



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل / كلية العلوم

التقدير الطيفي و المجاهدي واعادة التركيز لكميات ضئيلة لأيوني الزنك الثنائي والزنبق الثنائي في نماذج مختلفة

اطروحة مقدمة الى

مجلس كلية العلوم – جامعة بابل

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الدكتوراه فلسفة في العلوم / الكيمياء

من قبل

زهير صالح عبيد عباس

بكالوريوس علوم كيمياء / جامعة بابل / 2005

ماجستير علوم كيمياء / جامعة بابل / 2017

بأشراف

أ. د. عباس نور الشريف

كيمياء تحليلية

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

« قَالَ الَّذِي عِنْدَهُ عِلْمٌ مِّنَ الْكِتَابِ أَنَا آتِيكَ بِهِ قَبْلَ أَنْ يَرْتَدَّ

إِلَيْكَ طَرْفَكَ فَلَمَّا رَأَاهُ مُسْتَقِرًّا عِنْدَهُ قَالَ هَذَا مِن فَضْلِ رَبِّي

لِيَبْلُوَنِي أَأَشْكُرُ أَمْ أَكْفُرُ وَمَن شَكَرَ فَإِنَّمَا يَشْكُرُ لِنَفْسِهِ وَمَن كَفَرَ

فَإِنَّ رَبِّي غَنِيٌّ كَرِيمٌ »

صدق الله العلي العظيم

سورة النمل

الآية (40)

((الإهداء))

ايام العمر قد مضت بدأتها متحديا بخطوات لم تخلو من الصعوبة والسهر والتعب ،
خطوات سرتها بطرق وعرة خضت فيها مغامرات جميلة من أجل هدف واضح واليوم ها
أنا أصل لما كنت اتناه وأنا مبتهج متفاخر لما وصلت الية عند اكمال بحثي هذا والحمد
لله رب العالمين .

اما بعد ..

أهدي عملي هذا الى :

- مالك الملك ، الرفع ، المعز ، الذي لا ننام الا ونحن شاكرين لفضله ، ولا نصحوا
الا على طاعته سبحانه

((الله جل جلاله))

- سيد الخلائق اجمعين ، ابي الزهراء عليها السلام ، الأمين الناصح والحييب

المنقذ ((نبينا المصطفى محمد صلى الله عليه وعلى اله وسلم))

- مصابيح الهدى وسفينة النجاة وحاملي لواء الرسالة وشفعاننا يوم الدين

((آل بيت النبوة الأطهار عليهم الصلاة والسلام))

- مثلي الأعلى وصاحب الفضل في هذا البحث .. العالم الجليل .. الذي كان لي سندا
وعونا وناصحا ، الذي قضيت برفقته سنوات جميلة .

((استاذي ومشرفي الأستاذ الدكتور عباس نور الشريفي))

- الى من زرع بداخلي التحدي والنجاح والصبر .. الذي افتقده في كل مشاوير

حياتي لم تمهله الدنيا ليقف متفاخرا بما وصلت اليه .. الذي يقف معي روحا وأنا

بحاجته جسدا وروحا .. أريد ان تصل كلماتي الى ثرى قبره عليها توقظه وتحضره

قربي فوجوده أمانتي وقوتي

((أبي الشهيد رحمه الله وحشرة مع محمد وال محمد عليهم الصلاة والسلام))

- الى من وقفت معي واسقتني الصمود ومواجهة الصعاب .. الى جنتي ورائحتها ..
الى من تخجل كلماتي بوصفها .. انغام حنينها تملأ روعي .. هي القمر الذي
يرشدني في التوهان

((والدتي العزيزة حفظها الله لنا))

- الى من سكنت قلبي وملأت حياتي بالحب والاطمئنان .. الى حبيبتي ورفيقة الدرب
.. الى من وجودها معي زادني قوة وتحد .. الى من تحملت من اجلي الويلات
وعاندت الظروف .. الى من هي الروح في بيتي .. الى من سهرت معي وكانت
سندي لأصل الى ما انا اليه .. سيدتي العظيمة ..

((زوجتي الغالية))

- الى من هم حواسي ووجودي .. الى الذين منحوني سعادتي وقت حزني والقوة
وقت تعبي .. الى نبضات قلبي وابهري .. مفخرتي وعزوتي .. الابطال الثلاثة
((أبنائي علي ومجد وعبدالله))

- الى من هم العون والسند في الدنيا .. الى اصدقاء الطفولة والشباب .. الى من هم
ضحكتي وقوتي .. الى ظلال من الغشا و اللواهييب .. الى عزوتي وضمادي من
العيب

((أخوتي وأخواتي))

الباحث

((شكر وتقدير))

الحمد لله اقصى مبلغ الحمد .. والشكر لله من قبل ومن بعد .. الحمد لله رب العالمين ،
الذي احصى كل شيء عددا ، وجعل لكل شيء امدا ، ولا يشرك بحكمه احد .. والصلاة
والسلام على اشرف الخلق اجمعين نبينا وشفيعنا محمد (صلى الله عليه وعلى آله وسلم)
اللهم اشرك شكرا بعدد ذرات الكون في السموات والارض وما بينهما وما وراء ذلك ان
وفقتني في اكمال اطروحتي التي اتمنى ان تقبل مني قربة لوجه الله تعالى .

لا اعرف من اين ابدأ شكري وتقديري ؟ وبأي العبارات اتكلم ؟ ، فمهما اقول اجده قليلا ،
ومهما كتبت احرفي اجد نفسي مقصرا امام قامه علميه ونفس ابوية طيبة المعشر .. هذه
الكلمات تقودني الى شكر استاذي الفاضل ((أ . د . عباس نور الشريفي)) لما قدمه لي
من توجيهات ونصائح وتوصيات طوال فترة البحث ولم يدخر جهدا .. استاذي الموقر لك
مني كل الشكر والتقدير فأفضلك لا تعد فقد اسقيتني العلم والتجربة والتحدي والاصرار
والقوه ..

اتقدم بالشكر والتقدير الى رئاسة جامعة بابل وعمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الكيمياء
لأتاحتهم الفرصة لي لإكمال دراستي ..

واتقدم بالشكر والتقدير والاحترام الى اساتذتي الكرام في قسم الكيمياء والى منتسبي
القسم جميعا لما ابده لي من مساعدة ..

واتقدم بالشكر والتقدير والعرفان الى اخي المحترم الدكتور احمد سعدون وتوت معاون
العميد للشؤون العلمية لما قدمه لي من نصح وارشاد خلال فترة دراستي ..

واتقدم بالشكر والتقدير والامتنان الى استاذي بل بمقام أبي الدكتور سعدون عبدالله عودة
المحترم رئيس قسم الكيمياء لوقوفه معي ومساندتي طيلة مراحلتي الدراسية ..
الى طيور المحبة ورموز الاخوة الصادقة زملائي في مرحلة الدكتوراه ((ضياء يحيى
واحمد صالح وعلي فاهم وعمار عبد الحسين وايمان الركابي وحلا شخير وذكرى جواد
((، شكري لكم لن يوفيكم لكم مني كل التقدير والاحترام بعدد قطرات المطر وشذي
العطر واتمنى لكم التوفيق في حياتكم العلمية والعملية ..

زهير صالح عبيد الشافعي

« الخلاصة »

تتألف من خمسة محاور :

المحور الاول / تم تحضير كاشف (BMAZ) ، الذي هو
5-Chloro-N-(dimethylamino)ethyl-4-(5-hydroxy-3,4bis)hydroxymethyl)-6-))
methylpyridine-2-yl)diazeenyl)-2-methoxybenzamide) من تفاعلات الازو بتفاعل
دواء ميتاكلوروبرومايد (MCP) مع فيتامين (B₆) ، تم دراسة خواص الكاشف المحضر (uv ,
FTIR ,mass , scifinder ، درجة الانصهار) وتبين ان الكاشف تم تحضيره ولكن لم يتم تطبيقه
في التطبيقات الكيميائية ، تم تحديد شحنة الكاشف من خلال امراره على مبادل ايوني موجب وسالب
ووجد ان المركب مشحون بشحنة موجبة .

المحور الثاني / تم وصف طريقة طيفية لتقدير الخارصين في بعض الادوية بواسطة الكاشف المحضر
تعتمد الطريقة على تفاعل ايونات الخارصين مع الكاشف المحضر وكانت الطريقة بسيطة وسريعة
وحساسة وانتقائية واطهر المحلول البرتقالي اقصى امتصاص عند طول موجي (556 nm) و
(pH=6) ، تم استخدام مدى تركيز (0.1-1.2 mg.L⁻¹) وبامتصاص
مولاري = 1x10⁵ L.mol⁻¹.cm⁻¹ وحساسية ساندل = 4.54x10⁻⁵ µg.cm⁻² .

تم حساب حد الكشف (LOD) وحد القياس الكمي (LOQ) هو (0.001µg .ml⁻¹) و (µg . ml⁻¹)
0.03 على التوالي . تم حساب درجة التفكك (α= 0.228) وثابت التكوين المعقد (Kf= 3*10⁶) .

وجد ان الايونات لا تتداخل عند استخدام الكاشف المحضر لأنه انتقائي لبعض الايونات الموجبة
وبظروف خاصة مثل الطول الموجي والاس الهيدروجيني والمذيب المستخدم .

تم دراسة جميع الظروف المثلى للطريق الطيفية مثل افضل مذيب والاس الهيدروجيني وحجم الكاشف
المستخدم وتأثير درجة الحرارة وزمن الاستقرار . تم تطبيق الطريقة لتقدير ايون الخارصين في بعض
الادوية واطهرت الطريقة دقة ونسبة استرداد بين

(RSD % =0.34-1.02 , E% =-1.2-0.4 , Rec % = 98.8-100.4) .

المحور الثالث / تم وصف طريقة مجهدية لتقدير ايون الخارصين عن طريق تحضير قطب غشاء
انتقائي بواسطة الكاشف المحضر ، حيث حضر قطب انتقائي لأيون الخارصين الثنائي بالاعتماد على
غشاء بوجود المادة الملدنة (Dopp) درست خواص هذا القطب من خلال مدى الفعالية الخطي
والانحدار وحد التحسس وزمن الاستجابة والعمر الزمني للقطب وتأثير الاس الهيدروجيني وتأثير
محلول الملء الداخلي .

تضمنت الدراسة ايضا قياس انتقائية القطب بوجود ايونات اخرى وحقق القطب مواصفات جيدة يمكن الاعتماد عليها في تعيين ايونات الخارصين بصورة دقيقة واعطت الطريقة احسن استجابة لقياس ايونات الخارصين الثنائي حيث كان مدى الفعالية (1×10^{-4} – 1×10^{-2}) ومعامل ارتباط (0.9899) وبانحدار ($\frac{mv}{decade}$ 30.61). وعند استخدام المادة الملدنة (TBP) لم تكن هنالك اي استجابة نيرنستية.

شملت الدراسة قياس التداخلات الايونية للأيونات الاحادية (Hg^{+1} , Na^{+1} , Ag^{+1})، والايونات الثنائية (Hg^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2})، والايون الثلاثي (La^{+3}) بوجود المادة الملدنة (Dopp) باستخدام طريقة المزج للمحاليل وتقدير معامل الانتقائية ($K_{I,I}^{pot}$) لكل ايون متداخل وعند تراكيز مختلفة بين (1×10^{-2} – 1×10^{-4}) وقد اظهرت جميع الايونات استجابة قليلية.

وجد ان القطب المحضر من المادة الملدنة (Dopp) يسلك سلوك نيرنستي لذلك تم استخدام هذا القطب في تعيين ايونات الخارصين الثنائي في محاليل قياسية محضرة مختبريا، كانت قيمة RSD% = 1.519 و E% = 1.122.

المحور الرابع / تم وصف طريقة طيفية لتقدير ايون الزئبق الثنائي في بعض مواد التجميل باستخدام الكاشف المحضر (BMAZ)، حيث اعتمدت الطريقة على تفاعل ايون الزئبق الثنائي مع الكاشف المحضر وكانت الطريقة بسيطة وسريعة وحساسة وانتقائية واطهر المحلول الملون اقصى امتصاص عند (511 nm) و (pH= 4). تم استخدام مدى تركيز ($0.075-6.5 \text{ mg.L}^{-1}$) وبامتصاص مولاري ($1.36 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) وحساسية ($5.01 \times 10^{-3} \text{ } \mu\text{g.cm}^{-2}$).

تم حساب حد الكشف (LOD) وحد القياس الكمي (LOQ) هو ($0.0427 \mu\text{g.ml}^{-1}$) و ($0.1424 \mu\text{g.ml}^{-1}$) على التوالي. تم حساب درجة التفكك ($\alpha = 0.325$) وثابت التكوين المعقد ($K_f = 2 \times 10^7$).

وجد ان الايونات لا تتداخل عند استخدام الكاشف المحضر لأنه انتقائي لبعض الايونات الموجبة وبظروف خاصة مثل الطول الموجي والاس الهيدروجيني والمذيب المستخدم.

تم دراسة جميع الظروف المثلى للطريقة مثل افضل مذيب والاس الهيدروجيني وحجم الكاشف المستخدم وتأثير درجة الحرارة وزمن الاستقرار وغيرها. تم تطبيق الطريقة لتقدير ايونات الزئبق في بعض مواد التجميل واطهرت الطريقة دقة ونسبة استرداد بين

(RSD % = 0.21-1.42, E% = 2.44-3.91, Rec % = 102.44-103.91).

تم وصف طريقة طيفية لتقدير ايون الزئبق الثنائي في بعض المحاليل المائية المأخوذة من شط الحلة باستخدام طريقة نقطة الغيمة (Cloud point extraction) . حيث اعتمدت الطريقة على تفاعل ايون الزئبق الثنائي مع الكاشف وازالة التداخل وزيادة حساسية الطريقة .

المحور الخامس / تقدير الزئبق بطريقة نقطة الغيمة ، اعتمدت الطريقة على تفاعل ايون الزئبق الثنائي مع الكاشف بعد وبوجود (Triton X-114) واجراء عملية الفصل وجد ان الطريقة حساسة جدا في تقدير الكميات القليلة من الزئبق الثنائي واطهر المحلول اقصى امتصاصية عند طول موجي (511 nm) و (pH=4) ، تم استخدام مدى تركيز ($0.05-1 \text{ mg. L}^{-1}$) وبأمتصاص مولاري ($8.52 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) وحساسية ساندل ($8.01 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{g.cm}^{-2}$) و ($\text{LOD} = 0.0068$) و ($\mu\text{g.ml}^{-1}$) و ($\text{LOQ} = 0.0227 \text{ } \mu\text{g.ml}^{-1}$)

تم دراسة الظروف المثلى لهذه الطريقة مثل تأثير المذيب بعد الطرد المركزي و الاس الهيدروجيني وحجم الكاشف وحجم (triton) و وتأثير درجة الحرارة وزمن التسخين و زمن الطرد المركزي وسرعة الطرد المركزي وزمن الاستقرارية . تم تطبيق الطريقة على بعض النماذج المائية المختلفة المأخوذة من شط الحلة واطهرت الطريقة

(0.14-0.80) Rec % و %E بين (1.81-2.92) و % RSD (101.81-102.92) .

قائمة المحتويات

الفصل الأول .. مقدمة عامة		
الصفحة	المحتويات	التسلسل
1	مقدمة عامة	1-1
2	اصباغ الازو	2-1
3	تصنيف مركبات الازو	1-2-1
4, 3	تصنيف بالاعتماد على موقع التناسق	1-1-2-1
7- 5	تصنيف اعتمادا على عدد مجاميع الازو الداخلة في تركيبه	2-1- 2-1
9 ، 8	تصنيف مركبات الازو اعتمادا على نوع الحلقات المرتبطة على طرفي مجموعة الازو الجسرية	3-1-2-1
9	تحضير صبغة الازو	2-2-1
10	املاح الدايزانيوم	3 -2-1
11	تفاعلات املاح الدايزانيوم	1-3-2-1
11	العوامل المؤثرة على استقراره المعقدات	3-1
12	بعض الادوية المستخدمة	4-1
12	ميتاكلورو برومايد	1-4-1
13	من موانع استخدام دواء ميتا كلورو برومايد	1-1-4-1
13	اهم خواص دواء ميتا كلورو برومايد	2-1-4-1
14	فيتامين B ₆	2-4-1
17	الكيمياء الكهربائية	5-1
18	عمل الاقطاب الانتقائية للأيونات	1-5-1
23 -21	تصنيف اقطاب الانتقاء الايوني	2-5-1
24	الانتقائية ومعامل الانتقائية	3-5-1
26 ، 25	طرق تقدير معامل الانتقائية	1-3-5-1
29 -27	الطرائق التحليلية المستخدمة للأقطاب الانتقائية الايونية	4-5-1
30 ، 29	زمن الاستجابة	5-5-1
30	عملية التبادل الايوني	6-5-1
31	حد التحسس	7-5-1
32 ، 31	الدراسات حول اقطاب الانتقاء الايوني	8-5-1

33 ، 32	الاستخلاص بواسطة نقطة الغيمة	6-1
35 ، 34	تصنيف المواد السطحية النشطة	1-6-1
36	السطح Triton X-114	2-6-1
40 - 38	اشكال المذيلات	3-6-1
44 - 41	الخاصين	7-1
45 ، 44	طرق تقدير الخاصين	1-7-1
49 - 46	الزئبق	8-1
50 ، 49	الطرق المستخدمة لتقدير الزئبق	1-8-1
51	الهدف من الدراسة	9-1
الفصل الثاني .. الجزء العملي		
53	الاجهزة المستخدمة	1-2
54	المواد الكيميائية	2-2
55	تحضير كاشف (BMAZ) ودراسة خواصه	3-2
55	تحضير الكاشف	1-3-2
55	تحضير المحاليل	1-1-3-2
56 ، 55	طريقة العمل	2-1-3-2
57	دراسة طيف الامتصاص لكاشف BMAZ	2-3-2
59 - 57	دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء لكاشف BMAZ	3-3-2
60	دراسة طيف الكتلة للكاشف BMAZ	4-3-2
61	دراسة Scifinder للكاشف BMAZ	5-3-2
62	ميكانيكية التفاعل لتحضير الكاشف BMAZ	6-3-2
63	تعيين شحنة المعقد	7-3-2
الفصل الثالث / تقدير الخاصين طيفيا		
67 - 65	مقدمة عامة عن الطيف	1-3
68	طريقة العمل و تحضير المحاليل الطريقة الطيفية	2-3
68	النتائج والمناقشة	3-3
69	دراسة الظروف المثلى	1-3-3

69	دراسة افضل مذيب	1-1-3-3
70	تأثير تركيز الكاشف	2-1-3-3
71	تأثير الاس الهيدروجيني (pH)	3-1-3-3
72	تأثير حجم الكاشف	4-1-3-3
74	تأثير درجة الحرارة	5-1-3-3
75	تأثير زمن الاستقرار	6-1-3-3
76	منحني المعايرة	7-1-3-3
77	الدقة والضبط	8-1-3-3
79 ، 78	تقدير نسبة الليكاند الى الفلز في المعقد (M:L)	2-3-3
80	دراسة سلسلة من الايونات الموجبة والسالبة مع الكاشف	3-3-3
80	ميكانيكية التفاعل	4-3-3
81	ثابت الاستقرارية للمعقد	5-3-3
82	التطبيقات	6-3-3
83	اختبار t و اختبار f	7-3-3
الفصل الرابع / تقدير الخارصين كهربائياً		
85	تحضير وصب الغشاء السائل	1-4
88 - 86	تركيب قطب الانتقاء الايوني	2-4
89	القياسات المجهادية	3-4
89	تعيين منحني المعايرة	1-3-4
90	تعيين مدى pH للقطب الايوني الانتقائي	2-3-4
90	دراسات التداخل	3-3-4
92	النتائج والمناقشة	4-4
92	صفات قطب الخارصين الثنائي (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة (BMAZ)	1-4-4
93	تأثير تركيز محلول الملاً الداخلي	2-4-4
95	تأثير الاس الهيدروجيني pH	3-4-4
97	زمن الاستجابة للقطب	4-4-4
97	تأثير المادة الملدنة على استجابة القطب الانتقائي	5-4-4
99	العمر الزمني للقطب	6-4-4

100	معامل الانتقائية وقياس التداخل للقطب	7-4-4
101	تداخل الايونات الاحادية	1-7-4-4
102	تداخل الايونات الثنائية	2-7-4-4
102	تداخل الايونات الثلاثية	3-7-4-4
الفصل الخامس / تقدير الزئبق طيفيا		
105	مقدمة عامة	1-5
105	طريقة العمل وتحضير المحاليل	2-5
105	النتائج والمناقشة	3-5
106	دراسة الظروف المثلى	1-3-5
106	دراسة افضل مذيب	1-1-3-5
106	تأثير تركيز الكاشف	2-1-3-5
107	تأثير الاس الهيدروجيني (pH)	3-1-3-5
108	تأثير حجم الكاشف	4-1-3-5
109	تأثير درجة الحرارة	5-1-3-5
110	تأثير زمن الاستقرار	6-1-3-5
111	منحني المعايرة	7-1-3-5
112	الدقة والضبط	8-1-3-5
114 ، 113	تقدير نسبة الليكاند الى الفلز في المعقد (M:L)	2-3-5
115	دراسة سلسلة من الايونات الموجبة والسالبة	3-3-5
115	دراسة تأثير المتداخلات	4-3-5
116	ميكانيكية التفاعل	5-3-5
117 ، 116	ثابت الاستقرار للمعقد	6-3-5
118	تطبيقات الزئبق في الطريقة الطيفية	7-3-5
119	اختبار t و اختبار f	8-3-5
الفصل السادس / تقدير الزئبق بطريقة الاستخلاص بنقطة الغيمة		
121	مقدمة عامة	1-6
121	طريقة العمل وتحضير المحاليل	1-1-6

121	النتائج والمناقشه لطريقة اعادة التركيز بواسطة clodpoint	2-6
121	دراسة تأثير المذيب بعد الطرد المركزي	1-2-6
122	تأثير الاس الهيدروجيني pH	2-2-6
124	تأثير حجم الكاشف	3-2-6
125	تأثير حجم Triton X-114	4-2-6
126	تأثير درجة الحرارة	5-2-6
127	تأثير زمن التسخين	6-2-6
128	تأثير زمن الطرد المركزي	7-2-6
129	تأثير سرعة الطرد المركزي	8-2-6
130	تأثير زمن الاستقرارية	9-2-6
131	منحني المعايرة	10-2-6
132	الدقة والضبط	11-2-6
133	التطبيقات	3-6
135، 134	الاستنتاجات والتوصيات	-----
147 - 136	المصادر	-----

قائمة الاشكال

رقم الصفحة	اسم الشكل	رقم الشكل
3	الازو بنزين	1-1
4	(2-) { 4 – (بارا حامض البنزويك) ازو } - 5- امينو فينول	2-1
4	2- { (2,4 –ثنائي هيدروكسي فينيل ازو) } - 1، 9 ثنائي هيدرو بايرين 6- ون	3-1
5	الازو بنزين	4-1
6	1- { (بارا نيترو بنزين ازو) } - 2- نفتول (PAN)	5-1
6	4- { (4- فينيل ازو) - 1- نفتالين } ازو فينول	6-1
7	{ 1، 3 ، 5 – تريس ازو بنزين }	7-1
8	5 ، 4 – ثنائي هيدروكسي – 3- (فنيل ازو - 2، 7 ثنائي حامض السلفونيك ملح ثنائي صوديوم نفتالين (HPASASN)	8-1
10	تحضير صبغة الازو	9-1
10	ملح الدايزانيوم	10-1
11	تحضير ملح الدايزانيوم	11-1
11	تفاعلات املاح الدايزانيوم	12-1
12	بعض اشكال الميتاكلوروبرومايد	13-1
13	الصيغة التركيبية للميتاكلوروبرومايد	14-1
14	بعض اشكال فيتامين B ₆	15-1
14	الصيغة التركيبية لفيتامين B ₆	16-1
19	الشكل التركيبي للخلية المستخدمة في القياسات المجهادية	17-1
19	خلية التحليل باستخدام القطب الانتقائي	18-1
30	عملية التبادل الأيوني	19-1
33	عملية الفصل بواسطة نقطة الغيمة	20-1
34	الشكل التركيبي للمذيلات	21-1
35	اشكال السطوح النشطة	22-1
36	الشكل التركيبي لل Triton x-114	23-1
38	الشكل التركيبي للمذيلات	24-1
39	الميكانيكية الخاصة بالمذيلات	25-1
40	انواع المذيلات	26-1
41	موقع الخارصين في الجدول الدوري	27-1

