Chem. Rev., ٧, ٨١ (١٩٧١).

١٤٣- P.V. Kamat and M.G. Datar, J. Ind. Chem. Soc., ٤٩, ٢٦١ (١٩٧٢).

جدول (٢-١) : بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي لايون الفضة (I)

ت	الكاشف العضوي المستخدم	الطول الموجي للامتصاص الاعظم λ_{max} (نانومتر)	مدى التقدير (ملغم/لتر)	تصاص ϵ ، ١.سم ^{-١}
١	٥-(٣,٤-dihydroxybenzylidene) rhodanine+CTAB	٥٢٢	(٠.١٢-٢.٦٣)	٤.٦٤
٢	Dithiazone+CTAB	٥٦٥	(up to ١.٠)	٥.٥
٣	٥-(٢,٤-dihydroxybenzylidene) rhodanine	٥٤٧	(٠.١٣-١.٨٨)	٧.١١
٤	(١-(٤-antipyrinyl)-٣-(٢,٤- dinitrophenyl) triazene	٤٧٨,٥٤٨	(٠-٤٨٠)	١.١

جدول (٣-١) : بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي لايون الزئبق (II)

ت	الكاشف العضوي المستخدم	الطول الموجي للامتصاص الاعظم λ_{max} (نانومتر)	مدى التقدير (ملغم/لتر)
١	Dithiazone+Triton X-١٠٠	٤٩٠	٠.٤-٦.٩
٢	٥-(٣,٤-Methyl methoxy phenyl methylene)-٢-thioxo-١,٣-thiazolidine	٥٣٠	٠.٤-١.٤
٣	١-(٦-Methyl-٢-benzothiazolylazo)-٢-naphthol	٦٣٦	٣.٥-٨.٥
٤	٢-(٤-Quinoldineazo)٤,٥-diphenylimidazole	٥١٥	٠.٩-٤.٣
٥	٢-(١-hydroxy-٢-naphthylazo)٤,٥-diphenyl-imidazole	٥٦٦	٥-٦٠

جدول (٤-١) : بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي لايون الحديد
(III)

ت	الكاشف العضوي المستخدم	الطول الموجي للامتصاص الاعظم λ_{max} (نانومتر)	مدى التقدير (ملغم/لتر)	نفاص ϵ (سم ⁻¹)
١	٢-(٥-chloro-٢-pyridylazo)-٥-dimethylamino phenol	٥٤٥ , ٦٠٥	Up to ٨	٨.٨١
٢	Morin+ Surfactants (neutral, anionic, cationic)	٤١٧	Up to ١.٤	٦.٣٧
٣	Trifluoromazine hydrochloride	٥٠٠	٠.٢-٨	٠.٣٧
٤	Sulphonated ٥-(٣,٤-dihydroxyphenyl)-١٠,١٥,٢٠-triphenyl porphine	٤٣٠ at pH=٤.٠ ٤١٥ at pH=٧.٠	٠.٢-٤ ١.٠-١.٣	١.٠٩ ٥.٣٧
٥	Tiro + CPC	٥٢٠	١-١٤	١.٥٨
٦	٢-Aminophenyl-٤-(٣,٤-dihydroxy phenyl) thiazole hydrochloride	٣٤٩	٠.١-٢٧	٠.٣٧