42	اعراض نقص الخارصين في الجسم	28-1
42	الاغذية الحاوية على الخارصين	29-1
43	اقراص الخارصين	30-1
47	بعض استخدامات الزئبق	31-1
56	شكل الكاشف عند التحضير	1-2
57	طيف الامتصاص للكاشف (BMAZ)	2-2
58	طيف FTIR لل (MCP)	3-2
58	طيف FTIR لفيتامين (B ₆)	4-2
59	طيف FTIR للكاشف (BMAZ)	5-2
60	طيف الكتلة للكاشف (BMAZ)	6-2
61	scifinder للكاشف (BMAZ)	7-2
62	ميكانيكية تحضير كاشف (BMAZ)	8-2
63	تعيين شحنة المعقد	9-2
65	مناطق الطيف	1-3
66	انواع الانتقالات الالكترونية	2-3
67	a = امتصاصية ، b = نفاذية	3-3
67	الفرق بين الامتصاصية والنفاذية	4-3
68	مقارنة بين طيف الكاشف بمفرده وعند تفاعله مع ايونات الخارصين	5-3
69	افضل مذيب في التقدير الطيفي للزنك	6-3
70	افضل تركيز للكاشف في الطريقة الطيفية لتقدير الزنك	7-3
72	تأثير pH على تقدير الخارصين بالطريقة الطيفية باستخدام كاشف (BMAZ)	8-3
73	افضل حجم مستخدم في تقدير الخارصين الثنائي بالطريقة الطيفية باستخدام كاشف (BMAZ)	9-3
74	افضل درجة حرارة في تقدير الخارصين الثنائي طيفيا بواسطة كاشف (BMAZ)	10-3
76	تأثير زمن الاستقرار على التفاعل	11-3
76	منحني المعايرة للطريقة	12-3

79	طريقة النسب المولية لتقدير نسبة الليكاند الى الفلز	13-3
79	طريقة التغيرات المستمرة في تقدير نسبة الليكاند الى الفلز	14-3
80	الشكل المقترح للمعدن مع الخارصين	15-3
86	مخطط عملية صب وقطع الغشاء المحضر	1-4
87	طريقة تركيب الغشاء على انبوبة PVC	2-4
88	تركيب قطب الغشاء الانتقائي لأيونات الزنك الثنائي	3-4
89	تركيب الخلية الكهروكيميائية المستخدمة	4-4
89	تركيب الخلية المستخدمة في تقدير الخارصين الثنائي	5-4
93	منحني المعايرة للقطب المستخدم في تقدير الخارصين الثنائي	6-4
95 ، 94	تأثير محلول الماء الداخلي	7-4
96	تأثير pH على استجابة القطب المستخدم في تقدير الخارصين الثنائي	8-4
99 ، 98	تأثير المادة المدنة على استجابة القطب المستخدم في تقدير الخارصين الثنائي	9-4
100	منحني المعايرة للقطب المستخدم بعد مرور شهر	10-4
105	طيف الامتصاص للكاشف بمفرده وعند تفاعله مع ايونات الزنق الثنائي	1-5
106	تأثير المذيب	2-5
107	تأثير تركيز الكاشف في الطريقة الطيفية لتقدير الزنق الثنائي	3-5
108	تأثير الاس الهيدروجيني على تقدير الزنق الثنائي طيفيا باستخدام كاشف BMAZ	4-5
109	دراسة تأثير حجم الكاشف على الطريقة الطيفية في تقدير الزنق الثنائي باستخدام كاشف BMAZ	5-5
110	تأثير درجة الحرارة على الطريقة الطيفية في تقدير الزنق الثنائي باستخدام كاشف BMAZ	6-5
111	تأثير زمن الاستقرار على الطريقة الطيفية في تقدير الزنق الثنائي باستخدام كاشف BMAZ	7-5
111	منحني المعايرة للطريقة الطيفية في تقدير الزنق الثنائي باستخدام كاشف BMAZ	8-5
114	طريقة النسب المولية لتقدير نسبة الليكاند الى الفلز	9-5
114	طريقة التغيرات المستمرة في تقدير نسبة الليكاند الى الفلز	10-5
116	الشكل المقترح للمعدن الناتج مع الزنق	11-5
122	تأثير المذيب بعد الفصل	1-6
123	تأثير pH على طريقة نقطة الغيمة	2-6
124	تأثير حجم الكاشف في طريقة نقطة الغيمة	3-6
125	تأثير حجم Triton X-114	4-6
126	تأثير درجة الحرارة في طريقة نقطة الغيمة	5-6
127	تأثير زمن التسخين في طريقة نقطة الغيمة	6-6
128	تأثير زمن الطرد المركزي في طريقة نقطة الغيمة	7-6
129	تأثير سرعة الطرد المركزي في طريقة نقطة الغيمة	8-6

130	تأثير زمن الاستقرار في طريقة نقطة الغيمة	9-6
131	منحني المعايرة لطريقة نقطة الغيمة في تقدير الزئبق الثنائي	10-6

قائمة الجداول

الصفحة	اسم الجدول	التسلسل
2	بعض من الكواشف العضوية المستخدمة في التحليل الطيفي للأيونات الفلزية	1-1
16	الكميات الموصى بها من فيتامين B ₆	2-1
35	انواع السطوح النشطة	3-1
37	انواع Triton	4-1
40	انواع المذيبات	5-1
45	بعض الكواشف المستخدمة طيفيا في تقدير ايون الخارصين	6-1
50	بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي للزئبق	7-1
54	المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة	1-2
70	افضل تركيز للكاشف في الطريقة الطيفية لتقدير الزنك	1-3
71	تأثير pH على تقدير الخارصين بالطريقة الطيفية باستخدام كاشف (BMAZ)	2-3
73	افضل حجم مستخدم في تقدير الخارصين الثنائي بالطريقة الطيفية باستخدام كاشف (BMAZ)	3-3
74	افضل درجة حرارة في تقدير الخارصين الثنائي طيفيا بواسطة كاشف (BMAZ)	4-3
75	تأثير زمن الاستقرار على التفاعل	5-3
77	قيم بعض المتغيرات التحليلية لمنحني المعايرة لقياس Zn ⁺² باستخدام الكاشف	6-3
77	قياس الدقة والضبط كل تركيز بمعدل ثلاث قراءات	7-3
78	الدقة الضبط	8-3
80	ظروف تفاعل الايونات الموجبة مع الكاشف	9-3
81	حساب قيمة ثابت الاستقرارية	10-3
82	تقدير الزنك في نماذج مختلفة من حبوب الخارصين	11-3
83	اختبار t و اختبار f	12-3
92	قيم منحني المعايرة للطريقة المجهدية في تقدير الخارصين الثنائي	1-4
94	تأثير محلول الملاء الداخلي على استجابة القطب	2-4
96	تأثير pH على القطب	3-4
98	تأثير المادة الملدنة على استجابة القطب المستخدم في تقدير الخارصين الثنائي	4-4
103	قيم معامل الانتقائية لبعض الايونات المتداخلة مع ايون الخارصين الثنائي	5-4

106	تأثير تركيز الكاشف في الطريقة الطيفية لتقدير الزئبق الثنائي	1-5
107	تأثير الاس الهيدروجيني على تقدير الزئبق الثنائي طيفيا باستخدام كاشف BMAZ	2-5
108	دراسة تأثير حجم الكاشف على الطريقة الطيفية في تقدير الزئبق الثنائي باستخدام كاشف BMAZ	3-5
109	تأثير درجة الحرارة على الطريقة الطيفية في تقدير الزئبق الثنائي باستخدام كاشف BMAZ	4-5
110	تأثير زمن الاستقرار على الطريقة الطيفية في تقدير الزئبق الثنائي باستخدام كاشف BMAZ	5-5
112	عينات محتوى مركب الزئبق وفقاً لمنحنى المعايرة	6-5
112	قياس الدقة والضبط كل تركيز بمعدل ثلاث قراءات	7-5
113	الدقة والضبط للطريقة	8-5
115	مقارنة بين الايونات التي تتفاعل مع كاشف BMAZ	9-5
117	ثابت الاستقرار للمعقد بين الكاشف BMAZ والزئبق الثنائي	10-5
118	التطبيقات للطريقة الطيفية باستخدام نماذج مختلفة من احمر الشفاه	11-5
119	اختبار t و اختبار f	12-5
123	تأثير pH على طريقة نقطة الغيمة	1-6
124	تأثير حجم الكاشف في طريقة نقطة الغيمة	2-6
125	تأثير حجم Triton X-114	3-6
126	تأثير درجة الحرارة في طريقة نقطة الغيمة	4-6
127	تأثير زمن التسخين في طريقة نقطة الغيمة	5-6
128	تأثير زمن الطرد المركزي في طريقة نقطة الغيمة	6-6
129	تأثير سرعة الطرد المركزي في طريقة نقطة الغيمة	7-6
130	تأثير زمن الاستقرار في طريقة نقطة الغيمة	8-6
131	عينات محتوى مركب الزئبق وفقاً لمنحنى المعايرة لطريقة نقطة الغيمة	9-6
132	قياس الدقة والضبط كل تركيز بمعدل ثلاث قراءات	10-6
132	الدقة والضبط للطريقة	11-6
133	تطبيق طريقة نقطة الغيمة لتقدير الزئبق الثنائي لنماذج ماء مأخوذة من شط الحلة	12-6

قائمة المختصرات

Abbreviation	Full meaning used in this thesis
BMAZ	Benzamide,5-chloro-N-[2-(diethylamino)ethyl]-4-[2-[5-hydroxy-3,4-bis(hydroxymethyl) -6-methyl-2-pyridinyl]diazanyl]-2-methoxy
CMC	critical micelle concentration
CPE	الاستخلاص بواسطة نقطة الغيمة
Dopp	Di-n- Octal phenyl phthalate
E_a	جهد عدم التناسق
E_J	جهد التقاء السائل
E_x	الجهد الحدودي
HLB	Hydrophilic- Lipophilic Balance
HPASASN	، 4 - ثنائي هيدروكسي - 3 - (فنيل ازو - 2 ، 5 7 ثنائي حامض السلفونيك ملح ثنائي صوديوم نفتالين
IC	الكروموتوكرافي الأيوني
ISC	Indicate Selection Electrode
ISE	الأقطاب الكهربائية الانتقائية للأيونات
$K_{I,J}$	معامل الانتقائية
MCP	ميثاكلورو برومايد
PAN	1- { (بارا نيترو بنزين ازو) } -2- نفتول
PVC	متعدد كلوريد الفانيل
TAN	1-2-thiazolylazo-2-naphthol
TBP	Tri-butyl phosphate
THF	Teteahydrofurane
Triton X-114	Tert-octyl phenol poly (ethylene glycol ether) n

الفصل الأول

المقدمة

General introduction

1-1 / مقدمة عامة :

الكواشف العضوية تكون ذات كتل مولية عالية وحاوية على مجاميع فعالة ذات انتقائية كبيره ولها القابلية على التفاعل مع عدد من عناصر الجدول الدوري مما جعل استخدامها مهما في مجالات الكيمياء التحليلية وخاصة في التقدير الكمي والنوعي للتراكيز الضئيلة للأيونات الفلزية في نماذج طبيعية وطبيه كثيرة بتقنيات مختلفة⁽¹⁾ .

تمتاز الكواشف العضوية بتكوينها رواسب ملونة عند تفاعلها مع الايونات الفلزية ولها القابلية على الذوبان بكثير من المذيبات بسبب احتوائها على الاواصر التساهمية .

من محاسن استعمال الكواشف العضوية ، يمكن تجفيف الراسب بسهولة بدون ان يتفكك بدرجات حرارة اقل من 100 م⁰ ، وتكون هذه الرواسب غير ايونية⁽²⁾ .

وفي الجدول (1-1) تظهر مجموعة من الكواشف العضوية والايونات التي تقدر بها معقداتها الملونة مع بعض الايونات التي يمكن ان تقدر بها بالطريقة الطيفية .

جدول (1-1) بعض من الكواشف العضوية المستخدمة في التحليل الطيفي للأيونات الفلزية

الصيغة التركيبية للكاشف	الاسم	الايونات المقدره بالكاشف
	2-(5-bromo-2-pyridyl)azo-5-(diethyl amino)-phenol	Ni
	4-(2-Thiazolyl azo)-resorcinol	Zn ⁺² , Mn ⁺² , Co ⁺² , Ce ⁺⁴ , Cd ⁺²
	1-(2-Thiazolyl azo)-Naphthol	Sc
	2-(5-methyl benzo thiazolyl azo)-5- dimethyl amino benzoic acid	Pd ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺²
	2-(6-bromo-2-benzo thiazolyl azo)-4- chloro-phenol	Cu ⁺² , Ni ⁺²

azo dyes

2-1 / اصباغ الازو :

تمتاز اصباغ الازو بوجود مجموعة (- N=N -) هذه المجموعة تكون كروموفورية ، ولها استعمالات كثيرة في وقتنا الحالي⁽³⁾ ، وتكون مجاميع معقده مع بعض الايونات الفلزية .

وتختلف درجة تعقيدها حسب المجاميع الاوكسو كروموية (Auxochromic) مثل (-SH , -Cl) (NH₃ , -OH) التي تكون مطورة للون ، وتكون اصباغ الازو سهلة التحضير ولها انواع كثيرة وبذلك تكون مفيدة في التقديرات الطيفية للعديد من الايونات الفلزية^(4,5,6) .

تتمتع بالثباتية والحساسية العاليتين عند تفاعلها مع الايونات الفلزية^(8,7) ، مما يجعلها تستخدم في الصناعة والزراعة والطب كذلك حيث تستعمل كأدوية لما لها من تأثير كبير على تثبيط نمو البكتريا والجراثيم^(9,10,11) ، كذلك مما زاد اهميتها احتواءها على موقعين للارتباط او اكثر حيث تصنف الى

1-2-1 / تصنيف مركبات الازو : Classification of azo dyes

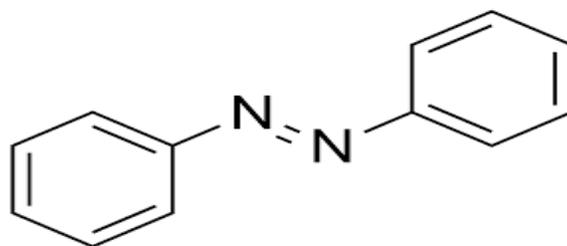
1-1-2-1 / بالاعتماد على موقع التناسق : Depending on the consistency site

يتم تصنيف مركبات الازو بالاعتماد على موقع التناسق كما يلي :

Mono azo ligand

1- ليكاندات ازو احادية السن

في هذا النوع تسلك كليكاندات احادية المخلب عند ارتباطها مع الايونات الفلزية ، حيث يكون التناسق عن طريق احدى ذرتي النتروجين لمجموعة الازو مثل مركب الازو بنزين⁽¹²⁾ كما في الشكل (1-1) :

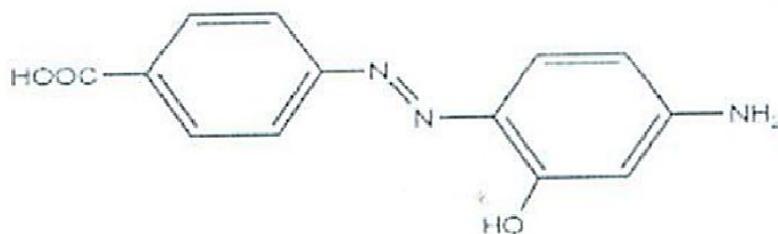


شكل (1-1) التركيب الكيميائي الازو بنزين

Di azo ligand

1- ليكاندات ازو ثنائية السن

في هذا النوع يكون التناسق عن طريق ذرتي النتروجين في مجموعة الازو البعيدة عن الحلقة المتجانسة ، والموقع الثاني عن طريق المجاميع المعوضه على جانبي مجموعة الازو . كما هو الحال في مركب الازو المتجانس (2- 4 - (بارا حامض البنزويك) ازو - 5 - امينو فينول⁽¹³⁾ كما في الشكل (2-1)



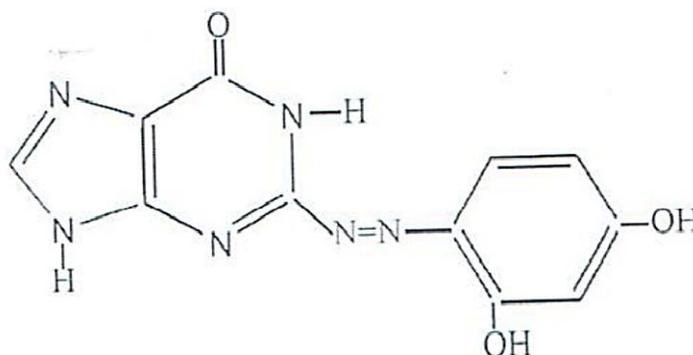
شكل (1-2) التركيب الكيميائي (2-4) - (بارا حامض البنزويك) ازو -5- امينو فينول

2- ليكاندات الازو ثلاثية السن

Tri azo ligand

يكون التناسق عن طريق احدى ذرتي النتروجين لمجموعة الازو البعيدة عن الحلقة المتجانسة ونيتروجين الحلقة والموقع الثالث يكون على الطرف الاخر لمجموعة الازو اذا احتوى على مجموعة معوضه في الموقع اورثو تكون حاوية على بروتون قابل للاستبدال مثل مجاميع (-OH , -COOH , -SO₃H) كمجاميع حامضية او الامينات كمجاميع قاعدية ويؤدي الارتباط الى تكوين

حلقتين خماسيتين مستقرتين مثل المركب 2- ((2,4 -ثنائي هيدروكسي فنيل ازو))-1، 9 ثنائي هيدرو بايرين-6 ون⁽¹⁴⁾ كما في الشكل (1-3) .



شكل (1-3) التركيب الكيميائي 2- ((2,4 -ثنائي هيدروكسي فنيل ازو))-1، 9 ثنائي هيدرو بايرين-6 ون

2-1-2-1 / اعتمادا على عدد مجاميع الازو الداخلة في تركيبه : Depending on the

number of azo groups included in its composition

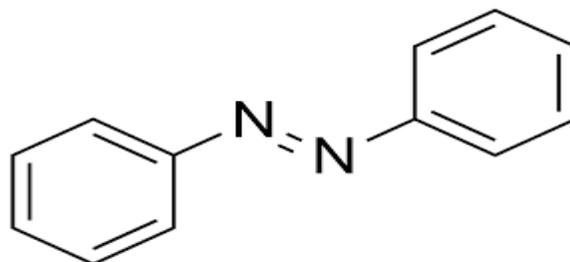
يتم تصنيف مركبات الازو بالاعتماد على عدد مجاميع الازو الداخلة في تركيبه كما يأتي :

compounds mono azo

1- مركبات احادية الازو

في هذا النوع المركب يحتوي على مجموعة ازو جسرية واحدة في تركيبه ويتأصر مع

الايون الفلزي كليكاند احادي السن كما في الازو بنزين كما في الشكل (4-1)



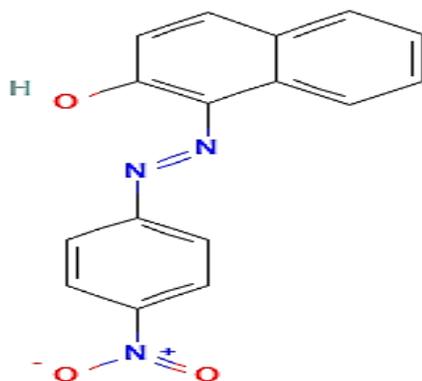
شكل (1-4) التركيب الكيميائي الازو بنزين

وممكن ان تسلك المركبات احادية الازو كليكاندات احادية السن او في بعض الاحيان ثنائية السن

فعد احتواء احدي المجموعتين العضويتين الى جانب مجموعة الازو مجاميع معوضه واهبة

للإلكترونات او عندما تكون المجاميع العضوية احدهما او كلاهما غير متجانسة

فمن الممكن ان تدخل التناسق عن طريق المزدوجات الالكترونية غير المشاركة وبذلك يمكن ان تتحول من احادية السن الى ثنائية السن كما في 1- { (بارا نيترو بنزين ازو) } -2- نفتول (PAN) (15) كما في الشكل (5-1)

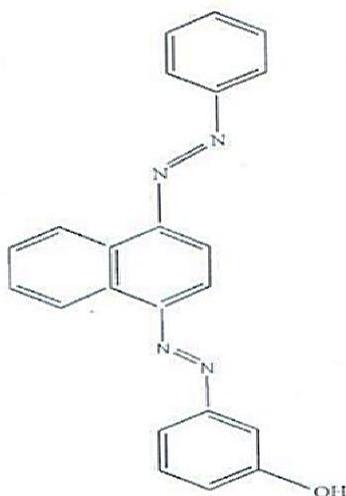


شكل (5-1) التركيب الكيميائي 1- { (بارا نيترو بنزين ازو) } -2- نفتول (PAN)

Bis azo compounds

1- مركبات ثنائية الازو

في هذا النوع توجد مجموعتي ازو ترتبط على اطرافها حلقات متجانسة او غير متجانسة فتختلف الليكاندات اعتمادا على نوع الحلقات او المجاميع المعوضة على جوانب مجاميع الازو وكما في المركب 4- { (4- فنيل ازو) -1- نفتالين } ازو فينول (16) كما في الشكل (6-1)

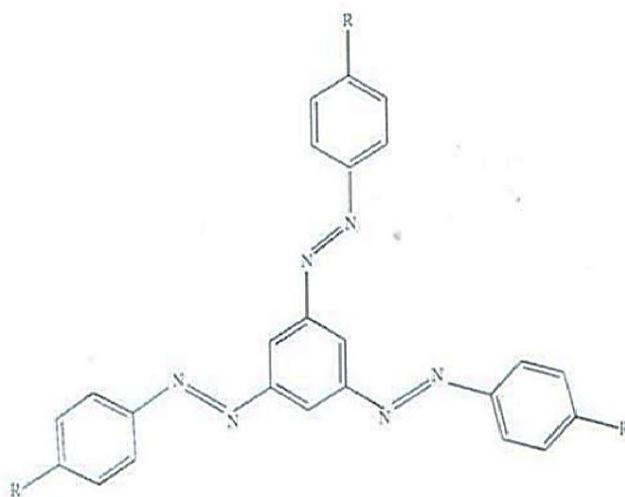


شكل (6-1) التركيب الكيميائي 4- { (4- فنيل ازو) -1- نفتالين } ازو فينول

2- مركبات ثلاثية الازو

Tris azo compounds

في هذا النوع تحتوي المركبات على ثلاث مجاميع ازو جسرية ترتبط مع بعضها بحلقات اروماتيه مختلفة وتكون محتوية على مجاميع معوضه حامضية او قاعدية ويكون هنالك اختلاف في مواقع التعويض لهذه المعوضات على الحلقات الاروماتيه لذلك تكون تسميتها صعبة نوعا ما كما في { 1، 3، 5 - تريس ازو بنزين }⁽¹⁷⁾ كما في الشكل (1-7)



شكل (1-7) التركيب الكيميائي { 1، 3، 5 - تريس ازو بنزين }

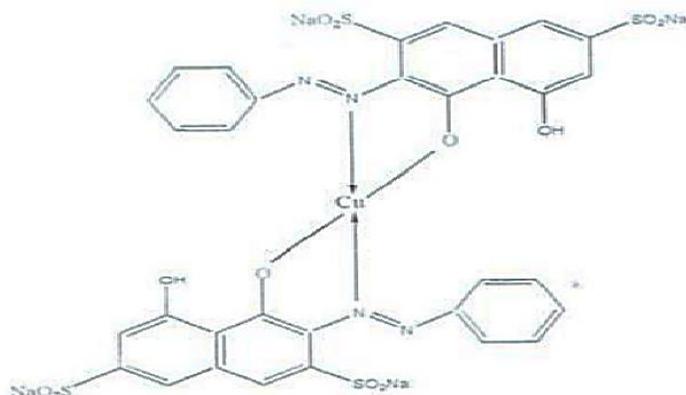
كذلك توجد هنالك مجاميع ازو رباعية او خماسية او متعددة اعتمادا على عدد مجاميع الازو الداخلة في تركيب هذه المركبات وتزداد شدة الوانها بزيادة عدد مجاميع الازو التي تربط ما بين الحلقات (18)

3-1-2-1 / تصنيف مركبات الازو اعتمادا على نوع الحلقات المرتبطة على طرفي مجموعة الازو الجسرية :

Classification of azo compounds according to the type of rings attached to the two ends of the azo bridge group

1- مركبات الازو متجانسة الحلقة⁽¹⁹⁻²¹⁾ Home cyclic azo compounds

في هذا النوع ترتبط مجموعة الازو الجسرية بحلقتين متجانستين اي لا توجد ذرات مختلفة مثل الاوكسجين او الكبريت، ويعتبر هذا النوع من مركبات الازو ضعيفا لان مركز التأصر هو احدى ذرتي النتروجين في مجموعة الازو الجسرية . اما اذا احتوت الحلقات المتجانسة على معوضات حامضية او قاعدية مثل مجاميع الكربوكسيل او الامين او الهيدروكسيل حيث تكون الحلقة حاوية على مجموعة في الموقع اورثو نسبة الى مجموعة الازو فستضاف مواقع اخرى للتناسق مما يعطي قابلية اكبر للتناسق بين الليكاند والايون الفلزي وابرز مثال مركب 5 ، 4 - ثنائي هيدروكسي - 3 - (فنيل ازو - 2 ، 7 ثنائي حامض السلفونيك ملح ثنائي صوديوم نفتالين (HPASASN) كما في الشكل (8-1)



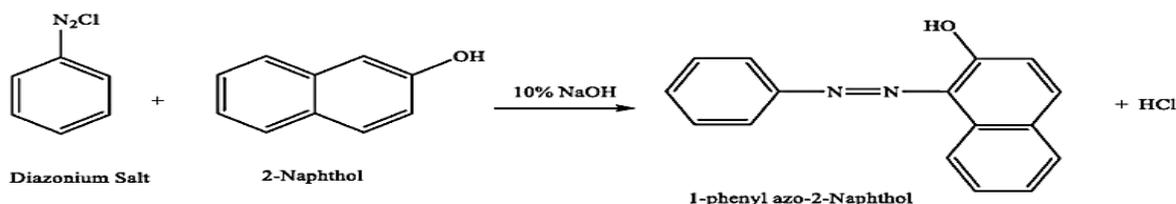
شكل (8-1) 5 ، 4 - ثنائي هيدروكسي - 3 - (فنيل ازو - 2 ، 7 ثنائي حامض السلفونيك ملح ثنائي صوديوم نفتالين (HPASASN)

2- مركبات الازو غير متجانسة الحلقة (24-22) Heterocyclic azo compounds

في هذا النوع تكون احدى المجاميع العضوية او كلاهما على جانبي مجموعة الازو الجسرية حلقات حاوية على ذرة هجينة واحدة على الاقل قادرة على التناسق مع الايون الفلزي من خلال مزدوج الكتروني غير مشارك وتمثل كل من ذرات الاوكسجين او الكبريت او النتروجين الاكثر شيوعا سواء أكانت الحلقات خماسية ام سداسية حيث تدعى عندئذ بالحلقات غير المتجانسة . ويعتبر هذا النوع من مركبات الازو الاكثر انتشارا من مركبات الازو متجانسة الحلقة رغم انه حديث النشأة . ووجود هذه المجاميع المعوضة على جانبي مجموعة الازو الجسرية سيكون المركب ذا قابلية على التناسق اكثر بسبب تعدد مواقع التناسق الموجودة . يوجد الكثير من مركبات الازو غير متجانسة الحلقة النيتروجينية التي تمتاز بوجود ذرة النتروجين في احدى الحلقات غير المتجانسة تقع في الموقع اورثو بالنسبة لمجموعة الازو الجسرية.

1-2-2 / تحضير صبغة الازو : (26,25) Preparation of azo dye

يتم تحضير هذه الصبغة بعد تحضير ملح الدايزانيوم عن طريق تفاعلات الازدواج وتعتبر من التفاعلات المهمة حيث يتم من خلالها الكشف عن المركبات الاروماتية ، وتنتج صبغة الازو عن طريق تفاعل ملح الدايزانيوم مع المركبات الاروماتية التي تحوي مجاميع دافعة مثل (NH_2 , NHR , OH , NR_2) القابلة توجيه تفاعل الازوته نحو الاورثو او البارا لتكون مركبات الازو (Azo days) حيث يكون التفاعل على شكل نواتين مرتبطة بمجموعة الازو ($-\text{N}=\text{N}-$) حيث تمتاز بأنها مواد مستقرة وغير فعالة يمكن الحصول عليها بألوان متعددة اعتمادا على المجموعة المرتبطة بالنواتين كما في التفاعل الموضح بالشكل (9-1) :



شكل (9-1) تحضير صبغة الازو

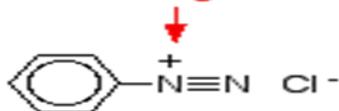
Diazonium salts

3-2-1 / املاح الدايزانيوم :

تنتج أملاح الدايزونيوم عندما يتفاعل حامض النيتروز مع الأمينات الاروماتية الأولية. يمكن أن تنتج أيونات الدايزونيوم الأليفاتية أيضاً عندما تتفاعل الأمينات الأولية الأليفاتية مع حامض النيتروز ، ولكنها تكون غير مستقرة حتى في المحلول. تكون أملاح الدايزونيوم الاروماتية أكثر ثباتاً من أملاح الدايزونيوم الأليفاتية نظراً لوجود حلقة بنزين ذات كثافة إلكترون عالية⁽²⁷⁾ .

ويوضح الشكل (10-1) الصيغة التركيبية لملح الدايزونيوم .

Notice the positive charge on the nitrogen atom attached to the ring.



benzenediazonium chloride

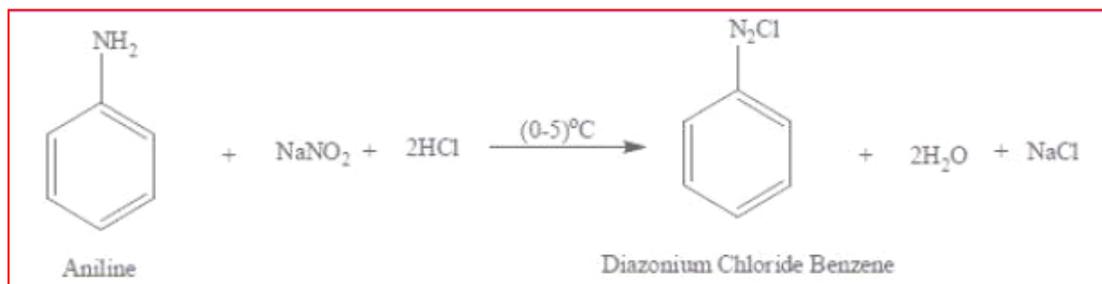
شكل (10-1) ملح الدايزانيوم

يتم تحضير املاح الدايزانيوم عند معاملة حامض النتروز (HNO_2) مع الامينات عند درجة حرارة $0-5$ °c وحسب الخطوات التالية :

1- تفاعل الديازة

2- تفاعلات الازدواج

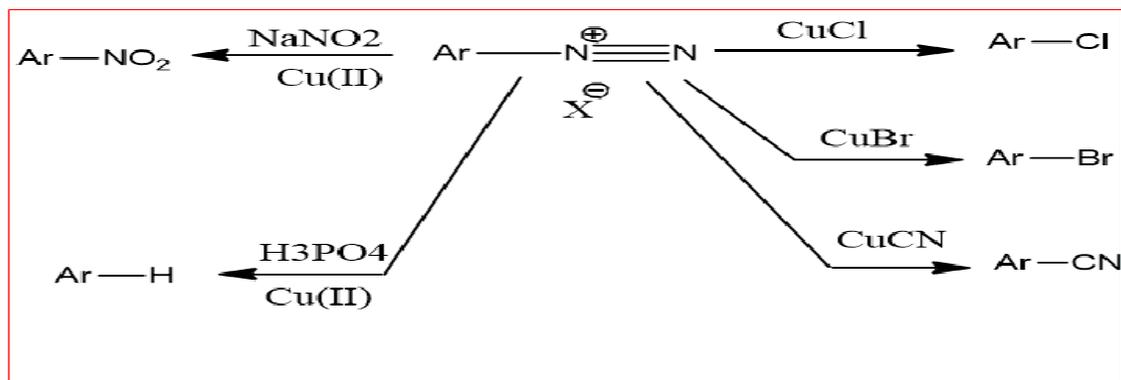
وكما في المعادلة التالية⁽²⁸⁾ كما في الشكل (11-1)



شكل (11-1) تحضير ملح الديزانيوم

1- 3-2-1 / تفاعلات املاح الديزانيوم : Reactions of diazonium salts

تخضع املاح الديزانيوم للعديد من التفاعلات و كما في الشكل (25) (12-1) :



شكل (12-1) تفاعلات املاح الديزانيوم

3-1 / العوامل المؤثرة على استقرارية المعقدات : Factors affecting the stability of complexes

هنالك عدة عوامل تتحكم بأستقرارية المعقد المتكون بين الكاشف العضوي والايون الفلزي ، بعضها يتعلق بشحنة الايون الفلزي ونصف قطره ، وطاقة التأين والكهروسالبية فنلاحظ زيادة الشحنة ونقصان نصف القطر تزيد من استقرارية هذه المعقدات حيث تكون النسبة (شحنة الايون / نصف قطرة) كبيرة فيكون الكاشف العضوي مع الايون الفلزي معقدا ذو استقرارية عالية⁽²⁹⁾ .

وهناك عوامل تخص الكاشف العضوي مثل .. الشحنة ، الحجم ، القاعدية التي بزيادتها تزداد الكروموفورية وتظهر مواقع الارتباط مع الايون الفلزي (30)، عدد المواقع الواهبة للألكترونات مثل النتروجين وخاصة عند وجودها في الحلقة غير المتجانسة وزيادة هذه المواقع يعني زيادة الحلقات المخليبية حول الايون الفلزي وهذا يزيد الاستقرارية المركب ، المركبات السداسية تكون اكثر استقرار من المركبات الخماسية الا انها تكون قليلة جدا(31) .

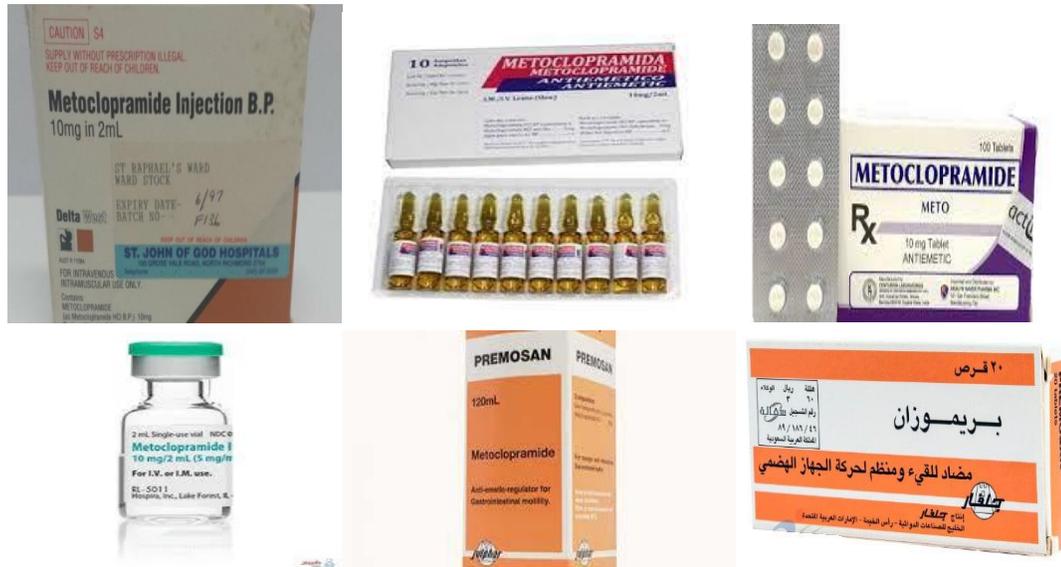
4-1 / بعض الادوية المستخدمة : Some of the medicines used

تم استخدام دوائي (ميتا كلورو برومايد وفيتامين B₆) في التجربة وخواص هذين الدوائين كما موضح :

1-4-1 / ميتاكلورو برومايد : Metachlorobromaid

ميتوكلوبراميد هو أحد الأدوية المهمة المستخدمة لعلاج مشاكل المعدة والمريء ، كذلك أنه يستخدم لعلاج ومنع الغثيان والقيء ويساعد في إفراغ المعدة لدى الأشخاص الذين يعانون من تأخر إفراغ المعدة. وهو متوفر تجاريا بأسماء مختلفة (ميتاجليز ، بريموسان ، بايلوميد ، برمبران) .

طريقة تناول تكون على شكل (اقراص ، اقراص قابلة للتفتت ، شراب فموي ، بخاخ انفي ، حقن عضلي او وريدي) وكما في الشكل (13-1) (33,32) ،



شكل (13-1) بعض اشكال الميتاكلوروبرومايد

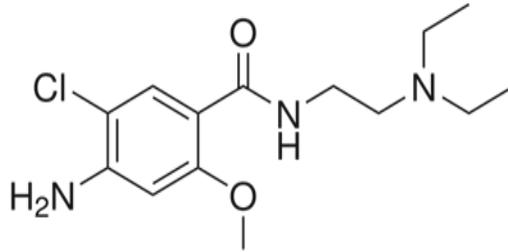
1-1-4-1 / من موانع استخدام هذا الدواء (35,34) :

- 1- وجود حساسية تجاه أي من مكونات الدواء.
- 2- وجود نزيف أو انسداد في الجهاز الهضمي .
- 3- المرضى المصابين بالصرع .
- 4- المرضى المصابين بالشلل الرعاش.
- 5- في حالة استخدام دواء يحتوي على مادة الليفودوبا أو محفزات الدوبامين.
- 6- التاريخ المرضي لتكون ميتهيموغلوبين في الدم نتيجة استخدام ميتوكلوبراميد في السابق
- 7- الإصابة بورم القواتم الذي ينشأ في نخاع الغدة الكظرية
- 8- التاريخ المرضي للإصابة بخلل الحركة المتأخر
- 9- الأطفال أقل من سنة.

1-1-4-2 / من اهم خواص هذا الدواء (36) :

- 1- مسحوق ابيض مائل للاصفرار
- 2- يكون على شكل دقتنق بلورية ناعمة جدا (powder)
- 3- ذائب في الماء وبشكل اقل في المذيبات العضوية كالايثانول والميثانول وغيرها .

وتكون الصيغة التركيبية للدواء كما في الشكل (14-1) :



شكل (14-1) الصيغة التركيبية للميتاكلوروبرومايد

Vitamin B₆

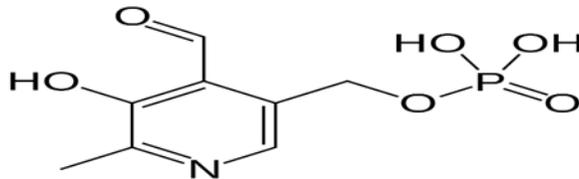
2-4-1 / فيتامين B₆ :

يشكل فيتامين B₆ (بيريدوكسين) أهمية للنمو الطبيعي للمخ، وللحفاظ على صحة الجهاز العصبي وجهاز المناعة. وتشمل المصادر الغذائية لفيتامين B₆ الدواجن والأسماك والبطاطس والحمص والموز وحبوب الإفطار المدعمة. كما يمكن تناول فيتامين B₆ كمكمل غذائي، في شكل كبسولة أو قرص أو شراب يُتناول عن طريق الفم كما في الشكل (15-1) (38,37).



شكل (15-1) بعض اشكال فيتامين B6

والأشخاص المصابون بأمراض الكلى أو بحالات تعوق امتصاص الأمعاء الدقيقة للعناصر الغذائية (متلازمة سوء الامتصاص) يرجح إصابتهم بنقص في فيتامين B₆. ويمكن أن تؤدي بعض الاضطرابات المناعية الذاتية وبعض أدوية الصرع وإدمان الكحوليات أيضاً إلى نقص فيتامين B₆. وقد يؤدي هذا إلى حالة مرضية يقل فيها وجود خلايا دم حمراء صحية كافية لنقل نسبة الأكسجين المناسبة إلى أنسجة جسمك (الأنيميا)، بالإضافة إلى الإحساس بالتشوش، والاكتئاب، وضعف الجهاز المناعي . ويصاحب نقص فيتامين B₆ عادة نقصاً في فيتامينات B الأخرى، مثل حمض الفوليك (فيتامين B₉) وفيتامين B₁₂ كما في الشكل (16-1) (39).



شكل (16-1) الصيغة التركيبية لفيتامين B₆

أظهرت الأبحاث حول استخدام فيتامين B₆ لبعض الأمراض ما يأتي (41,40) :

- 1- أمراض القلب، والأوعية الدموية، والسكتات الدماغية. كان الباحثون يعتقدون في السابق أن فيتامين B₆، عند الجمع بينه وبين حمض الفوليك (فيتامين B₉) وفيتامين B₁₂، قد يقي من الإصابة بأمراض القلب والأوعية الدموية؛ وذلك عن طريق تقليل مستويات أحد الأحماض الأمينية في الدم (حمض الهوموسيستين). بينما تشير دراسات إلى عدم جدوى الجمع بين هذه الفيتامينات في تقليل خطر أو شدة الإصابة بأمراض القلب والأوعية الدموية والسكتات الدماغية.
 - 2- غثيان الصباح. قد يقلل فيتامين B₆ من حدة غثيان الصباح خلال فترة الحمل. إذا كنتِ تعانيين من غثيان وقيء مستمرين، فقد يصف لك مقدم الرعاية أثناء الحمل مكملات غذائية تحتوي على فيتامين B₆.
 - 3- المتلازمة السابقة للحيض. هناك بعض الدلائل على أن فيتامين B₆ قد يقلل من أعراض المتلازمة السابقة للحيض، ومع هذا، فالدراسات المعنية بهذا الشأن غير موثوقة.
 - 4- فقر الدم الحديدي. يُعد فيتامين B₆ فعالاً في علاج هذا النوع الجيني من فقر الدم.
- يمكنك الحصول على فيتامين B₆ من خلال الطعام على نحو آمن، وإن كان بكميات زائدة. وعند تناول فيتامين B₆ على هيئة مكمل غذائي بجرعات مناسبة، من المرجح أن يكون ذلك آمناً. ومع ذلك، يمكن أن يسبب تناول كميات كبيرة للغاية من فيتامين B₆ في صورة مكملات غذائية ما يأتي (42) :

- 1- نقص في القدرة على التحكم في العضلات، أو تنسيق الحركات الإرادية (الاختلال الحركي)
- 2- جروح جلدية مؤلمة ومشوهة
- 3- حرقة المعدة والغثيان
- 4- حساسية لأشعة الشمس (حساسية للضوء)
- 5- الخدر (فقدان الشعور في جزء من الجسم)
- 6- انخفاض القدرة على الشعور بالألم أو درجات الحرارة القصوى

يُبيّن الجدول (2-1) الكميات الموصى بها من فيتامين B₆ بالاعتماد على الفئات العمرية (43) :

جدول (2-1) الكميات الموصى بها من فيتامين B₆

الكمية الموصى بها (مليغرام / اليوم)	الفئة العمرية
0.1	الرُّضّع إلى 6 أشهر
0.3	7 إلى 12 شهراً
0.5	سنة إلى 3 سنوات
1	9 سنوات الى 13 سنة
1.3	14 الى 18 سنة للذكور
1.2	14 الى 18 سنة للإناث
1.3	19 الى 50 سنة
1.7	51 سنة فما فوق للذكور
1.5	51 سنة فما فوق للإناث
1.9	14 الى 50 سنة للحامل
2	14 الى 50 سنة المريض

Electrochemistry

5-1 / الكيمياء الكهربائية :

اول اكتشاف للاقطاب ذات الاغشية الانتقائية للأيونات كان من قبل (Wilhm Oswald)

في عام (1960) واعتمد فكرة الغشاء نصف الناضح ، واساس عملها يعتمد على قياس الجهد الكهربائي عبر الغشاء الذي يفضل بين محلولين بتركيزين مختلفين للأيون المراد قياسه ، ويوجد نوعين من الاقطاب الدليله (Indicator) هما (الفلزية ، الغشائية) ويسمى الغشائي (بالقطب الانتقائي للأيونات) (ISE) (45,44)

ان اول من قام بتصنيع قطب انتقائي ايوني حساس (Scholar,Simon) وفي عام (1966) تم اكتشاف قطب الفلور الانتقائي والذي صنف من الاقطاب الصلبة ذات الاغشية المتجانسة(46) . وقد حضر اول مبادل ايوني سائل من مادة (Phosphate-ester) كمادة فعالة في عام (1967) وقد استخدم هذا القطب لتعيين ايونات الكالسيوم في مصل الدم (47).

الأقطاب الانتقائية للأيونات هي مستشعرات (أو مجسات) تقوم بتحويل الفاعلية الكيميائية للأيونات محددة ومعينة في محلول ما إلى جهد كهربائي. يتناسب فرق الجهد الكهربائي مع فاعلية الأيونات وفق معادلة نرنست

الأقطاب الكهربائية الانتقائية للأيونات (ISE) عبارة عن جهاز تحليلي حديث لتحديد نشاط الأيونات في محاليل العينات بطريقة سريعة ومباشرة. وجنبا إلى جنب مع أحد أجهزة قياس الأيونات المناسبة أو أحد أجهزة المعايرة،

تشكل أقطاب ISE نظام قياس يتميز بأسعار معقولة واستعمالات متنوعة. وتتبع أقطاب ISE معادلة نرنست المألوفة في جميع المختبرات تقريباً. وبالتالي، يسهل فهم أقطاب ISE ويتم استعمالها في كثير من الحالات ببساطة.

حيث تُستخدم الأقطاب الكهربية الانتقائية لأيونات لتحديد نشاط الأيون الخاضع للدراسة (الأيون التحليلي). ويُفضل إذابة الأيونات في الماء. وعند عدم ذوبان العينة، يمكن أيضاً استخلاص الأيون. وبخلاف ذلك، لا يؤثر لون وعكارة العينة على القياس. وتتمثل التقنيات التحليلية البديلة في التحليل الكروماتوغرافي الأيوني (IC) أو المعايرة. فبالنسبة إلى تحليل IC ، يجب أن يكون محلول العينة واضحاً؛ حيث يُفضل وجود تركيز الأيونات التحليلية في نطاق جزء المليون فقط؛ كما تكون تكاليف المعدات أعلى (49,48).

في حين تعمل أقطاب ISE في ظروف المختبر التقليدية. ويمتد نطاق القياس النموذجي من 1×10^{-3} إلى 6×10^{-7} مول/لتر. كما تتراوح درجة الحرارة من 0 درجة مئوية إلى 50 أو 80 درجة مئوية اعتماداً على نوع قطب ISE. والقيم السائدة هي 20 و 25 و 37 درجة مئوية. كما يكون نطاق الأس الهيدروجيني المسموح به معتدلاً ويتجنب العينات القلوية العالية أو الحمضية الشديدة (49).

وبفضل هذه الشروط البسيطة، يتسع نطاق استعمالات أقطاب ISE. حيث تُعد العينات الكيميائية والدوائية بالإضافة إلى المراقبة البيئية واختبارات جودة المياه والأغذية والنباتات مناسبة تماماً لتحليل القطب الكهربي الانتقائي لأيونات (ISE) وتُستخدم أقطاب ISE بشكل خاص مع العينات البيولوجية والطبية لأنها تعمل على قياس النشاط الأيوني (50).

The work of the ISE_s

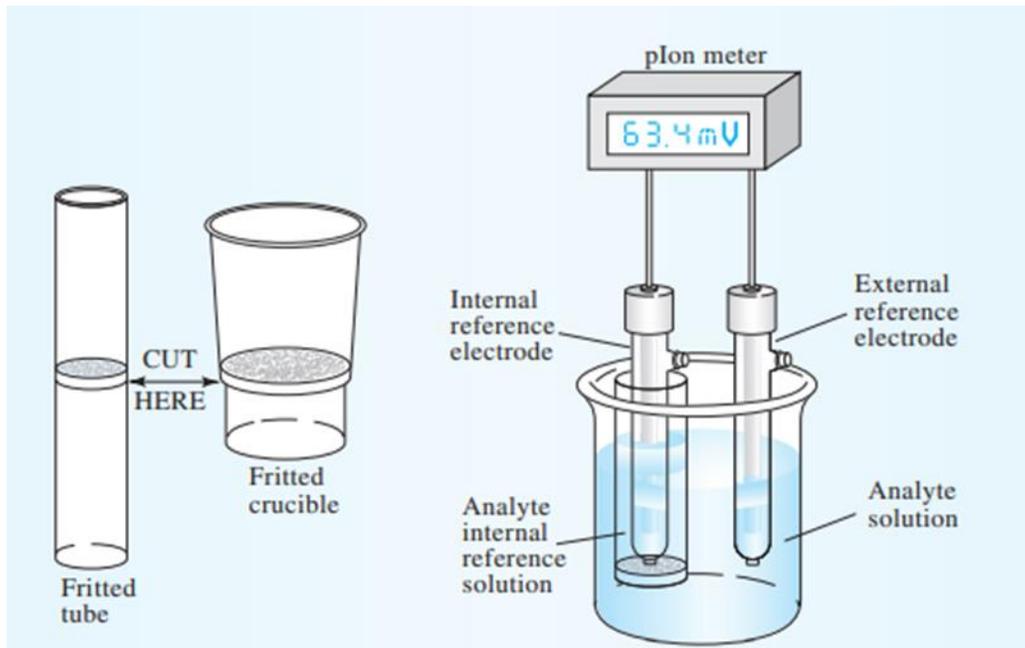
1-5-1 / عمل الأقطاب الانتقائية لأيونات

ان خواص التبادل الأيوني (Ion –exchange) للاغشية هي الاساس في استجابة الاقطاب الانتقائية لأيونات ، وتكون مواقع التبادل لهذه الاغشية صفة انتقائية بحيث تفضل ايون معين من دون الايونات الاخرى الموجودة في المحلول اعتمادا على (حجم الايونات ، وشحنة الايونات) ويمكن تمثيل الخلية المستخدمة في القياسات المجهادية باستخدام الاقطاب الأيونية كما في الشكل (1-17) والشكل (1-18) الذي ويوضح خلية التحليل باستخدام القطب الانتقائي (51)

Reference	Test	Membrane	Inner	Internal
Electrod (1)	aqueous		Aqueos	Refernce
SCE	solution		Solution	Electrode (2)
E_{SCE}				Ag
				$E_{Ag,AgCl}$

Ion-Selective Electrode

شكل (17-1) الشكل التركيبي للخلية المستخدمه في القياسات المجهادية



الشكل (18-1) خلية التحليل باستخدام القطب الانتقائي

ان جهد الخلية للقطب الزجاجي وعند درجة (25°C) يعتمد على فعالتي الايون المراد قياسية (a_1) ، (a_2) علي جانبي الغشاء كما في المعادلة الاتية :

$$E=Q+0.0591 \log \frac{a_1}{a_2} \text{-----}(1-1)$$

ويمثل (Q) المكونات الاتية :

$$Q=E_{Ag,AgCl}-E_{SCE}+E_j+E_a \text{-----}(1-2)$$

ويمثل (E_{SCE}) ، ($E_{Ag,AgCl}$) جهدي الاقطاب المرجع بينما يمثل (E_j) جهد التقاء السائل و (E_a) جهد عدم التناسق ، حيث تكون جميع هذه الحدود ثابتة ، والجهد الحدودي (E_x) يمثل الاختلاف في الجهد على سطحي الغشاء كما في المعادلة (52):

$$E_x = V_1 - V_2 \text{-----}(1-3)$$

حيث V_1 = الجهد السطحي للمحلول الخارجي

V_2 = الجهد على السطح الداخلي

وعندما يكون الغشاء ذا استجابة لايونات معينة نستخدم معادلة نيرنست وكالاتي (53) :

$$E_M = E^O_{Cell} \pm \text{-----}(1-4) \frac{2.3RT}{nf} \log a_1$$

Classification of (ISE_S) : 2-5-1 / تصنيف اقطاب الانتقاء الايوني :

Solid Electrodes : 1- الاقطاب الصلبة :

هذه الاقطاب تم تصميمها على اساس وجود مراكز كاتيونية فيها تلائم بعض الايونات حيث تصنع منها اغشية انتقائية للانيونات ويتم تقسيمها الى (54) :

homogeneous solid electrodes : أ / الاقطاب الصلبة المتجانسة :

يصنع الغشاء من ملح احادي البلورة ويعتبر قطب الفلوريد من اهم انواعها حيث يتكون غشاه من بلورات احادية تعالج بثلاثي فلوريد اللانثانيوم المحتوي على كميات قليلة من ملح اليوربيوم الثلاثي الذي يزيد من التوصيلية الكهربائية حيث يظهر استجابة لغاية (10⁻⁶ M) في فعالية ايونات الفلوريد كما في المعادلة التالية (55) :



heterogeneous solid electrodes : ب / الاقطاب الصلبة غير المتجانسة :

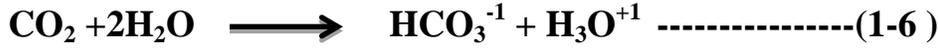
يحتوي على عدة مكونات اهمها المادة الفعالة التي تكون على شكل ملح غير عضوي شحيح الذوبان مثل (AgI) هذا الملح غالبا يمزج مع المادة الساندة التي تكون مقاومة للحرارة مثل المطاط السليكوني (silicon rubber) ويضاف لها مادة تزيد التوصيلية مثل (Ag₂S) .

هذا النوع من الاقطاب يجب ان يكون ذو توصيلية جيدة ويقاوم الخدش والتآكل وكذلك ذو مواصفات تصنيع مناسبة ويكون التبادل الايوني سريع بين الغشاء والايونات في المحلول (56) .

Gas Electrodes : 2- الاقطاب الغازية :

هذا النوع من الاقطاب ذي غشاء مسامي رقيق يصنع من مادة كارة للماء تكون بلاستيكية وتكون المسامات حاوية على هواء او غازات فقط . وبذلك تعطي هذه الاقطاب على استجابة للمواد غير الايونية مثل (NH₃ , CO₂) ومن ابرز امثلتها قطب غاز ثنائي اوكسيد الكربون (CO₂) هذا الغاز يكون بتماس مع الغشاء حيث ينفذ من المسامات وكذلك بتماس مع المحلول الداخلي الحاوي

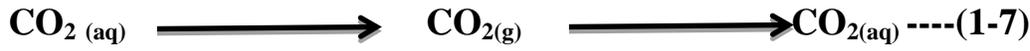
على pH معلومة وثابتة ويقاس بوساطة القطب الزجاجي المغمور في طبقة رقيقة من المحلول ، عند مرور الغاز ودخولة سوف تتغير pH لمحلول المأ الداخلي حيث هذا التغير يمثل كمية (CO₂) الداخلة للمحلول وحسب المعادلة التالية :



Internal solution

Internal solution

وبسبب عدم وجود تماس بين القطبين والمحلول الخارجي يفضل ان يطلق تسمية هذا النظام بالخلية الحساسة للغاز بدل من تسميتها الاقطاب الغازية وحسب ما موضح في المعادلة التالية :



External solution

Memberane pores

Internal solution

تجاريا تتوفر اقطاب غازية تتحسس ل (NH₃ , CO₂ , SO₂)⁽⁵⁷⁾ .

Micro- Electrodes

3- الاقطاب المايكروية :

يتكون هذا النوع من الاقطاب من بويصلة منتفخة زجاجية صغيرة ويمأ بمادة ناقلة متعادلة حتى يكون الغشاء حساسا للأيونات الاكثر شيوعا مثل (المغنيسيوم ، البوتاسيوم ، الكالسيوم) وسميت هذه الاقطاب بهذا الاسم لقابليتها على قياس التراكيز الضئيلة للأيونات داخل وخارج الخلايا ببساطة^(58,59) .

Enzyme Electrodes

4- الاقطاب الانزيمية :

يعتبر قطب اليوريا هو اول الاقطاب الانزيمية لقياس اليوريا بوساطة انزيم (urease) كما في المعادلة التالية⁽⁶⁰⁾ :



حيث يغمر القطب في المحلول الذي يحوي اليوريا حيث تنتشر اليوريا في طبقة الجل في الغشاء الحساس لليوريا ويعمل الانزيم على تحلل الامونيا حيث يكون ايونات الامونيوم ويحدث تغير بالجهد بزمن يتراوح بين 30 الى 60 ثانية⁽⁶¹⁾ . هذا النوع من الاقطاب له اهمية واسعة في الكيمياء الحياتية^(63,62) و التحليلات الطبية^(65,64) .

5-اقطاب الاغشية السائلة : Liquid membrane electrodes

هذا النوع يحوي على قرص صغير من مادة كاره للماء (hydrophobic) وتكون مسامية تحتوي داخل المسامات طبقة من مبادل ايوني في مذيب عضوي مناسب ، و افضل انواعها هو قطب غشاء السائل لتقدير ايون الكالسيوم⁽⁶⁶⁾ ويوجد ايضا القطب الغشائي لتقدير ايون البوتاسيوم⁽⁶⁷⁾

6-اقطاب الاغشية الزجاجية : Glass electrodes

هي اقطاب انتقائية بسبب وجود اماكن انيونه على سطحها تكون ذات الفة لبعض الكتيونات ، ويتألف القطب من بويصلة ذات غشاء زجاجي يكون حساس لايون الهيدروجين وقطب مرجع من الكالوميل او فضة – كلوريد الفضة داخليا ، عند تميأ الزجاج تتكون طبقة من سليكات الالمنيوم الحاوية على ايونات الكالسيوم وايونات الصوديوم يرافق هذه الطبقة نضوح لايونات الهيدروجين حيث يعتبر القطب انتقائي لايونات الهيدروجين ، ان اي تغيرات في مكونات الغشاء ، يكون هنالك تغير في حساسية القطب تجاه الانيونات والكتيونات الاخرى (Li^{+1} , K^{+1} , Na^{+1})⁽⁶⁸⁾

3-5-1 / الانتقائية ومعامل الانتقائية : Selectivity and selectivity coefficient

يعرف مدى استجابة القطب لايون المطلوب قياسه نسبة للايونات المتداخلة الاخرى في المحلول بالانتقائية⁽⁶⁹⁾ selectivity . ويتم حساب الانتقائية عن طريق ما يعرف بمعامل الانتقائية⁽⁷⁰⁾ selectivity coefficient الذي يرمز له ($K_{I,J}$) وحسب المعادلة التالية^(71,72) :

$$E = E^0 \pm \frac{2.303 RT}{z_1 F} \text{Log} (a_1 + \sum_j K_{I,J} a_j) \quad z_1/z_2 \text{----(1-9)}$$

$$K_{I,J} = \text{معامل الانتقائية}$$

$$E^0 ، E = \text{جهدي الخلية غير القياسي والقياسي على التوالي}$$

$$I = \text{الايون المطلوب قياسه}$$

$$J = \text{الايون المتداخل}$$

$$Z_1 = \text{شحنة الايون المطلوب قياسه}$$

$$Z_2 = \text{شحنة الايون المتداخل}$$

الشحنة في المعادلة ممكن ان تكون موجبة (+) عندما يكون الايون المطلوب قياسه موجب الشحنة ، وتكون سالبة (-) عندما يكون الايون المطلوب قياسه سالب الشحنة .

1-3-5-1 / طرق تقدير معامل الانتقائية : Determination of selectivity coefficient methods

يتم تقدير معامل الانتقائية بعدة طرق وهي :

1-1-3-5-1 / الطريقة التقليدية : Classical Methods

وتوجد طريقتان لحساب معامل الانتقائية ($K_{I,J}$) حسب هذه الطريقة :

1- طريقة الحاليل المنفصلة : Separate solution method

يتم قياس الجهد في هذه الطريقة في محلول يحتوي على الايون المطلوب قياسه (I) مع عدم وجود الايون المتداخل (J) ، ثم يتم قياس جهد المحلول الذي يحتوي على الايون المتداخل (J) مع عدم وجود الايون المطلوب قياسه (I)⁽⁷³⁾ ويتم حساب معامل الانتقائية حسب المعادلة التالية⁽⁷⁴⁾ :

$$\text{Log } K_{I,J}^{\text{pot}} = \frac{ZF[E(J)-E(I)]}{2.303 RT} + \log \left[\frac{a(I)}{a(J) \frac{z_I}{z_J}} \right] \text{----- (1- 10)}$$

2- طريقة المتداخلات الثابتة : Fixed interference method

في هذه الطريقة يكون الايون المتداخل ذا تركيز ثابت حيث يضاف الايون المراد قياسه ويحسب منحنى المعايرة ، وقيمة معامل الانتقائية يحسب حسب المعادلة التالية⁽⁷⁵⁾ :

$$\text{Log } K_{I,J}^{\text{pot}} = \log \frac{aI(DL)}{aJ(BG) \frac{z_I}{z_J}} \text{----- (1- 11)}$$

حيث :

$a_I(DL) =$ فعالية الايون المراد قياسه عند اوطأ تحسس

$a_J(BG) =$ فعالية الايون المتداخل وتكون ثابتة كخلفية

Matched potential method

2-1-3-5-1 / الطريقة التوافقية :

يحسب معامل الانتقائية حسب هذه الطريقة والذي يرمز له $(K_{I,J}^{MPM})$ كما يلي (76):

1- يقاس تغير الجهد عندما تزداد فعالية الايون المراد قياسه في المحلول القياسي

2- نبدأ بأضافة الايونات المتداخلة الى المحلول الاصلي لحين الوصول الى التغير نفسه بالجهد

3- تكون النسبة بين التغير في فعالية الايون المراد قياسه وفعالية الايون المتداخل هو معامل الانتقائية

Mixed solution method

ثالثا / طريقة مزج المحاليل :

ويتم في هذه الطريقة قياس الاستجابة للقطب في محلول يحتوي الايون المراد قياسه (I)

بالاضافة الى الايون المتداخل (J) ، حيث تكون تراكيز الايونات المراد قياسها مختلفة وتراكيز

الايونات المتداخلة ثابتة او تكون بالعكس (77) .

4-5-1 / الطرائق التحليلية المستخدمة للأقطاب الانتقائية الأيونية : Analytical

methods by using the ISEs

1-4-5-1 / التسحيحات الجهادية : Potentiometric titration

هذه الطريقة من الطرق المفيدة في معايرة المحاليل الملونة حيث يستخدم قطب دليل مناسب لتعيين نقطة التكافؤ في المعايرات الجهادية ، وفيها يتم قياس الجهد عند كل إضافة من الكاشف ، وعند حدوث تغييرات كبيرة في الجهد يتم الاستدلال على نقطة النهاية⁽⁷⁸⁾ ، وعندما يكون معدل التغير وصل الى النهاية العظمى يتم تعيين نقطة النهاية بأيجاد كمية المحلول المسحح المضاف ، اما نقطة التكافؤ يتم تعيينها عند منتصف الجزء المستقيم للمنحنى⁽⁷⁹⁾ .

2-4-5-1 / الطريقة التزايدية : Incremental method

يمكن ان تقسم هذه الطريقة الى :

1 / طريقة الإضافات القياسية : Standard addition method

وتعتبر طريقة شائعة وفيها يتم إضافة محاليل قياسية ذات تراكيز عالية لكي تزيد من تركيز الأيون المراد قياسه وبعدها يحسب التغير في الجهد حسب المعادلة التالية :

$$E_1 = E^0 \pm S \log C \text{ ----- (1- 12)}$$

حيث :

E_1 = جهد الخلية قبل الاضافة ، C = تركيز الايون المراد قياسه ، S = انحدار المنحني

وعندما نضيف المحلول القياسي للنموذج نحصل على المعادلة التالية

$$C = X / \text{Anti log } [\Delta E / \pm S] -1 \text{ ----- (1-13)}$$

وعند اضافة حجم كبير (10 % واكثر) من الانموذج سوف يؤثر الحجم المضاف وستكون المعادلة

كالتالي (80) :

$$C = XV_2 / \{ (V_1 + V_2) \text{ anti log } [(E_2 - E_1) / \pm S] - V_1 \} \text{----- (1- 14)}$$

حيث :

X = التركيز المضاف ، V_1 = الحجم الاصلي للانموذج ، V_2 = الحجم المضاف

2 / طريقة الاضافات القياسية المتعددة : Multiple standard addition method

تعتبر هذه الطريقة تكملة للطريقة السابقة حيث نهمل تأثير التخفيف بأضافة المحلول

القياسي (تركيزه X ، حجمه V_S) الى الأنموذج (تركيزه C ، حجمه V) تصبح معادلة

حساب الجهد كالتالي :

$$E_{\text{cell}} = E^0 \pm S \log (C + V_S X / V) \text{ ----- (1-15)}$$

تستخدم هذه التقنية عندما تكون الايونات المتداخلة بنسبة عالية في الأنموذج ، وتكون هذه الطريقة

اكثر دقة من الطريقة المباشرة التي ستذكر لاحقا (81) .

Standard subtraction method

3 / طريقة الطرح القياسية :

هي طريقة قليلة الاستخدام وفيها يتم اضافة كاشف معين يزيل كميات من الايون المراد قياسه ، ولها فائدة كبيرة عندما لا يمكننا تحضير محاليل قياسية للايون المراد قياسه ، ونستخدم معادلة الاضافات القياسية لحسابها مع تغيير الاشارة من (+) الى (-) كما في المعادلة التالية (55):

$$C = X / \{ 1 - \text{anti log} [(E_2 - E_1) / \pm S] \} \text{----- (1-16)}$$

Direct method

3-4-5-1 / الطريقة المباشرة :

هذه الطريقة تكون سهلة وسريعة ولها تطبيق على مدى واسع من تراكيز محلول الانموذج ، وتتم برسم منحنى المعايرة للمحاليل القياسية ثم يتم تعيين الانموذج المجهول تحت الظروف نفسها ويجب الانتباه الى دقة التحليل باستخدام هذه الطريقة تكون مختلفة حسب شحنة الايون المراد قياسه (1).

Response time

5-5-1 / زمن الاستجابة :

ويعرف بالنسبة للقطب الانتقائي للايونات بأنه الزمن اللازم لوصول القطب الى الحالة المستقرة وعند هذا الحد يكون التغير في الجهد لا يتجاوز (82) (± 1mV) ويحسب زمن الاستجابة بطريقتين :

Injection method

1-5-5-1 / طريقة الحقن :

في هذه الطريقة يكون التغير سريعاً بتركيز الايون المراد قياسه حيث يتم حقن محلول ذي تركيز عال الى الانموذج اضافة الى التحريك السريع، يكون زمن الاستجابة مختلفاً بالنسبة لأغشية الاقطاب الانتقائية ، حيث يكون زمن الاستجابة لأقطاب الاغشية الانتقائية الصلبة حوالي (10 الى 100 ملي ثانية) في المحاليل النقية ، وعند استخدام اقطاب المبادلات الايونية السائلة يكون زمن الاستجابة (من ثواني قليلة الى بعض دقائق) عند التراكيز الوطئة (55) . اما عند وجود ايونات متداخلة فسيكون زمن الاستجابة طويلاً . تعتبر عملية تحريك المحلول بصورة مستمرة مهمة جداً للوصول الى حالة اتزان وبالتالي يكون زمن الاستجابة اسرع (53).

Immersion method

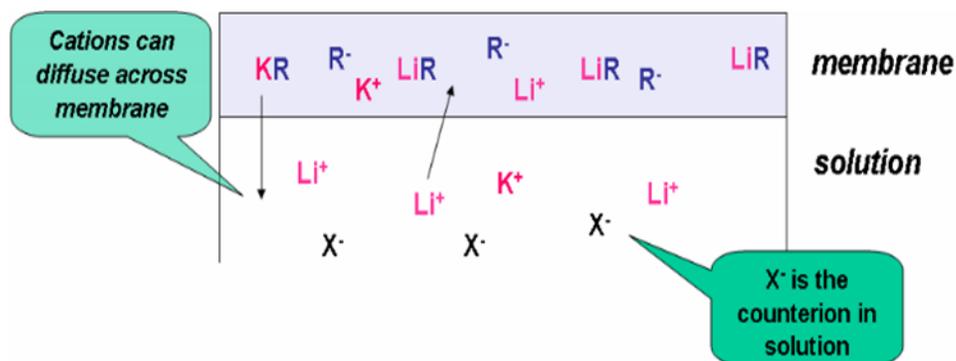
2-5-5-1 / طريقة الغمر :

في هذه الطريقة يتم قياس الزمن على الجهد للاقطاب الانتقائية للأيونات (E_t) عندما يغمر القطب بالمحلول الذي يحتوي على التركيز المطلوب للأيون المتأثر بذلك الجهد .

Ion exchange process

6-5-1 / عملية التبادل الأيوني :

في عملية التبادل الأيوني التالية ، يقوم أيون الليثيوم بإزاحة كاتيون البوتاسيوم من الأيون العضوي R- كما في الشكل (19-1) :



الشكل (19-1) عملية التبادل الأيوني

من أجل بناء قطب كهربائي انتقائي للأيونات ، نضيف محلولاً مرجعياً داخلياً إلى الجانب الآخر من الغشاء. سيحتوي هذا المحلول على تركيز ثابت للأيون محل الاهتمام ، Li^+ في هذا المثال . يتم تحقيق ذلك عادةً عن طريق وضع غشاء رقيق في نهاية الأنبوب البلاستيكي ، وملء الأنبوب بمحلول قياسي (معروف) لتركيز التحليل. كما هو مبين في الشكل (19-1)، يتم وضع قطب مرجعي في المحلول الداخلي ويكون القطب المرجعي الثاني على اتصال مع محلول التحليل (الخارجي) . في كل وجه غشاء من محلول ، يتم إنشاء توازن التبادل الأيوني. يعتمد تقسيم Li^+ بين طور المحلول المائي وطور الغشاء على نشاطه أو تركيزه. ينتج عن فصل الشحنة الناتج في كل واجهة إمكانية لحدود الطور (83) .

إذا كان تركيز الأيون المحلل على كل جانب من الغشاء متساوياً ، فإن فرق الجهد عبر الغشاء سيكون صفراً. ومع ذلك ، إذا كانت التركيزات غير متساوية ، فسوف تتطور إمكانات الغشاء. يقوم القطبان المرجعيان بقياس فرق الجهد عبر الغشاء.⁽⁸⁴⁾

Detection Limit : 7-5-1 / حد التحسس :

هو يعتبر أقل تركيز للأيونات التي يستطيع القطب من تحسسها ويحسب من خلال منحنى المعايرة حيث يتم استخراج نقطة القطع بين الجهد الخطي وجهد القطب الذي يكون غير خطي ويحسب باستخدام المعادلة التالية ($18/Z_i$) ملي فولت في درجة حرارة الغرفة⁽⁵³⁾ .

8-5-1 / الدراسات حول اقطاب الانتقاء الايوني Studies on the Ion-Selective :

Electrodes (ISES)

تم استخدام الاقطاب الانتقائية بشكل كبير حديثا بسبب كفاءتها العالية وسرعة الاداء والانتقائية الواضحة في العمل⁽⁸⁵⁾ .

حيث استخدم (Sun Lx.) وزملاؤه المادة الفعالة (oligomethylen bridged bis -1, 10- phenanthroline derivative) ومشتقاتها مع الغشاء (PVC) مع الاملاح (potassium tetra kis (p-chloro – phenyl) borat) التي تعتبر املاح كارهة للماء حيث كان معامل الانتقائية مع الصوديوم = 3.2 – ⁽⁸⁶⁾ .

كذلك قام (kang Yr.) وزملاؤه باستخدام المادة الفاعلة (tetrahydrofuran – based – 16 – crown – 4 – derivatives) ، حيث تكون المشتق (Cis – THF – 1) مع الليثيوم الاحادي وتم استخدامه في المجالات الطبية⁽⁸⁷⁾ .

وقام (Lindfors T.) وزملاؤه في سنة 1999 م باستخدام مادة (poly aniline) كمادة اساس موصلة لتصميم قطب انتقائي لايون الليثيوم الاحادي الموجب⁽⁸⁸⁾ .

ووجد قطب انتقائي لايون الرصاص بالاعتماد على (anthra quinone – 10, 9) كمادة فعالة تعمل ناقلا في غشاء (PVC) وكانت استجابة التركيز ضمن مدى ($2 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-3} \text{ M}$) (89).

كذلك تم تحضير اقطاب انتقائية لأيونات الزنك الثنائي ، الكادميوم الثنائي ، البزموت الثلاثي ، السيزيوم الاحادي ، السماريوم الثلاثي) مع غشاء (PVC) (97-90).

كذلك قام (Hiiron) (98) وزملاؤه بتحضير قطب انتقائي للايونات والذي تم تطبيقه بعد تطويره لقياس ايونات الكلورايد ، والكالسيوم ، والنترات التي وجدت في السكر المصنع وايضاح دورها المهم في صناعة السكر (99).

كذلك تم استخدام قطب انتقائي لتقدير ايون الصوديوم الاحادي من مادة ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) حيث تم القياس بواسطة الاس الهيدروجيني والتحليل المعتمدة على اشعة X (100).

كذلك تم استخدام اقطاب انتقائية لتقدير البوتاسيوم باستخدام المادة الفعالة (Bis(15 – crown – ether) 5 ، المشتق فلوخط ان القطب له استجابة نيرنستية جيدة واعطى مدى تركيز خطي عالية وكانت انتقائية لاقطاب البوتاسيوم عالية مقارنة مع الصوديوم والسيزيوم (101).

6-1/ الاستخلاص بواسطة نقطة الغيمة : Extraction by cloud point

تقنيات CPE هي عبارة عن تقنيات يتم خلالها قياس التركيز القليلة للايونات النزر في العينات الطبية والطبيعية الحاوية على هذه الايونات وفي درجات حرارية عالية تتكون من خلالها الغيمة

لذلك اكتسبت اهمية كبيرة في الدراسات الحديثة ، ان بداية العمل بهذه التقنية لوحظ في عام (1976 م) حيث قام العالم watanabe وزملائه استخدام (triton x-100) حيث استعمل كسطح لتشبع النيكل الثنائي وبأستعمال كاشف (TAN) وظهرت بعدها الكثير من الدراسات المشابهة لما لهذه التقنية من اهمية كبيرة واستخدامها البسيط وكلفتها القليلة وكفائتها العالية في الاستخلاص ، حيث تم خلالها استخلاص العديد من الادوية والعناصر ذات التراكيز القليلة (102,103)

ظهرت اهمية هذه التقنية حديثا بأستخدامها في الكيمياء الخضراء (Green chemistry) لانها ترتبط بالسلامة البيئية عن طريق استخدامها مذيبات امينه بينيا والتطبيقات الكيميائية الصديقة للبيئة (104).

ان تقنية (CPE) تستخدم عند درجات حرارية معينة لتكون طبقة من المذيلات فوق السطح المستخدم يرافقها خسارة كميات من الماء لتتشكل الغيمة(105) .

يتم تكوين طور ثاني بأستخدام بعض المواد التي تعتبر سطوح بهذه العملية مثل (Triton X-114- Triton X-100- Tween 20) الخ .

وتعتمد طرق الفصل بواسطة نقطة الغيمة على (106) :

1- نوع السطوح المستخدمة

2- تركيب السطوح المستخدمة

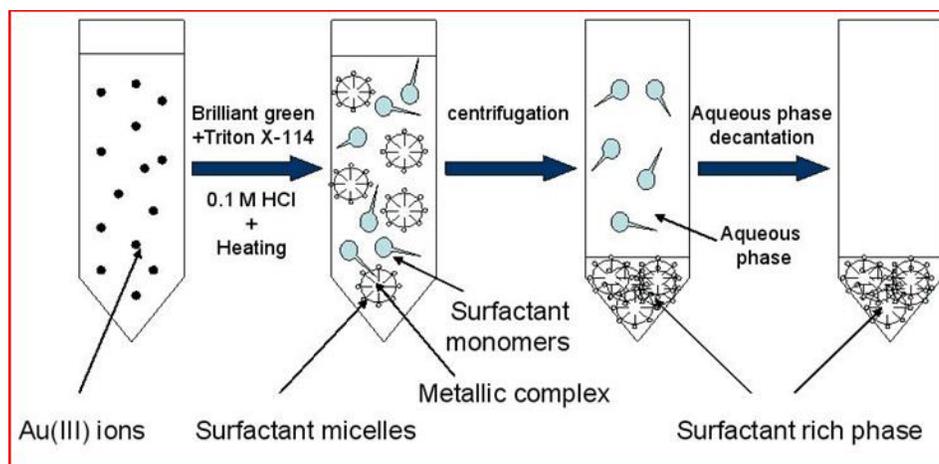
3- تركيب وطبيعة المذيلات

عملية الفصل في هذه التقنية تعتمد على توفر درجة حرارة معينة ينفصل عندها المحلول الى

طبقتين ، طبقة تحتوي على المحلول المائي وتكون كميتها كبيرة ، وطبقة صغيرة ذات كثافة عالية

تعرف بنقطة الغيمة ، ويوضح الشكل (20-1) عملية فصل الطبقتين عن بعضهما واتمام عملية

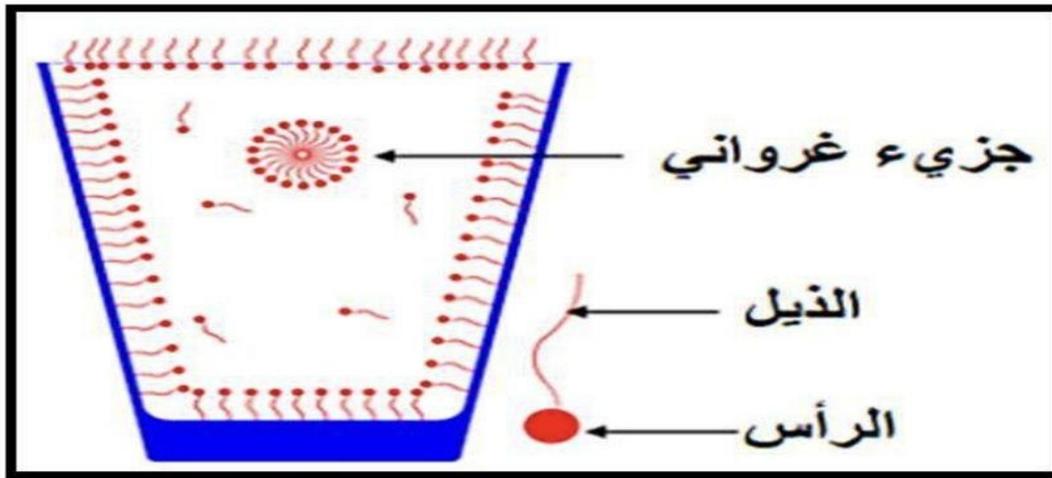
الاستخلاص التي تعتبر الاساس في عملية الاستخلاص بواسطة نقطة الغيمة (CPE) (107)



شكل (20-1) عملية الفصل بواسطة نقطة الغيمة

1-6-1 / تصنيف المواد السطحية النشطة / Classification of surface active materials

هي المواد التي تحتوي على مجاميع قطبيه محبة للماء تكون ما يعرف بالرأس ومجاميع غير قطبية كارهة للماء تكون ما يعرف بالذيل وبذلك تكون لها القدرة على الذوبان في المذيبات القطبية كالماء والمذيبات غير القطبية كالمذيبات العضويه ، وجود هذه المواد في الماء ستكون المجاميع المحبه للماء (الرأس) في حالة اتصال مع الماء والمجاميع الكارهة للماء (الذيل) تكون بعيدة عن الماء وكما في الشكل (21-1) (109,108) .



شكل (21-1) الشكل التركيبي للمذيلات

ويمكن تصنيف السطوح النشطة الى ما يأتي⁽¹¹⁰⁾:

- 1- السطوح الايونييه النشطة : وهذه السطوح تكون شحنتها سالبة مثل الكبريتات العضوية او املاح الصوديوم لاسترات حامض الفسفوريك او حامض الكبريتيك .
- 2- السطوح الكتأيونييه النشطة : وهذه السطوح تكون شحنتها موجبة مثل امونيوم رباعي املاح البريدينيوم .

3- السطوح غير الايونية النشطة : وتكون هذه السطوح النشطة بدون اي شحنة (عديمة الشحنة)

وتتكون من سلاسل بولمرية قطبية من اوكسيد متعدد الاثيلين

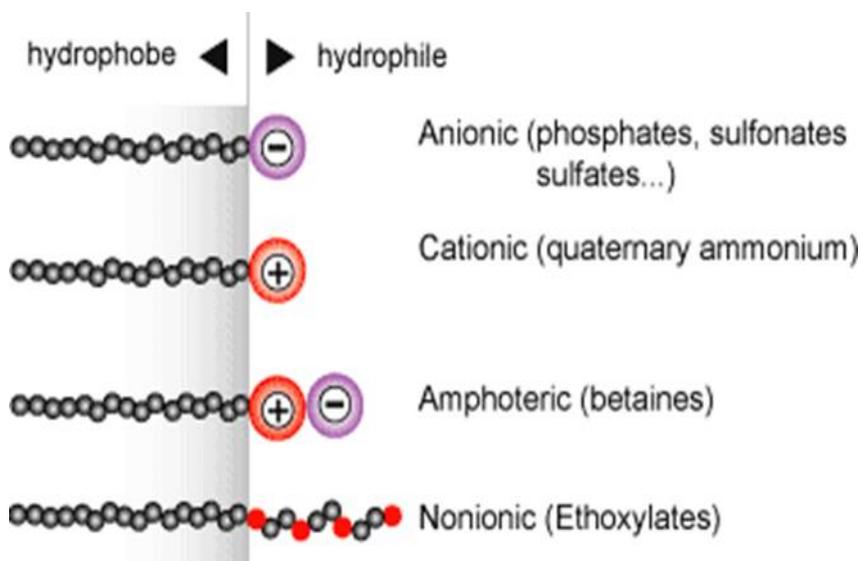
4- السطوح الامفوتيرية النشطة : وتكون هذه السطوح النشطة حاوية على شحنات موجبة وسالبة

وتستعمل كمبطنات للصبغة

يوضح الجدول (3-1) والشكل (22-1) الفرق بين انواع السطوح النشطة⁽¹¹⁾

جدول (3-1) انواع السطوح النشطة

Class	Examples	Structure
Anionic	Na stearate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^- \text{Na}^+$
Cationic	Laurylamine hydrochloride	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$
Nonionic	Polyoxyethylene alcohol	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$
Zwitterionic	Dodecyl betaine	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$



شكل (22-1) اشكال السطوح النشطة

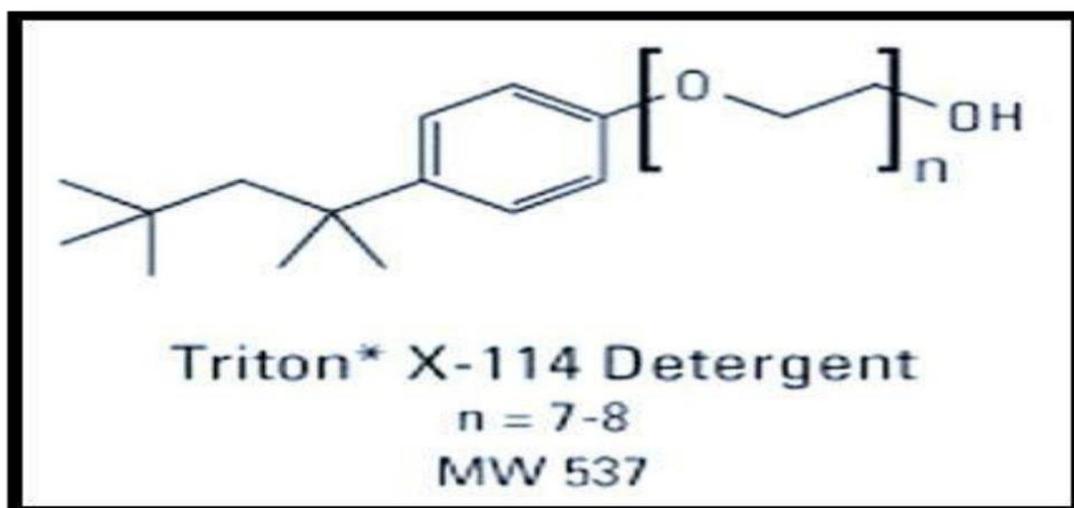
The surface Triton X-114 : Triton X-114 **السطح** / 2-6-1

يعتبر هذا النوع من السطوح غير الايونية وله التركيب الكيميائي في الشكل (1-23) ، وهو

احد انواع التريتونات وله اسم عام (Tert-octyl phenol poly (ethylene glycol ether))

(n) حيث تكون قيمة (n) في (triton x-114) تساوي (7 - 8) وزنة الجزيئي (537 g/mol)

، يذوب في الايثانول بنسبة (1ml/10ml) وكذلك يذوب في الماء البارد (112).



شكل (23-1) الشكل التركيبي للـ triton x-114

ويبين الجدول (1-4) عدد من انواع (triton) (113)

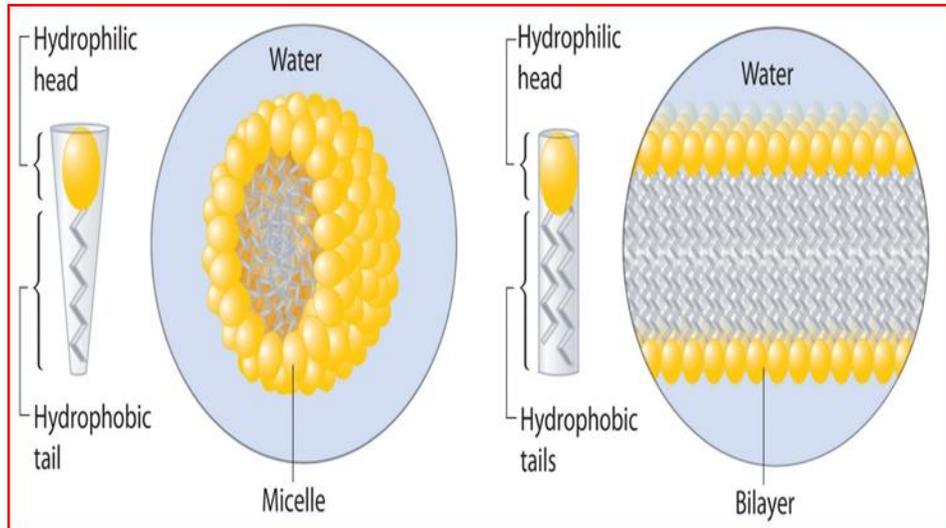
جدول (1- 4) انواع triton

Name	CMC	Cloud Point	HLB	R= X=	Density by g.mL ⁻¹
Triton X-165	570	>100	15.5	R=C8 X=16	1.076
Triton X-35	Insoluble	Insoluble	7.8	R=C8 X=3	1.013
Triton X-102	267	88	14.4	R=C8 X=12	1.070
Triton X-705	3585	>100	18.4	R=C8 X=55	1.100
Triton X-305	1916	>100	17.3	R=C8 X=30	1.092
Triton X-405	2442	>100	17.6	R=C8 X=35	1.096
Triton X-114	120	25	12.3	R=C8 X=7.5	1.052
Triton X-100	189	66	13.4	R=C8 X=9.5	1.061
Triton X-45	136	Dispersible	9.8	R=C8 X=4.5	1.031
Triton X-15	Insoluble	insoluble	4.9	R=C8 X=1.5	0.989

3-6-1 / اشكال المذيلات :

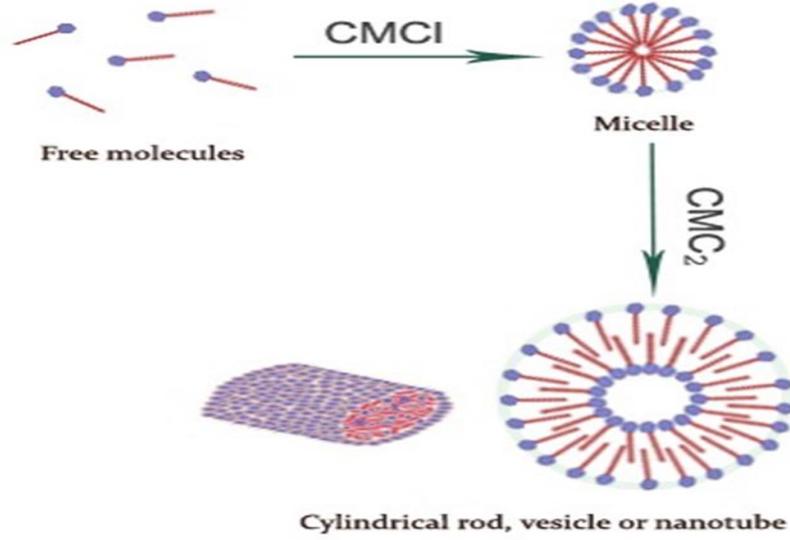
Shapes of Micelles

هي جزيئات تحتوي على كل من المجموعات المحبة للماء والكارهة للماء ، أي أن جزءًا من المواد الخافضة للتشدد السطحي سيكون قابلاً للذوبان في الماء وجزء آخر سيكون غير قابل للذوبان في الماء . تتشكل المذيلات عندما يزيد تركيز الاصناف الايونية التي لها ذيل هيدروكاربوني طويل فوق مستوى تركيز معين يسمى مستوى التركيز الحرج للمذيل (**critical micelle concentration**) ويرمز له (**CMC**) ، يبدأ التفاعل بالسطح في تكوين تجمعات كروية عند هذه النقطة ، تتكون هذه المجاميع الكروية من 40 إلى 100 أيون ستكون ذيلها الهيدروكاربونية للمادة الخافضة للتشدد السطحي الى الداخل وتوجه نهايتها المشحونة نحو الماء في الخارج و الشكل (24-1) يوضح ذلك (114)



شكل (24-1) الشكل التركيبي للمذيلات

وتكون الميكانيكية للمذيلات كما في الشكل (25-1)



شكل (25-1) الميكانيكية الخاصة للمذيلات

هناك العديد من الأنواع الرئيسية للمذيلات مثل (116,115):

1- الكروية Spherical

2- الاسطوانية Cylinder

3- الرقائقية Laminar

4- المعكوسة Reversed

ويبين الجدول (5-1) والشكل (26-1) انواع المذيلات وفق العلاقه التاليه :

$$P = V_H / l_0 a_0 \text{ -----(1-17)}$$

حيث :

$$P = \text{عامل التعبئة}$$

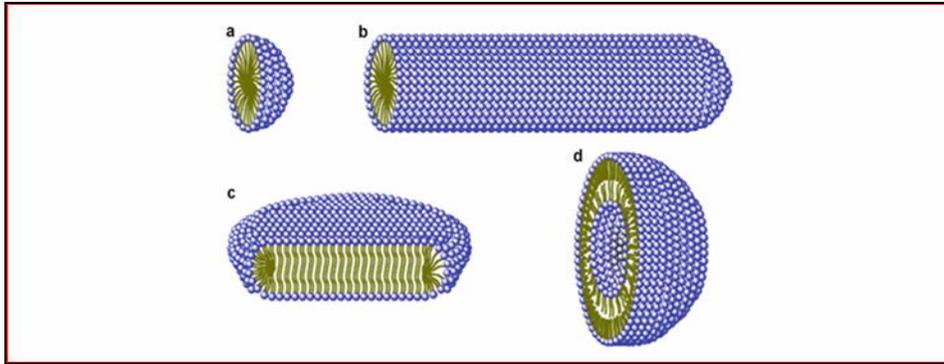
$$V_H = \text{الحجم}$$

$$L_o = \text{طول الجزء الكاره للماء}$$

$$a_o = \text{مساحة المقطع العرضي}$$

جدول (5-1) انواع المذيلات

The value of $V_H / L_o a_o$	Structure of the Micelle
From 0 to 0.333	Spherical
From 0.333 to 0.5	Cylinder
From 0.5 to 1.00	Laminar
Large than 1.00	Reversed



شكل (26-1) انواع المذيلات a. spherical micelle, b. cylindrical micelle, c. disk micelle, d. vesicle

Zinc

7-1 / الخارصين (الزنك) :

هو عنصر كيميائي رمزة (Zn) عدده الذري (30) الخارصين فلز لامع أبيض مائل للزرقة وهو عنصر ينتمي الى السلسلة الاولى للفلزات الانتقالية ويعتبر من العناصر المهمة لاستخداماته العديدة ، هو عنصر صلب يصبح لين عند درجة حرارة $c^0 (100 - 150)$ ويصبح قابلا للطرق والسحب واكثر هشاشة ، وتبلغ كثافته (7.1 g/cm^3) يعتبر الخارصين العنصر الرابع و العشرون الأكثر وفرة على مستوى القشرة الأرضية كما لديه 5 نظائر مستقرة، وخامات الخارصين الرئيسية هي سفاليريت، كبريتيد الخارصين ZnS. الزنك هو أهم معدن في الحالات البيولوجية الاستثنائية واهمية الصحة العمومية،نقص الخارصين يؤثر على نحو مليار شخص في العالم النامي ويرتبط بالعديد من الأمراض وعند الأطفال يسبب نقصه تاخر النمو،وتاخر النضج الجنسي، العدوى، الحساسية، الإسهال وهذا ما أدى إلى وفاة اكثر من 800000 طفل في العالم سنويا. (118,117).

شكل (1-27) موقع الخارصين في الجدول الدوري

لا يوجد العنصر في الطبيعة منفردا بل يكون مختلطا بعناصر أخرى كالذهب والفضة والكاديوم والرصاص. تتم عملية استخلاص الخارصين على عدة مراحل أولها تكسير الخام وطحنه ثم ازالة الشوائب بالتعويم يليه عملية تحميص الخام إلى كبريتيد الخارصين ZnS يليه اجراء عملية اكسدة للكبريتيد طبقا للمعادلة ويجب اتمام عملية الاكسدة حتى تلامس ذرات العنصر ذرات الخارصين.

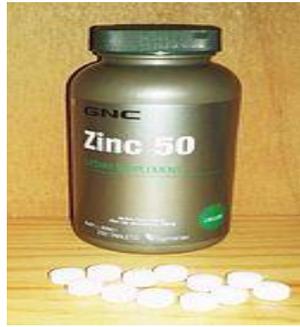


بعده يمكن اجراء عملية اختزال بنزع الأوكسجين من الخارصين بواسطة الكربون أو أول أكسيد الكربون طبقا للمعادلات:



الزركسفن هو عنصر أساسي لآفة البشر والآفوان والنبات. فهو آفوف آفوف بالنسبة للكآففر من الوظائف البفوفوفوف وفوفوف دورا آاسما فف آكآر من 300 من الإنزفمات فف الآسبب البشري. آأسبب البالففن آحتوف ما بفن 2 و3 آرام من الزركسفن . وهو فوفف فف آمفع آزاء الآسبب: الأعضاء الآفوفوف، الأنسآة، والعظام، الآفالا والسوائل. آحتوف العضلات والعظام على معظم مآزون الآسبب من الزركسفن (90%). إلا أن أعلى تركفز للزركسفن ضمن الآبب فقف ضمن آفة البروستاتا والسائل المنوف، لفآف بف ذلك العفنفن

فدآل الزركسفن على شكل أقراص فف آكوفن العفد من الففتامفنات و المكملات الآذائف الآف ففناولها فف آفائنا الفوفوف، وآحتوف أفآاً على أكسفد الزركسفن وآلات الزركسفن آفآ فآعلنا نمك آصائف مضادة للآكسفة، الآف آقف من آسارع شفآوآة الآل والعضلات⁽¹²¹⁾.



شكل (1-30) أقراص الزركسفن

على الرغم من أن الزركسفن هو شرط اساسف لصآة آففة، فمكن أن فكون ضارا وهذا ما فمفع امآصائف الآفد والنآاس. أفون الزركسفن الآر فف المآالف آكآر آظورة ، فهو فسبب آسمبب النباتات واللافآارفات وآف الأسماك الفقارفة وافون آر هو نموفآ نشفط آادر على قآل بعض الأعضاء. المعدة آحتوف على آمض الهفدروكلورفك 'آفآ فمكن لمعدن الزركسفن أن فآآل لفعطف كلورفد الزركسفن مما فسبب اضرارا على بطائفة المعدة بسبب ارتفاع درآة الآموضة ، أما مسآوفات الزركسفن الآف فزفد على 500 آزء من المفلون فف الآربة آسبب فآآل فف قدارة النباتات على امآصائف المعدن الأساسية الأآرى مثل الآفد والمآنفسفوم⁽¹²²⁾.

ويستخدم الخارصين في (123) :

1- عمل كلفنة الحديد

2- صناعة البطاريات المختلفة بالإضافة لصناعة العلبة الخارجية للبطاريات الجافة

3- صناعة سبائك تستخدم في عمليات اللحام والطلاء

عرف قديما من بين العناصر في الطب عند الهنود كتب عنها عند الملك الهندي مادونالا في 1374 وقد دخل الخارصين في تركيب الكثير من المواد العضوية عند الهنود في القرن 13 أما الصينيون فلم يدرسوا هذه التقنية إلى غاية القرن 17.

يعد تعيين المعادن النزرة مثل الخارصين في العينات البيئية موضوعاً ذا أهمية كبيرة ، لأن المعادن النزرة تؤدي إلى أدوار أساسية في الطرق البيولوجية كعناصر أساسية وكمواد سامة⁽¹²⁴⁾.

1-7-1 / طرق تقدير الخارصين : Method for determination Zn

طيفيا .. تم تقدير ايون الخارصين بواسطة (GOO) وزملاوة بواسطة (2 - Bromo - 6)
 2- naphthol - benzothiazolylazo) ، حيث تكونت معقدات ملونة عند اس هيدروجيني =
 8.5 ، حيث كان حد الكشف (0.1 ppm) والانحراف القياسي 1.1 % عند طول موجي 580
 نانومتر⁽¹²⁵⁾ ، واستخدم كل من (Costa , Teixeira) كاشف (4 - nitrozo phenyl) -7
 (8 - hydroxy quinoline - 5 - sulfonic acid) - azo) ، في تقدير الخارصين عند مدى
 تركيز (0.05 - 1 ppm) ، عند طول موجي 520 نانومتر⁽¹²⁶⁾

يبين الجدول (1- 6) اهم الكواشف العضوية التي استخدمت في تقدير ايون الخارصين

جدول (1- 6) اهم الكواشف المستخدمة طيفيا في تقدير ايون الخارصين

التسلسل	الكاشف العضوي المستخدم	معامل الامتصاص المولاري $L.mol^{-1}.cm^{-1}$	الطول الموجي الاعظم $\lambda_{max} nm$	مدى التركيز ppm	المصدر
1	2-(1,5dibromo-2-pyridylazo)-5-(diethyl aminophenol)	12000	574	0-36	127
2	4-(5-sulpho-2-thiazol azo) resorcinol	24000	505	0.08-0.5	128
3	4-(2- thiazolyl azo) resorcinol	33600	510	0.11-0.14	128
4	1-(2- benzothiazolyl azo)3-(4-hydroxy dibenzo furan	1.82×10^3	603	-----	129
5	2-(2-benzothiazolyl azo)-4-methoxy phenol	38800	610	0.1-1.5	130
6	α -1-(2-benzothiazolyl azo) 2-naphthol	70000	621	0.05-2	131
7	BMAZ	1×10^5	556	0.1-1.2	-----

كهربائيا .. قام (Hassan , Habib) بتقدير الخارصين بواسطة اقطاب انتقائية (ISE) حيث قاما باستخدام قطب (نحاس – فضة) في تقدير ايون الخارصين حيث تم تسحيحهما مع (صوديوم اثيل ثنائي ثايو كاربوميت) عند اس هيدروجيني = 4 – 6 ، وكان الانحراف القياسي = 0.3% (132)

كذلك قام (Somer) وزملاؤه بتقدير ايون الخارصين بعملية البولو غرافيا التجزيئية عند اس هيدروجيني = 4 ، وحد الكشف كان (1.16 mg/g) (133).

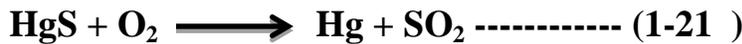
وتم في هذه الدراسة تقدير ايون الخارصين بطريقتين (الطريقة الطيفية – الطريقة الكهربائية) بالاعتماد على الكاشف المحضر واعطت نتائج جيدة عند مقارنتها مع الاديبيات .

Mercury

8-1 / الزئبق :

هو عنصر كيميائي رمزه (Hg) وعدده الذري (80) هو سائل فضي اللون كثافته (13.54g/cm³) يتجمد عند (-38.9⁰C) ودرجة غليانه (356.9⁰C) ، يشكل معدن الزئبق (5 * 10⁻⁵) % من القشرة الارضية (135,134)

ويوجد على صورة كبريتيد الزئبق (HgS) الذي يعرف بخام السنبار ويستخلص عنصر الزئبق بعد قطع الصخور وطحنها وتركيزها باستخدام المذيبات المناسبة ، ثم التسخين في الهواء الى درجة (600⁰C) سوف يتحول الزئبق الى بخار الزئبق عندما يتم تكثيفه نحصل على الزئبق السائل (136).



يوجد الزئبق بأشكال مختلفة وهي (الزئبق العضوي) و (الزئبق اللاعضوي) وفي جميع اشكاله يكون سام وبالذات الزئبق العضوي (137) . لا يتأثر الزئبق عند معاملة بحامض (HCl) او حامض (H₂SO₄) المخففين لكن يتفاعل بشدة مع حامض النتريك (HNO₃) (138) . يدخل الزئبق ومركباته في العديد من الاستخدامات، حيث يستعمل في المجالات الصناعية مثل إنتاج مواد كغاز الكلور وصناعات الورق والكهربائية مثل إنتاج المصابيح والبطاريات والكيمياء مثل صناعات الأصباغ وغيرها والصيدلانية والطبية مثل استعماله في صنع حشوات الاسنان والعلمية مثل إنتاج مبيدات الفطريات الطبية والعلاجية التراثية أو الشعبية ويتم استخدامه في الترمومتر سواء أكان لقياس حرارة الجسم أم قياس حرارة الجو (139) . وقد ثبت اليوم عدم صحة الكثير من طرق استخداماته التقليدية وخطرها على الصحة. يذوب الزئبق في جميع انواع المذيبات القطبية وغير القطبية ، له قابلية كبيرة على التطاير ، كذلك يكون سام جدا فيحفظ في اناء محكم الغلق (140) .



شكل (1-31) بعض استخدامات الزئبق

يتفاعل الزئبق مع الاوكسجين في درجة حرارة الغرفة مكونا اكاسيد ثابتة عدا (HgO) ، توجد حالتها تأكسد للزئبق (احادية Hg_2^{+2}) و (ثنائية Hg^{+2}) ، تعتبر الهاليدات من اهم مركبات الزئبق حيث يتم تحضير كلوريد الزئبق ($HgCl_2$) من التفاعل المباشر بين الزئبق والكلور حسب المعادلة التالية (141):



يعتبر الزئبق من اكثر العناصر التي تكون معقدات اذ يكون ايون الزئبق الثنائي (Hg^{+2}) معقدات عديدة التناسق حيث تكون المعقدات ذات الروابط الثنائية خطية والمعقدات ذات الروابط الرباعية على شكل رباعي الاوجه المنتظم والمعقدات ذات الروابط الثمانية تكون على شكل ثماني الاوجه المنتظم وتعتبر المعقدات ذات الروابط الثلاثية والخماسية قليلة جدا مقارنة مع غيرها (143,142).

بما انه يصنف من ضمن الحوامض (soft acids) فسيكون معقدات مستقرة مع القواعد (soft bases) مثل ايونات الثايوسيانات (SCN^{-1}) ومعقدات اقل استقرارا مع ايونات الكلوريد التي تعتبر قواعد (hard bases)⁽¹⁴⁴⁾ .

حتى الآن، لم يكتشف العلماء أن جسم الإنسان يحتاج لأي كمية من الزئبق، بل على العكس فهو شديد السمية ويتراكم في الدماغ حيث قد يتسبب في تدمير الجهاز العصبي. لذلك ينصح بتجنب ملامسة الزئبق وحمله في اليد وكذلك ينصح بتجنب الاقتراب منه لتفادي استنشاق بخار الزئبق حيث أنه سريع التبخر. ويقدر نصف العمر للزئبق في الدماغ ب 230 يوم وفي بقية الجسم 70 يوما⁽¹⁴⁵⁾

يشكل الزئبق أكبر ملوث لمياه المحيطات، البحار، الأنهار، والبحيرات والغريب في الأمر أن جزءا كبيرا من هذا التلوث يأتي من الطبيعة نفسها وليس من المخلفات الصناعية. فسنويا ينطرح ما يقدره بعض المختصين بين 4000 و 10000 طن من الزئبق في البحار، 40 % منها تقريبا طن من أسباب طبيعية مثل البراكين والنحت الطبيعي للصخور المتضمنة للزئبق والباقي من المخلفات الصناعية وخصوصاً حرق القمامة واستهلاك الفحم الحجري وصنع الاسمنت^(146,147)

مثله مثل الماء، يتبخر الزئبق وينتشر مع الهواء وقد ينتقل إلى أماكن بعيدة جداً لكنه في النهاية يترسب في البحار والبحيرات وهنا تكمن المشكلة ذلك لأن الأسماك تمتص هذا الفلز ليتخزن في جسمها⁽¹⁴⁸⁾

التعرض للزئبق قد ينتج عنه اختلال في الغدة الدرقية او الغدة النخامية أو البنكرياس. ونتيجة لذلك يتضرر مستوى بعض الهرمونات بالجسم مثل: الادرينالين والاستروجين والتستوستيرون والانسولين .

تبدأ اعراض التسمم بالزئبق بالظهور عندما يتعرض الانسان لجرعة عالية سواء أكان عن طريق الفم أم الاستنشاق. وتختلف نتائج تعامل الاجسام المختلفة بحسب جيناتها وايضا في التعامل مع سمية الزئبق. لكن الاعراض التي تظهر على المرضى بالإجمال هي: الام بالراس، تحطيم الرنتين ، اختلال بالتوازن، اكتئاب . في المختبرات العلمية يوضع الزئبق في قناني محكمة الغلق وعند انسكابة يتم رش مسحوق الكبريت . يعتبر مركب ثنائي مثيل زئبق من اخطر مركبات الزئبق حيث يسبب الخدر وفقدان البصر والجنون وفي حالات قد تصل الى الموت (149- 154) .

1-8-1 / الطرق المستخدمة لتقدير الزئبق : (II) Method for determination Hg

توجد عدة طرق تستخدم لقياس التركيز القليلة (trace) من الزئبق على مستوى (ppm)
(, ppb) في نماذج بينية معينة .

طيفيا .. تمكن (Nasser) من تقدير ايون الزئبق بأستخدام (3,4 - methyl) - 2
phenol (dihydroxy) ، حيث كان حد الكشف (0.76 ppm) ضمن مدى تركيز (0.8 - 50
ppm) وعند طول موجي 323 نانومتر (155) .

كذلك تم تقدير الزئبق الثنائي حيث حضر للتفاعل مع كاشف (2 - thiazolyl azo) - 4
resaceto phenon oxime (مع المحلول المخفف لل (hexacyano ferrate) حيث كان
مدى التركيز (0.01 - 0.9 ppm) وعند طول موجي 420 نانومتر (156)

يبين الجدول (7-1) بعض الكواشف العضوية المستخدمة في تقدير الزئبق (157)

جدول (7-1) بعض الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي للزنابق

التسلسل	الكاشف العضوي	معامل الامتصاص المولاري $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	الطول الموجي الاعظم λ_{max} (nm)	مدى التركيز ppm	المصدر
1	2-(1-hydroxy-2-naphthyl azo)4,5diphenyl imidazol	1.6×10^5	566	5-60	158
2	1-(6 methyl -2-benzothiazolyl azo) 2-naphthol	5.02×10^4	636	3.5-8.5	159
3	Dithazone+triton x -100	3.8×10^4	490	0.4-6.9	160
4	2-(4-Quinoldineazo)4,5 diphenyl imidazole	0.36×10^5	515	0.9-4.3	159
5	5-(3,4,methyl methoxy phenyl methylene)-2 thiaxo-1,3thiazolidine	-----	530	0.4-1.4	161
6	4-(2-Benzothiazoly azo)2,2biphenol	-----	590	0.1-6.3	162
7	BMAZ	1.36×10^5	511	0.075-6.5	-----

وتم في هذه الدراسة تقدير الزنابق بطريقتين هما الطريقة الطيفية المباشرة من معاملة الكاشف مع

املاح الفلز والطريقة الطيفية المعتمدة على نقطة الغيمة .

Aim of the study

9-1/ الهدف من الدراسة :

- 1- تحضير كاشف جديد بتفاعلات الأزو من تفاعل دواء الميتاكلورو برومايد مع فيتامين (B₆)
- 2- دراسة خواص الكاشف المحضر
- 3- استخدام الكاشف لتقدير أيون الزنك بالطريقة الطيفية وتحديد الظروف المثلى ودراسة الاستقرارية و المتداخلات
- 4- استخدام الكاشف لتقدير ايون الزنك بالطريقة الكهربائية
- 5- استخدام الكاشف لتقدير ايون الزنبق بالطريقة الطيفية وتحديد الظروف المثلى ودراسة الاستقرارية و المتداخلات
- 6- استخدام الكاشف لتقدير ايون الزنبق بطريقة نقطة الغيمة وتحديد الظروف المثلى لتقدير اقل كمية ممكنه من الزنبق الموجودة في بعض النماذج الطبيعية
- 7- تطبيق الطرق المذكورة على نماذج طبية وحياتية مختلفة

الفصل الثاني

الجزء العملي

1-2 / الأجهزة المستخدمة : The devices used :

1- مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية ثنائي الأشعاع (Shimadzo UV – 1800)

صنع اليابان

2- حمام مائي (WB 710 model (OPTIMA , Japan)

3- جهاز قياس الدالة الحامضية (720 model (WTW , Germany)

4- جهاز الطرد المركزي (Centrifuge apparatus PLC model (03 USA)

5- جهاز قياس درجة الانصهار (Electro thermal melting point , gowlands ,)

(England

6- ميزان الكتروني حساس (BP Bols , sartorius , Germang)

7- جهاز الرج الميكانيكي (Shaker , wrist action , Burell corporation , Model)

(75 , PA. , USA

8- قطب الكالوميل القياسي (Calomel reference electrode , Gallinkamp , USA)

9- فرن تجفيف عالي المدى الحراري (0 – 300 ° م) (Oven B5 size two , Gallen)

(kamp , England

10- مطياف الأشعة تحت الحمراء (Testscan shimadzu FTIR 8000 series)

11- محرك مغناطيسي (Magnatic stirter gallinkamp - England)

2-2 / المواد الكيميائية : Chemicals

الجدول (2-1) يتضمن المواد الكيميائية المستخدمة في هذا العمل والمجهزه من شركات عالميه

الجدول (1-2) المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة

ت	اسم المادة الكيميائية	صيغتها الجزيئية	كتلتها المولية g/mol	النقاوة %	الشركة
1	ايتانول	C ₂ H ₅ OH	36	99.8%	Scharlau
2	حامض الهيدروكلوريك	HCl	36.5	98%	BDH
3	فيتامين B6	C ₆ H ₁₁ NO ₃	169.18	96%	BDH
4	كلوريد الزئبق	HgCl ₂	271.52	99.9%	Aldrich
5	كلوريد الزنك	ZnCl ₂	136	99.9%	MERCK
6	ميثانور و برومايد	C ₁₄ H ₂₂ ClN ₃ O ₂	299.8	98 %	BDH
7	ميثانول	CH ₃ OH	32	99.9%	Scharlau
8	نترات الخارصين	Zn(NO ₃) ₂	189.36	Analar	HWB
9	نترات الزئبق	Hg(NO ₃) ₂ .H ₂ O	342.7	Analar	HWB
10	نترت الصوديوم	NaNO ₂	69	96 %	BDH
11	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	40	98 %	BDH
12	Triton x – 114	(C ₂ H ₄ O) _n n = 7 or 8	-----	100%	AONJ(USA)

3-2 / تحضير كاشف (BMAZ) ودراسة خواصه : Preparation of (BMAZ) reagent and study of its properties

Reagent preparation : 1-3-2 / تحضير الكاشف :

Preparation of solutions : 1-1-3-2 / تحضير المحاليل :

1- في بيكر رقم 1 (بيكر سعة 500 مل) تم اذابة 1.498 غم من دواء ميتاكلوروبرومايد (MCP) في 100 مل من الماء منزوع الايونات وتم تبريده عند درجة حرارة 0-5 درجة مئوية.

2- في بيكر رقم 2 (بيكر سعة 50 مل) تم اذابة 0.8 غم من نترات الصوديوم (NaNO_2) في 10 مل من الماء منزوع الايونات وتم تبريد المحلول عند درجة حرارة 0-5 درجة مئوية.

3- في بيكر رقم 3 (بيكر سعة 50 مل) تم تبريد 10 مل بتركيز 1 مولاري من حامض الهيدروكلوريك (HCl) عند درجة حرارة 0-5 درجة مئوية.

4- في بيكر رقم 4 (بيكر سعة 250 مل) تم اذابة 0.845 غم من فيتامين (B_6) في 100 مل من الماء منزوع الايونات وتم تبريده عند درجة حرارة 0-5 درجة مئوية.

Method : 2-1-3-2 / طريقة العمل :

1- أضيفت محتويات البيكر رقم 3 الى محتويات البيكر رقم 2 تدريجيا مع التبريد المستمر عند درجة الحرارة المذكورة وترك المحلول 5 دقائق لضمان اكمال تكون حامض النتروز (HNO_2)

2- أضيفت محتويات البيكر رقم 2 الى بيكر رقم 1 تدريجيا مع التحريك واستمرار التبريد وترك لمدة 15 دقيقة لضمان اكمال تكون ملح الدايزانيوم ولوحظ تحول لون المحلول الى الأصفر الفاتح وكان ذلك علامة على تكون ملح الدايزانيوم.

3- نقلت محتويات البيكر رقم 4 الى سحاحة ثم بدأت عملية إضافة محتويات السحاحة الى محتويات البكر رقم 1 مع التحريك المستمر والتبريد وذلك بوضع البيكر على قالب ثلجي ووضع الأخير على جهاز تحريك مغناطيسي

4- خلال عملية إضافة محتويات السحاحة تم مراقبة الاس الهيدروجيني في البيكر رقم 1 والحفاظ عليه بين 7 الى 8 باستخدام محاليل مخففة من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) وحامض الهيدروكلوريك (HCl) .

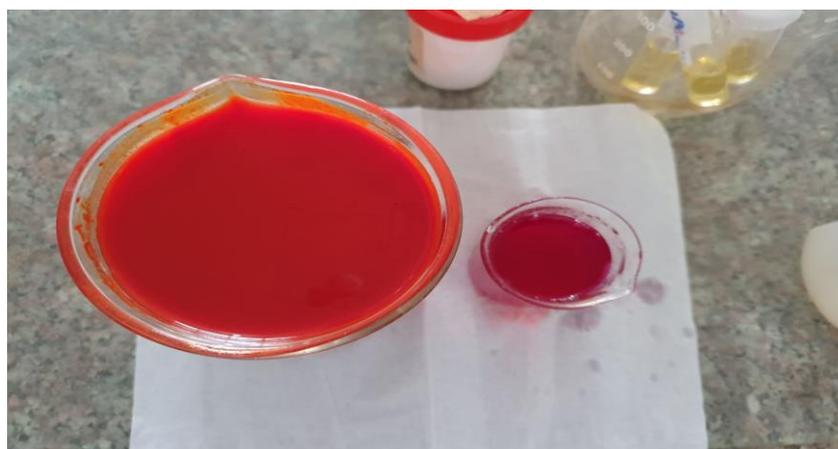
5- تكون نتيجة إضافة محتويات السحاحة (فيتامين B₆) الى محتويات البيكر رقم 1 (ملح الدايزانيوم) بلورات حمراء كان بمثابة دليل اولي لتكون مركب ازو

6- ترك المحلول لحين ترسب بلورات مركب الازو الجديد حتى لوحظ صفاء المحلول.

7- رشح المحلول وتم تجفيف الراسب الأحمر وجمعه.

8- تم تنقية الراسب باستخدام اعادة البلورة .

9- تم جمع الراسب الذي اصبح جاهزا للاستخدام الذي يكون ذو وزن جزيئي (482.19 g/mol) والذي تم قياس درجة انصهاره و (FTIR) و (U.V) و (Mass) و (scifinder) له . حيث كانت درجة الانصهار بعد قياسها = 189°C

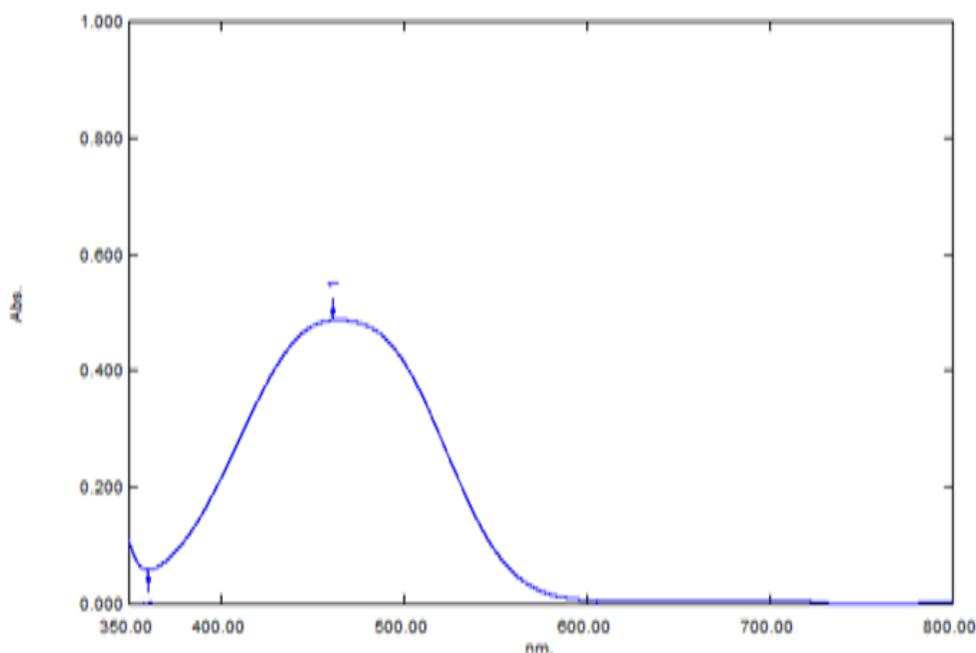


شكل (1-2) شكل الكاشف عند التحضير

2-3-2 / دراسة طيف الامتصاص لكاشف BMAZ : Absorption spectrum study

for BMAZ reagent

تم دراسة طيف الامتصاص للكاشف وكان = 478 نانومتر و كما في الشكل (2-2) .

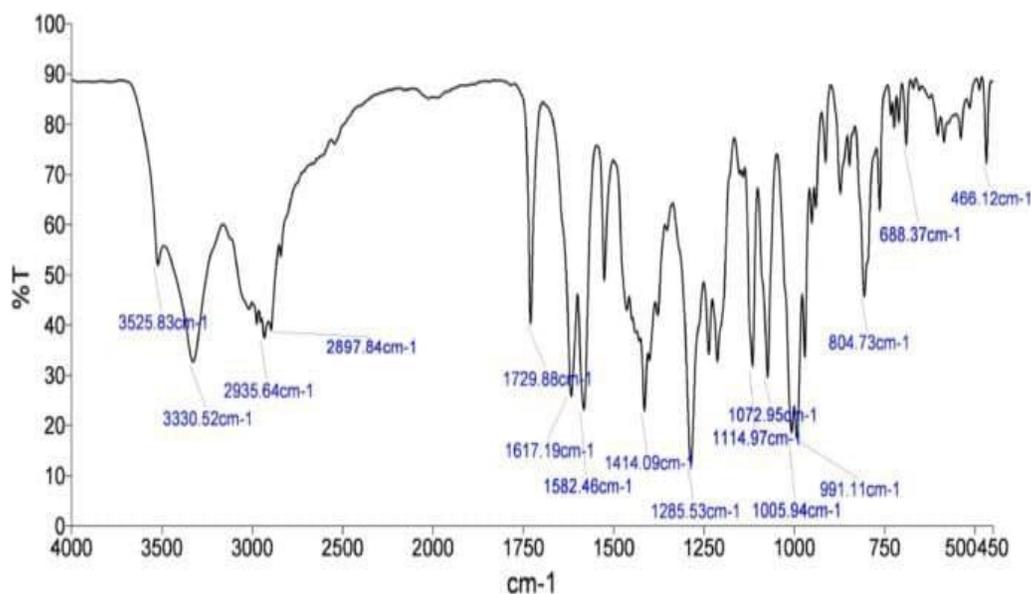


شكل (2-2) طيف الامتصاص للكاشف (BMAZ)

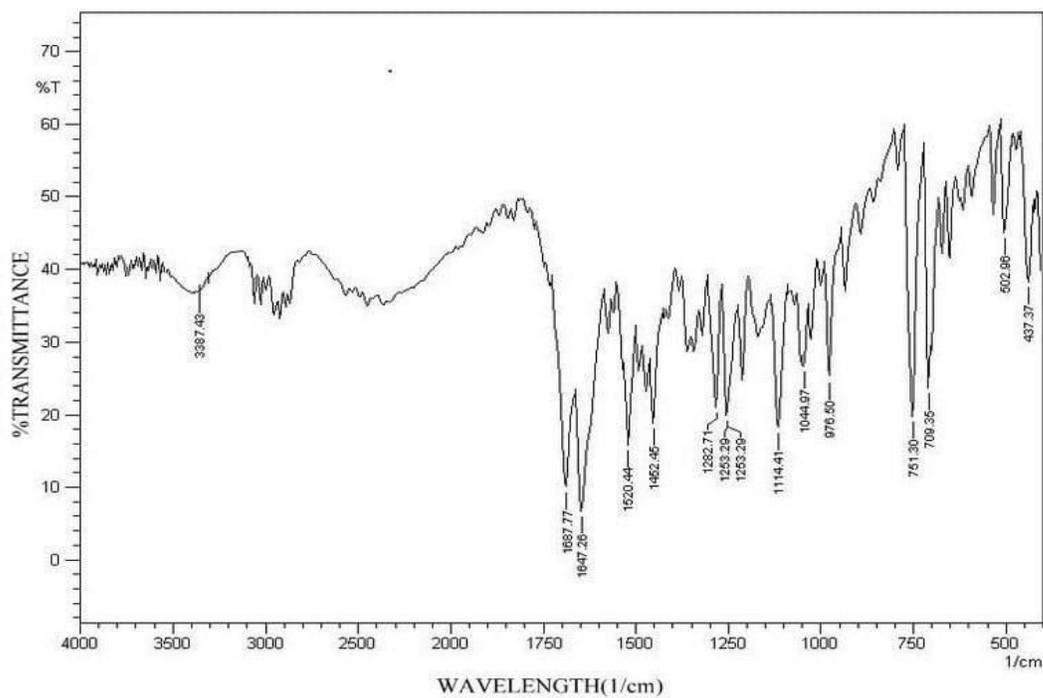
3-3-2 / دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء لكاشف BMAZ : Study of the infrared

spectrometry of the BMAZ reagent

تم دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء للكاشف ومقارنته مع طيف الاشعة تحت الحمراء للأدوية المستخدمة (ميتاكلوروبرومايد ، فيتامين B₆) وكانت النتائج كما موضحه في الاشكال (3-2 ، 4-2 ، 5-2) وظهر تكون مركب الازو دلالة على ان التفاعل تم بين الدوائين المستخدمين .

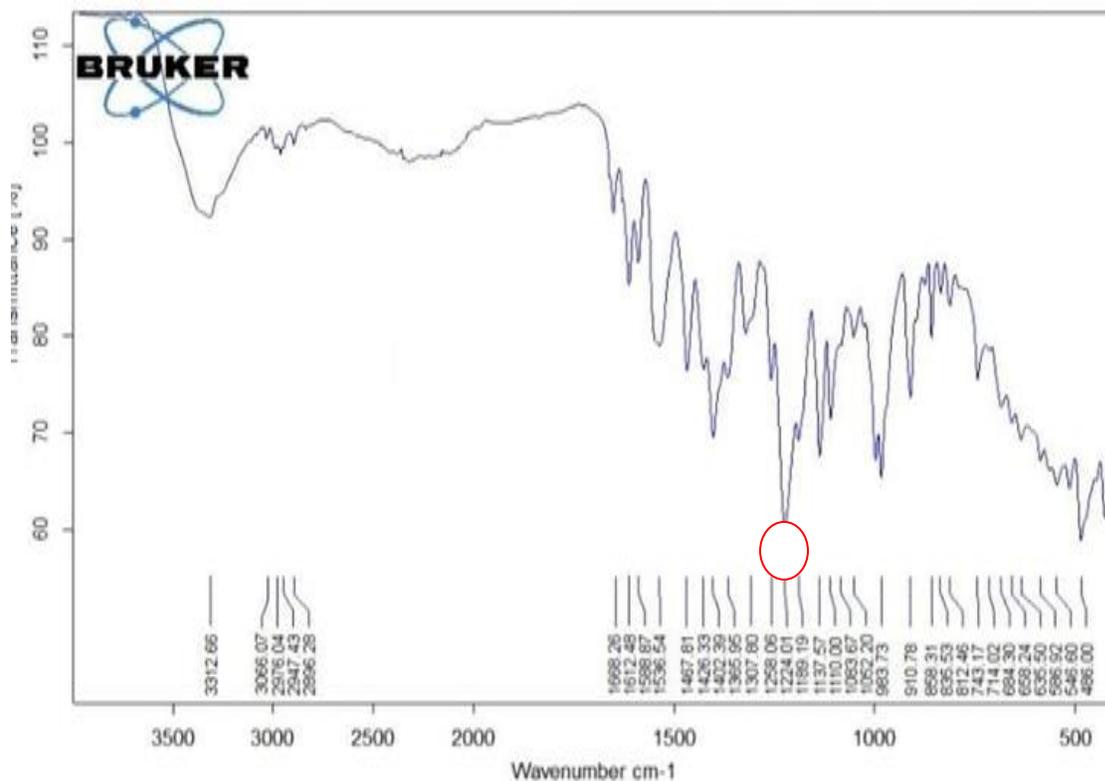


شكل (3-2) طيف FTIR للـ (MCP)



شكل (4-2) طيف FTIR لفيتامين (B₆)

في الشكل (5-2) نلاحظ ظهور قمة مركب الازو الجديد عند طول موجي (1426 nm)



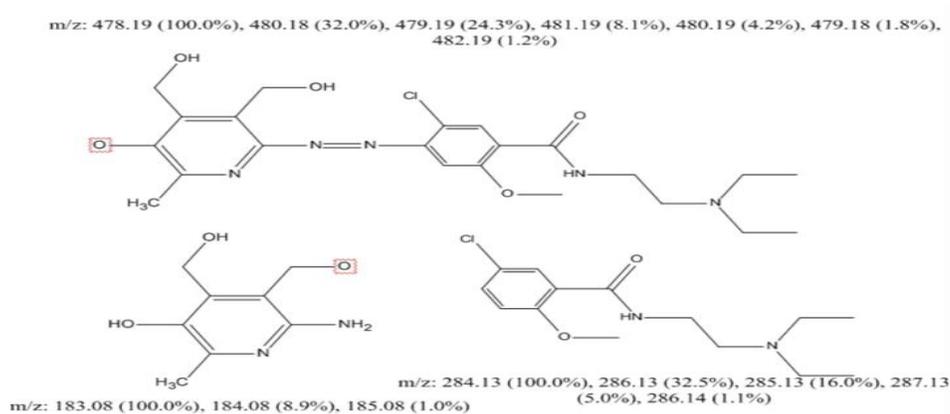
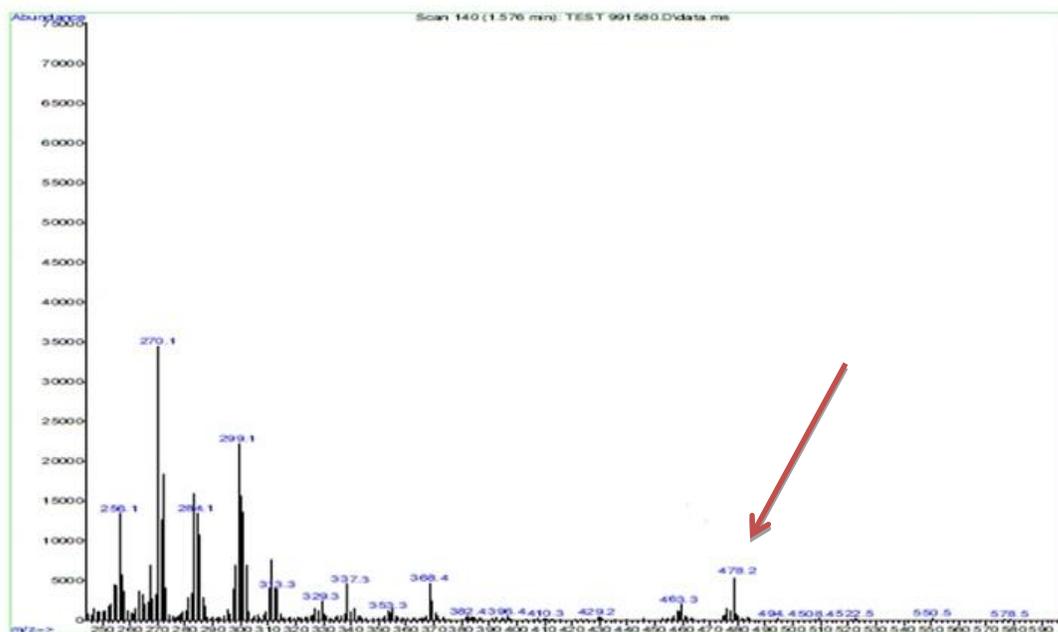
FT-IR spectrum of compound [Z1MCP]

- Chemical Formula: $C_{22}H_{30}ClN_5O_5$, color: red, m.p. = ? 4 °C, Yield ? %. FTIR (cm^{-1}): 3312 (-NH, amide groups), 3066 (=C-H, aromatic rings), 2979-2874 (C-H, methyl and methylene groups), 1668 (C=O amide groups), 1612-1467 (C=C, aromatic), 1426 (N=N), 1365 (C-N), 1224 (C-O), 743 (C-Cl).

شكل (5-2) طيف FTIR للكاشف (BMAZ)

Study of the mass spectrometry : **BMAZ** دراسة طيف الكتلة للكاشف / 4-3-2
of the BMAZ reagent

تم دراسة طيف الكتلة للكاشف المحضر وكان الطيف كما موضح في الشكل (2-6) حيث ظهرت قمة المركب المحضر ذات الوزن الجزيئي 478.2 g/mol



شكل (2-6) طيف الكتلة للكاشف (BMAZ)

Scifinder study of the BMAZ : **BMAZ للكاشف Scifinder** دراسة / 5-3-2 reagent

تم ادخال الكاشف في موقع (Scifinder) للتحقق من ان الكاشف المحضر تم تحضيره لأول مره ، ووجد ان الكاشف تم تحضيره ولكن لم يتم دراسة اي خواص او تفاعلات له ، حيث تعتبر هذه الدراسة لأول مره باستخدام الكاشف في تقدير ايوني الزنك الثنائي بالطريقة الطيفية والطريقة الكهربائية، وكذلك تقدير الزنبق الثنائي بالطرق الطيفيه وبطريقة نقطة الغيمه وكما سيوضح لاحقا ويبين الشكل (7-2) نتيجة التحقق في موقع scifinder للكاشف

SciFinder[®] is here! Learn more about the power of n. Participating customers can access using their existing SciFinder credentials clicking here: <https://scifinder-n.cas.org>

Explore ▾ Saved Searches ▾ SciPlanner Save

Chemical Structure exact > substances (1)

SUBSTANCES

Analyze Refine Sort by: CAS Registry Number ▾

0 of 1 Substance Selected

1. 885604-25-1

C22H38ClN5O3
Benzamide, 5-chloro-N-[2-(diethylamino)ethyl]-4-[2-[5-hydroxy-3,4-bis(hydroxymethyl)-6-methyl-2-pyridinyl] diazenyl]-2-methoxy-

Key Physical Properties

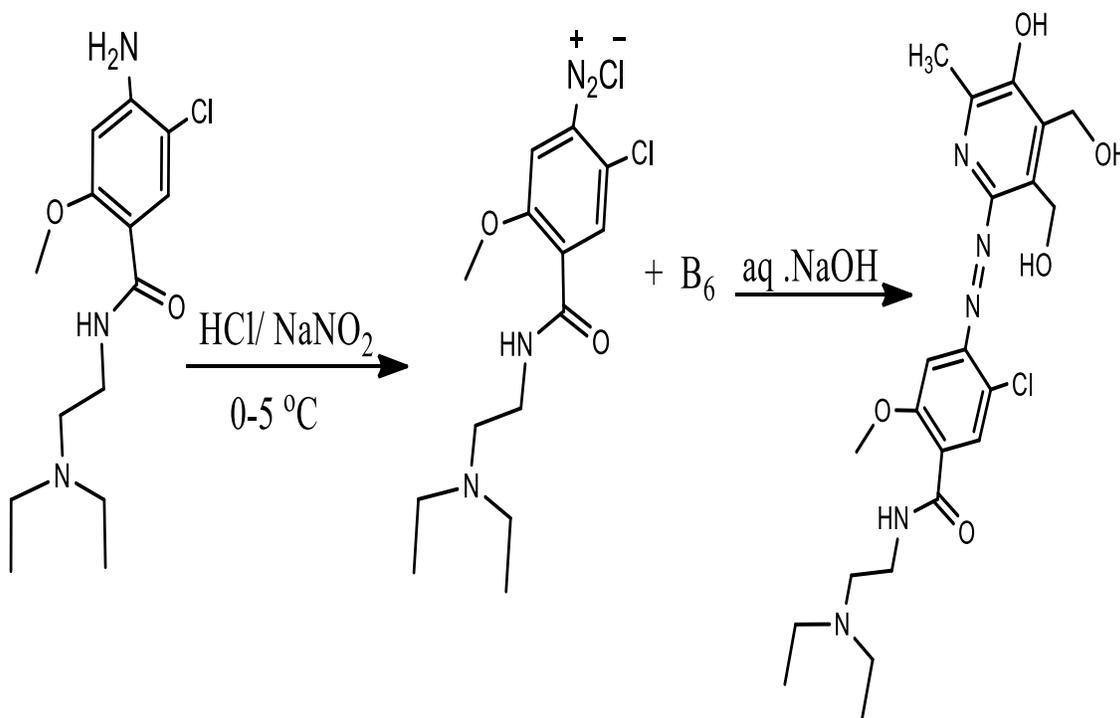
شكل (7-2) scifinder للكاشف (BMAZ)

Reaction : BMAZ ميكانيكية التفاعل لتحضير الكاشف / 6-3-2

mechanism for the preparation of BMAZ reagent

بعد ان تم دراسة خواص الكاشف المحضر وجد ان ميكانيكية التفاعل بين ميتاكلوروبرومايد وفيتامين

B6 تكون كما موضحة بالشكل (8-2)

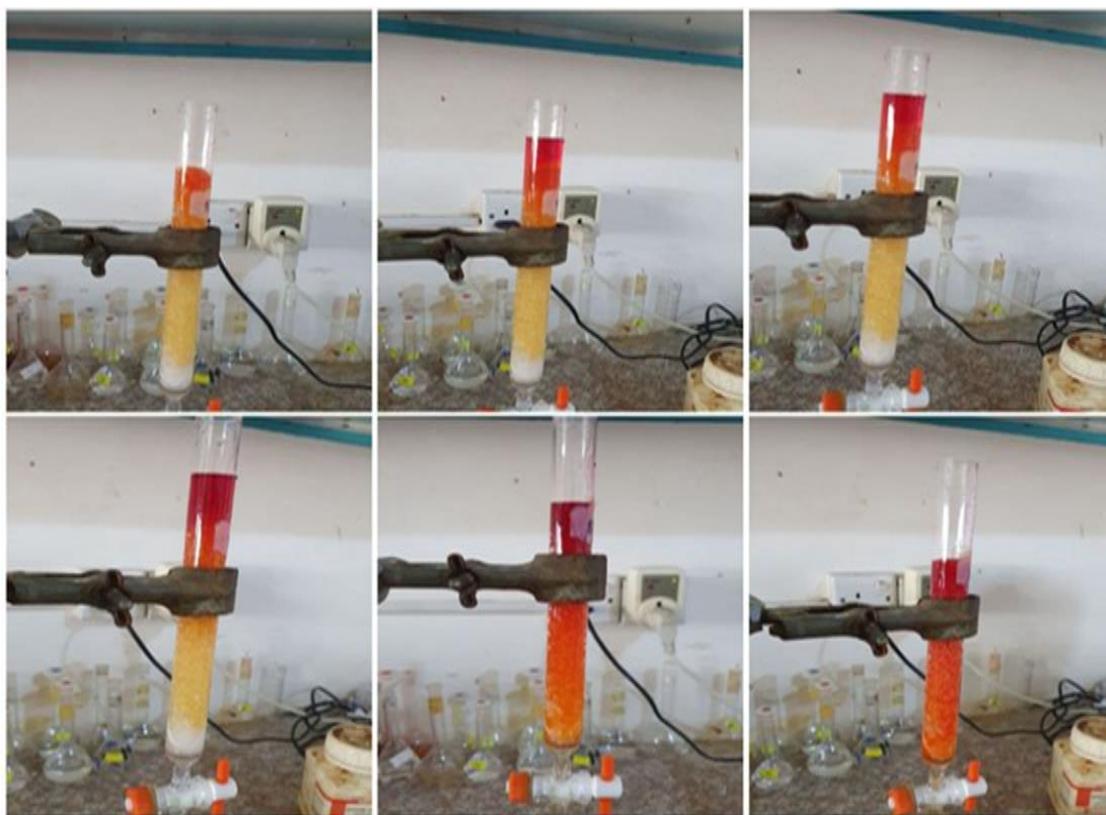


شكل (8 -2) ميكانيكية تحضير كاشف (BMAZ)

The charge of the complex

7-3-2 / تعيين شحنة المعقد :

لوحظ عند دراسة شحنة المعقد مع ايوني الخارصين الثنائي والزنبيق الثنائي أن شحنته كانت (موجبة) بعد استخدام مبادل أيوني (dowex 21) ، حيث تم تفعيله بواسطة (NaCl) ووضعه في عمود وتم إنزال المعقد في العمود ، و تم قياس الامتصاصية ومقارنتها مع الامتصاص الأول مما قد يشير الى ان الاواصر في الكرة التناسقية هي اواصر تساهمية فقط ولم يتم اشبعاع التكافؤ الاولي وكما موضح في الشكل (9-2) .



شكل (9-2) تعيين شحنة المعقد

الفصل الثالث

استخدام كاشف صبغة الازو

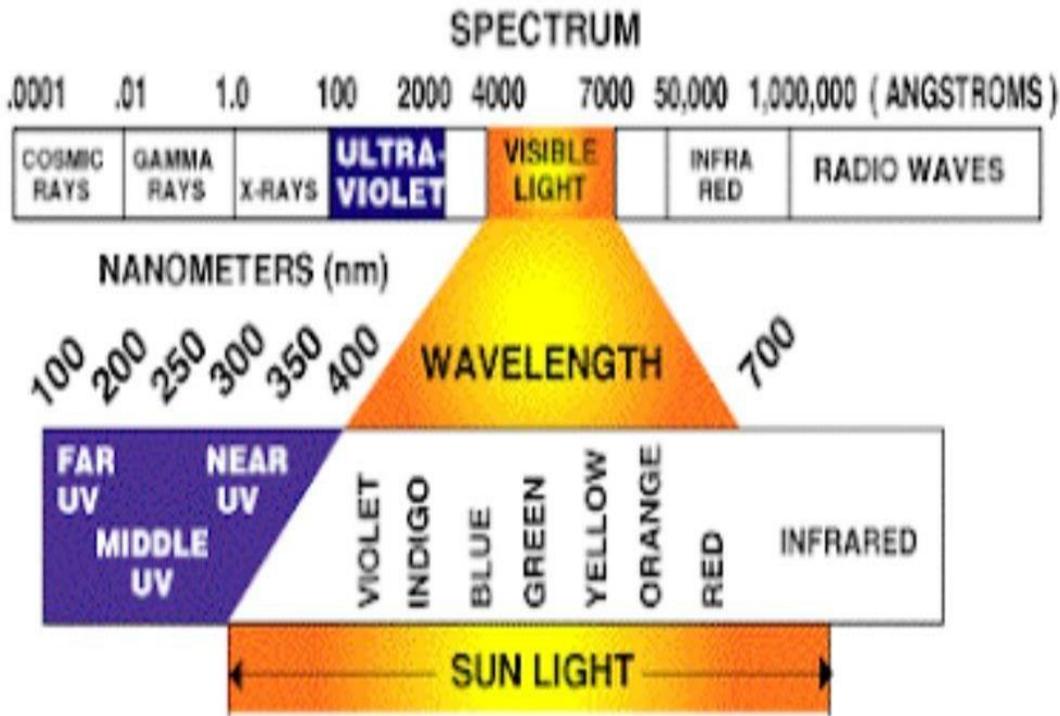
المحضر (BMAZ) في التقدير

الطيفي لايون الخارصين الثنائي

General introduction

1-3 / مقدمة عامة :

يسلك الضوء المرئي سلوك الاشعة فوق البنفسجية في كثير من المظاهر ، كلاهما عند امتصاصه ينتج اثاره الكترونية في الجزيئات ، المدى الطيفي لهذين الطيفين يكون (200 – 800 نانومتر) وتعتبر المطيافية الالكترونية احدى انواع الدراسات الطيفية التي تعتمد على امتصاص الاشعه فوق البنفسجية و المرئية وسميت كذلك لان امتصاص الاشعاع في هاتين المنطقتين يؤدي الى اثاره الالكترونيات في الجزيء الذي يمتص تلك الاشعه⁽¹⁶³⁾ .



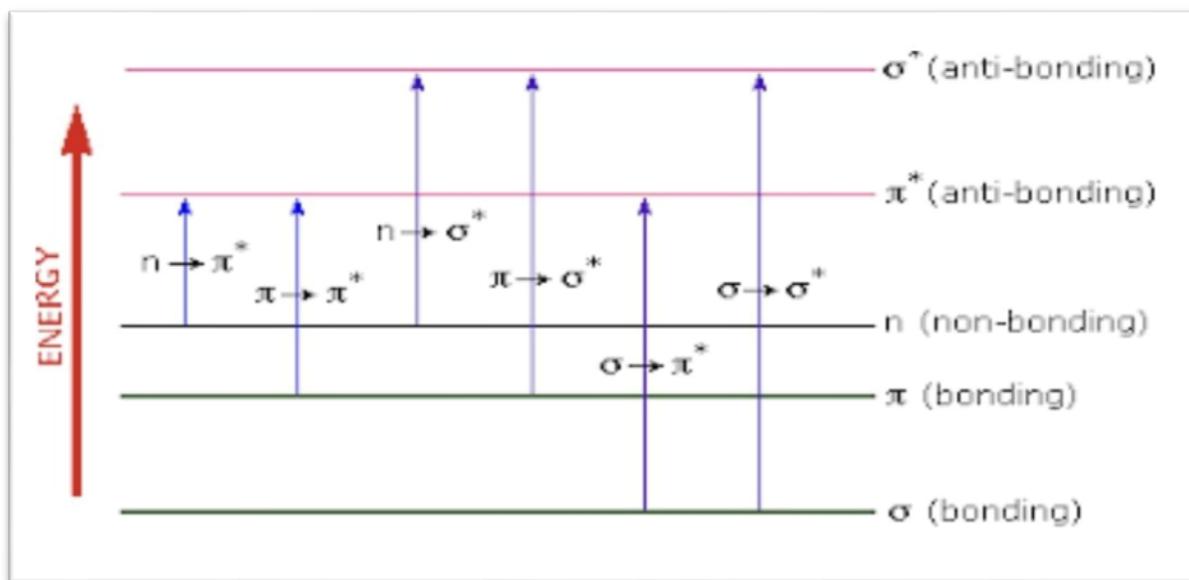
شكل (1-3) مناطق الطيف

الجزينات وكما معروف تتكون من ذرات والذرة تتكون من نواة حاوية على بروتونات ونيوترونات واغلفة حاوية على الالكترونات في مستويات طاقة محددة . عندما تمتص الجزينات طاقة تنتقل الالكترونات من مستويات طاقة واطنة (ground state) الى مستويات طاقة اعلى (excited state) وهذا يعرف بالاثارة الالكترونية ، وحتى تحدث الاثارة الالكترونية يجب ان يكون الاشعاع ضمن مدى الاشعه المرئية او فوق البنفسجية (UV-vis.) .

العلاقة بين تردد الشعاع الممتص والطاقة تكون كالآتي :

$$E = hv \text{-----} (3-1)$$

ان اشعة (UV-vis.) يمكن ان يمتصها مركب يحتوي في تركيبه على (نيتروجين ، اوكسجين ، هالوجين ، كبريت ، رابطة غير مشبعة) وتسمى المجموعة التي تحتوي ذلك (المجموعة الماصة) او (Chromophore) وتوجد عدة انتقالات الكترونية بين المستويات الطاقية المختلفة يوضحها الشكل (2-3) (164).



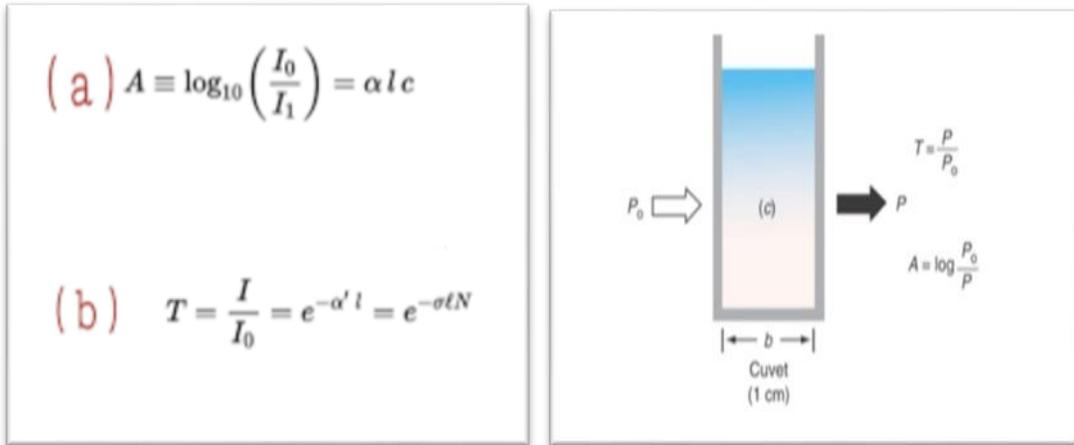
شكل (2-3) انواع الانتقالات الالكترونية

الطيف الالكتروني يكون عبارة عن منحنى ، يوضح تغير شدة الامتصاص مع التغير في الطول الموجي للاشعة المارة في محلول المركب قيد الدراسة ، واهم ما نحتاجه من هذا المنحنى معرفة الطول الموجي الذي تكون عنده شدة الامتصاص اعلى ما يمكن ويرمز لها (λ_{max}) وترتبط شدة الامتصاص التي يرمز لها (A) مع الامتصاص المولاري (ϵ) وطول الخلية (l) والتركيز (C) بقانون لامبرت – بير وصيغته هي :

$$A = \epsilon cl \text{-----} (3-2)$$

نلاحظ من القانون ان شدة الامتصاص تتناسب طرديا مع كل من التركيز و طول الخلية .

وهناك علاقة بين الامتصاصية والنفاذية وكما موضحة بالشكلين (3-3) ، (4-3) (165)



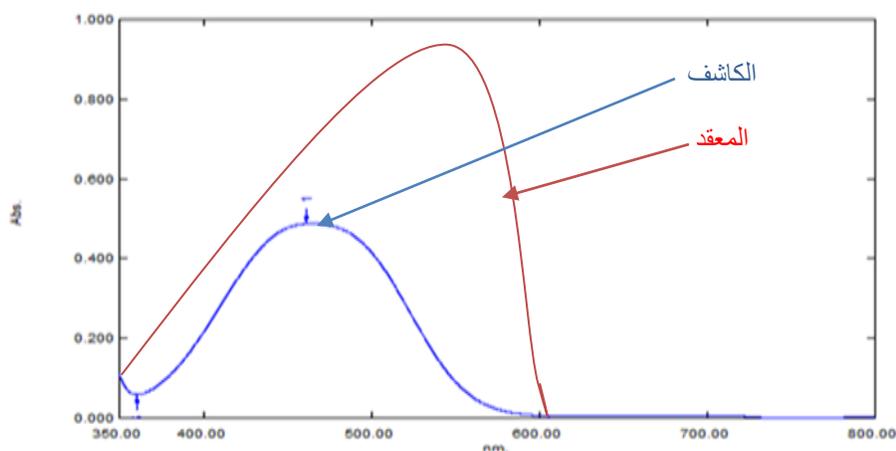
شكل (4-3) الفرق بين الامتصاصية والنفاذية شكل (3-3) ، a = امتصاصية ، b = نفاذية)

يمكن ان يستخدم التحليل الطيفي بواسطة اشعة (UV-vis.) في الكيمياء التحليلية من اجل تقدير ايونات العناصر الانتقالية و المركبات العضوية والجزيئات البيولوجية .

تعتبر الطرق الطيفية في تقدير الايونات من الطرق المهمة وذلك لسهولة استخدامها وكفائتها وحساسيتها العاليتين . لذلك تم استخدامها في هذه الدراسة .

2-3 / طريقة العمل و تحضير المحاليل : Method and Preparation of solutions

- 1- بعد ان تم تحضير الكاشف وتنقيته وحفظه تم استخدامة في تقدير ايونات الخارصين
- 2- تم اخذ (0.013 غرام) من الكاشف مذاب في (50 مل) إيثانول وقياس الامتصاصية وايجاد $(\lambda_{\max} = 490 \text{ nm})$.
- 3- تفاعل الكاشف مع أيون الخارصين المحضر من ملح نترات الخارصين (0.2 جرام) من الملح في (5 مل) من الماء المقطر واستكمال الحجم إلى (50 مل) إيثانول
- 4- تم إجراء تجارب مختلفة لدراسة الظروف المثلى للتفاعل عند $(\lambda_{\max} = 556 \text{ nm})$.
- 5- الشكل (3-5) يوضح طيف الامتصاص للكاشف بمفرده ، وللكاشف بعد تفاعل مع ايونات الخارصين .



شكل (3-5) مقارنة بين طيف الكاشف بمفرده وعند تفاعله مع ايونات الخارصين

Results and discussio

3-3 / النتائج والمناقشة :

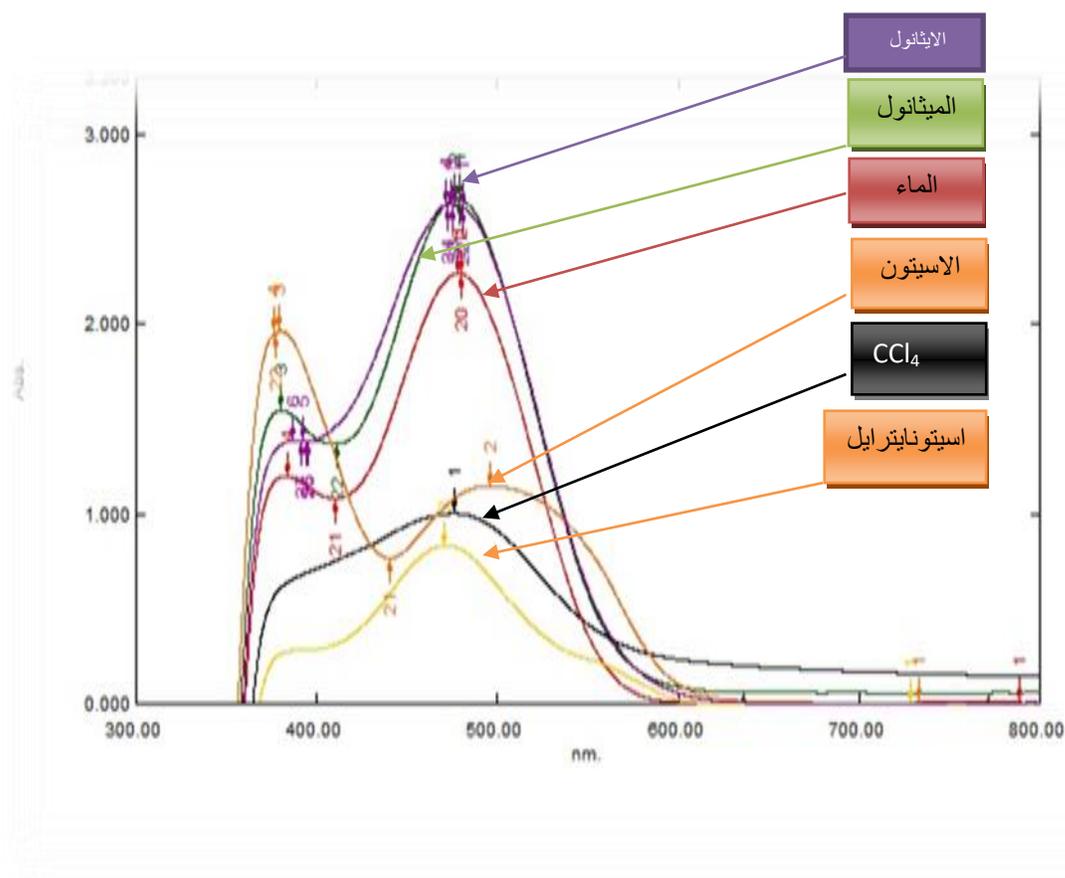
بعد ان تم تحضير المحاليل تم استخدام الكاشف للكشف عن ايونات الخارصين الثنائية (Zn^{+2}) ودراسة الظروف المثلى له لمعرفة كفاءة ودقة الطريقة وكانت كالآتي :

Study of optimal conditions : دراسة الظروف المثلى / 1-3-3

Study the best solvent : دراسة افضل مذيب / 1-1-3-3

تم استخدام عدة مذيبات (الايثانول ، الميثانول ، الماء ، الاسيتون ، CCl_4 ، اسيتونايترايل) وكان

افضل مذيب من ناحية الازابة هو الايثانول لأنه اعطى افضل امتصاص وكما في الشكل (6-3)



شكل (6-3) افضل مذيب في التقدير الطيفي للزنك

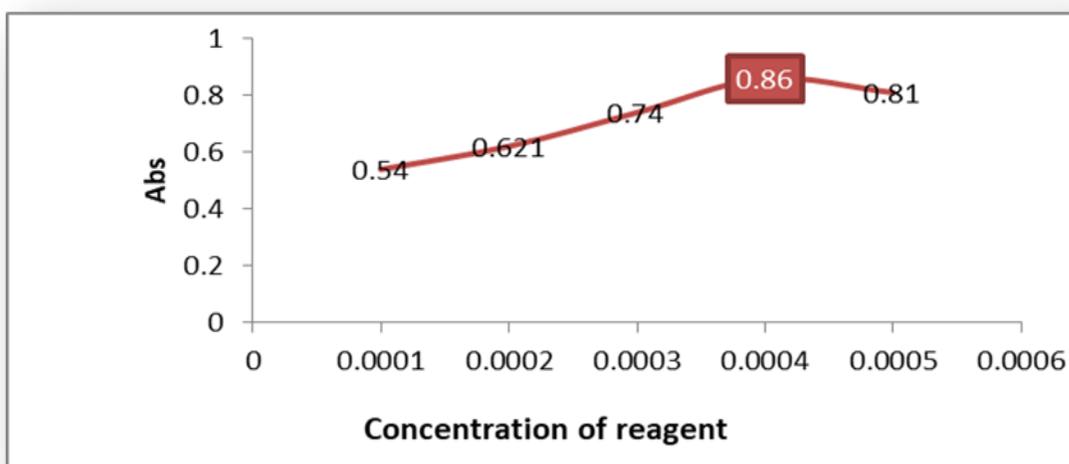
2-1-3-3 / تأثير تركيز الكاشف : Reagent concentration effect

عند دراسة تركيز الكاشف ، تم استخدام ملح الخارصين ($Zn(NO_3)_2$) . عند تركيز (1 جزء في المليون) من الخارصين وجد أن أفضل تركيز للكاشف كان ($4 \times 10^{-4} M$) لأنه يعطي أعلى امتصاص.

وكانت النتائج كما موضحة في الجدول (1-3) والشكل (7-3) .

جدول (1-3) افضل تركيز للكاشف في الطريقة الطيفية لتقدير الزنك

Abs.	تركيز الكاشف (M)
0.540	1×10^{-4}
0.621	2×10^{-4}
0.740	3×10^{-4}
0.860	4×10^{-4}
0.810	5×10^{-4}



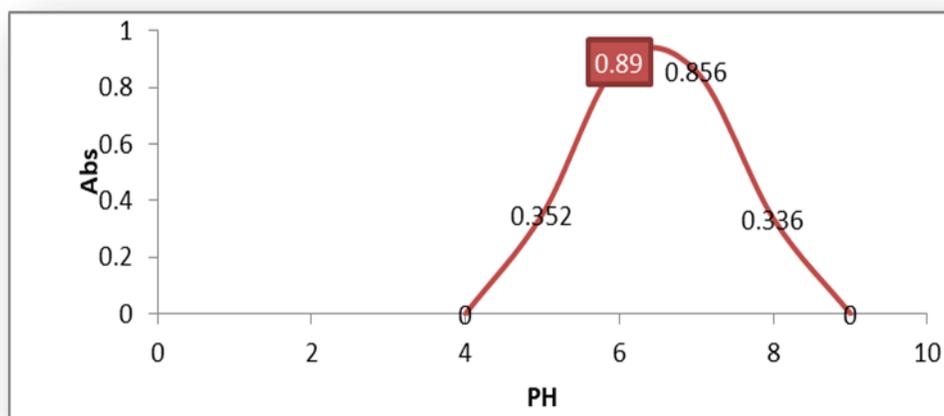
الشكل (7-3) افضل تركيز للكاشف في الطريقة الطيفية لتقدير الزنك

3-1-3-3 / تأثير الأس الهيدروجيني (pH) : pH effect

بعد تثبيت المذيب وتركيز الكاشف تم دراسة هذا الظرف باستخدام محاليل مختلفة من الأس الهيدروجيني (4 ، 5 ، 6 ، 7 ، 8 ، 9) ووجد أن أفضل pH كان (6) لأنه أعطى أعلى امتصاص ، حيث ظهر بشده عاليه . اما في المحاليل الحامضية والقاعدية القوية فلوحظ ان المحلول يتفكك . حيث يختلف اللون وتقل الامتصاصية بشكل كبير . ويوضح الجدول (2-3) والشكل (3- 8) تأثير pH على طريقة التقدير

جدول (2-3) تأثير pH على تقدير الخارصين بالطريقة الطيفية باستخدام كاشف (BMAZ)

Abs.	pH
0.000	4
0.352	5
0.890	6
0.856	7
0.336	8
0.000	9



الشكل (3- 8) تأثير pH على تقدير الخارصين بالطريقة الطيفية باستخدام كاشف (BMAZ)

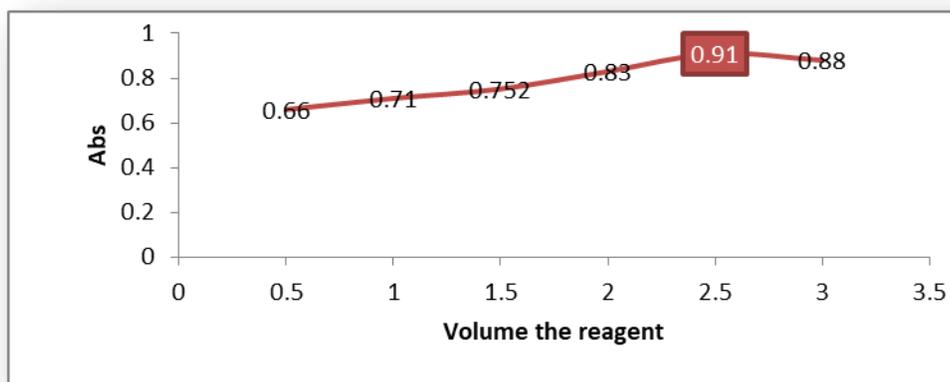
Reagent volume effect

4-1-3-3 / تأثير حجم الكاشف :

بعد تثبيت المذيب وتركيز الكاشف و الاس الهيدروجيني تم دراسة حجم الكاشف ، حيث تم أخذ أحجامًا مختلفة من الكاشف (0.5 ml ، 1 ، 1.5 ، 2 ، 2.5 ، 3) ، حيث يظهر أفضل حجم من الكاشف (2.5 ml) لأنه أعطى أعلى امتصاصية . لوحظ عند أخذ كمية أقل من الكاشف لا تكفي للتفاعل مع كمية الفلز وتظهر الامتصاصية قليلة . أيضاً ، عندما يتم تجاوز هذا الحجم ، يبدأ الامتصاص في الانخفاض دلالة على عدم تكافؤ حجم الكاشف مع كمية الفلز المستخدمة . الجدول (3-3) و الشكل (3-9) يوضحان الحجم الأفضل من الكاشف (BMAZ) المستخدم في الطريقة في الطريقة الطيفية لتقدير الخارصين .

جدول (3-3) افضل حجم مستخدم في تقدير الخارصين الثنائي بالطريقة الطيفية بأستخدام كاشف (BMAZ)

Abs.	حجم الكاشف (ml)
0.660	0.5
0.710	1
0.752	1.5
0.830	2
0.910	2.5
0.880	3



الشكل (3-9) افضل حجم مستخدم في تقدير الخارصين الثنائي بالطريقة الطيفية بأستخدام كاشف (BMAZ)

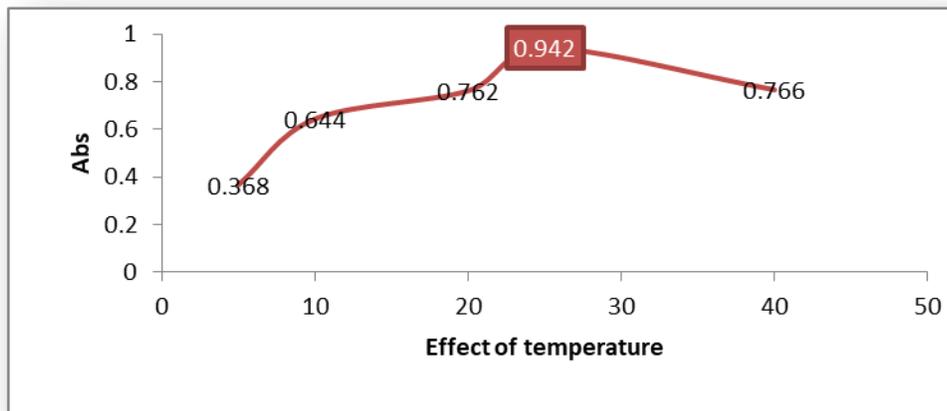
temperature effect

5-1-3-3 / تأثير درجة الحرارة :

بعد تثبيت المذيب وتركيز الكاشف و الاس الهيدروجيني وحجم الكاشف تم دراسة تأثير درجة الحرارة أجريت الدراسة في حمام مائي حيث بدأنا الدراسة عند درجة حرارة الماء وقت التجربة (5 درجات مئوية) ثم قمنا بتسخين الحمام بدرجات متفاوتة (5 °C ، 10 ، 20 ، 25 ، 40) وكانت أفضل درجة حرارة هي (25° C) لأنها اعطت اعلى امتصاصية . يبين الجدول (3-4) والشكل (3-10) تأثير درجة الحرارة على تقدير الخارصين طيفيا بواسطة كاشف (BMAZ) .

جدول (3-4) افضل درجة حرارة في تقدير الخارصين الثاني طيفيا بواسطة كاشف (BMAZ)

Abs.	درجة الحرارة (° C)
0.368	5
0.644	10
0.762	20
0.942	25
0.766	40



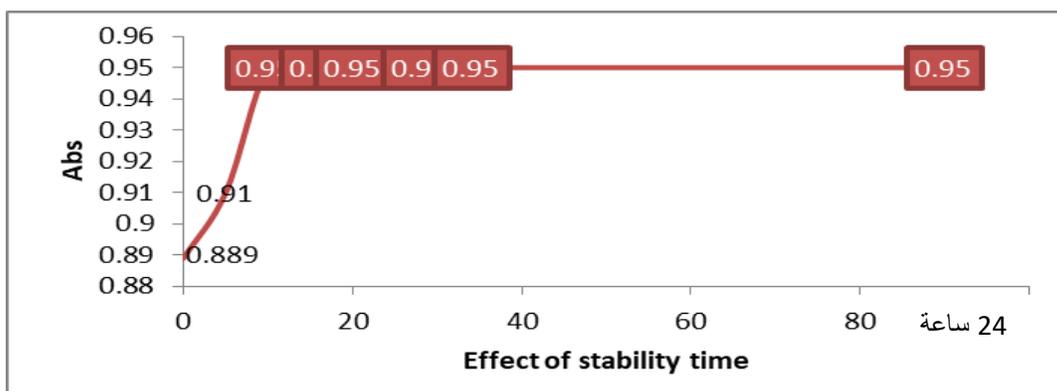
الشكل (3-10) افضل درجة حرارة في تقدير الخارصين الثاني طيفيا بواسطة كاشف (BMAZ)

6-1-3-3 / تأثير زمن الاستقرار : The effect of stability time

بعد تثبيت المذيب وتركيز الكاشف و الاس الهيدروجيني وحجم الكاشف ودرجة الحرارة تم دراسة تأثير زمن الاستقرار وقد أجريت الدراسة حيث تم قياس الامتصاصية في أوقات مختلفة (2 دقيقة ، بعد 5 دقائق ، بعد 10 دقائق ، بعد 20 دقيقة ، بعد 24 ساعة) ، حيث وجد أن أعلى امتصاص كان عند (10 دقائق) وكانت الامتصاصية ثابتة بعد هذا الوقت حتى بعد دراسة المحلول بمرور ثلاثة ايام . الجدول (3-5) والشكل (3-11) يوضحان زمن الاستقرار للتفاعل في عملية تقدير الخارصين طيفيا بأستخدام كاشف (BMAZ) .

جدول (3-5) تأثير زمن الاستقرار على التفاعل

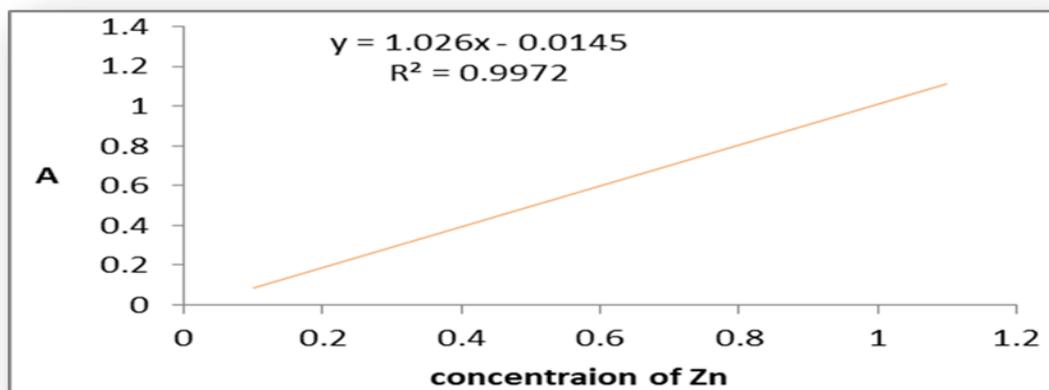
Abs.	زمن الاستقرارية (min)
0.889	2
0.910	5
0.950	10
0.950	20
0.950	25
0.950	30
0.950	24 ساعة



الشكل (11-3) تأثير زمن الاستقرار على التفاعل

Calibration curve : 7-1-3-3 / منحنى المعايرة :

بعد تحديد الظروف الفضلى للطريقة كما ذكر سابقا ، تم عمل منحنى معايرة لتقدير أيونات الخارصين بعد أخذ مجموعة من التراكيز من التراكيز ($1 - 0.075 \text{ mg. L}^{-1}$) ، وكانت النتائج كما موضح بالشكل (12-3)



شكل (12-3) منحنى المعايرة للطريقة الطيفية في تقدير الخارصين

الجدول (6-3) قيم بعض المتغيرات التحليلية لمنحني المعايرة لقياس Zn^{+2} بأستخدام الكاشف

Parameter	Value
Molar absorptivity ϵ	$1 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
Sandal sensitivity	$4.54 \times 10^5 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$
LOD	$0.003 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$
LQD	$0.01 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$
The zinc ions con. Range	$0.0750-1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Accuracy and precision : **الدقة والضبط** / 8- 1-3-3

تمت دراسة الضبط والدقة بأخذ ثلاثة تراكيز مختلفة من المحلول وقياس الامتصاصية عند كل تركيز ثلاث مرات كما هو موضح في الجدول (7-3) والجدول (8-3) .

جدول (7-3) قياس الدقة والضبط كل تركيز بمعدل ثلاث قراءات

Average (mg/l)	تركيز الفلز الموجود (mg/l)	Abs.	تركيز الفلز (mg/l)	ت
0.741	0.740	0.719	0.75	1
	0.742	0.724		
	0.741	0.721		
0.496	0.495	0.472	0.50	2
	0.497	0.482		
	0.496	0.478		
0.251	0.251	0.241	0.25	3
	0.252	0.242		
	0.250	0.239		

جدول (8-3) الدقة الضبط

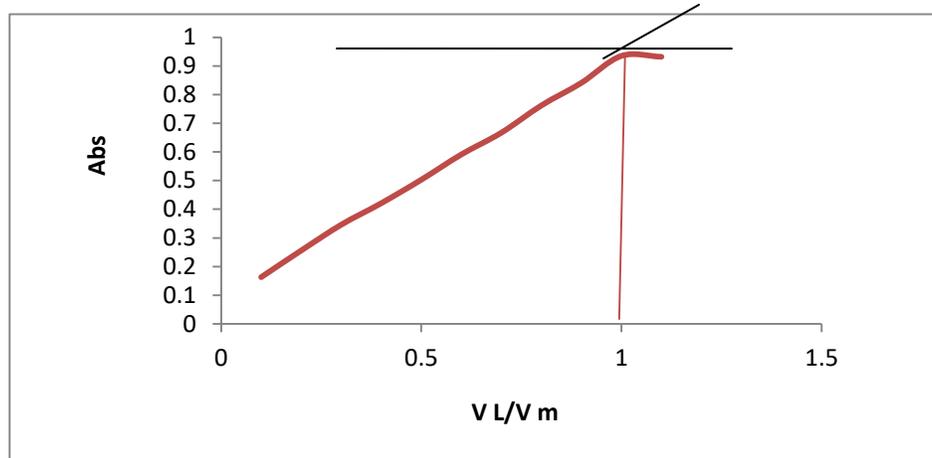
NO.	Conc. Of Zn in ppm (µg/ml)		E%	Rec%	R.S.D%
	Taken	The average Found			
1	0.75	0.741	-1.2	98.8	0.34
2	0.50	0.496	-0.8	99.2	1.02
3	0.25	0.251	0.4	100.4	0.59

2-3-3 / تقدير نسبة الليكاند الى الفلز في المعقد (M:L) : Determination of the ratio of ligand to metal in the complex

يتكون المعقد من جزئين ، الاول هو فلز الزنك (Zn) ، والثاني هو الليكاند وهو كاشف (BMAZ) المعقدات العضوية الفلزية تظهر امتصاص في منطقة الاشعة فوق البنفسجية - المرئية (uv-vis) وتستعمل هذه التقنية لتقدير تركيب المعقد بأحدى الطريقتين :

1-2-3-3 / طريقة النسب المولية : molar ratio method

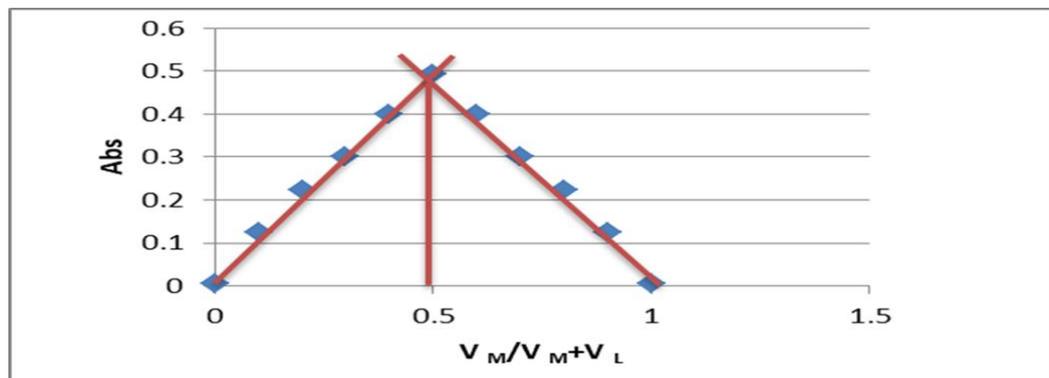
تم تحضير عدة محاليل تحتوي حجم ثابت من الفلز (1 ml) مع حجم متغير من الليكاند (الكاشف) ، احدهما ثابت والثاني متغير وتم قياس الامتصاصية لهذه المحاليل عند λ_{max} (وتم رسم الامتصاصية مقابل نسبة (M:L) ، وظهر لنا منحن مائل يدل على وجود كميات متكافئة لكل من الفلز (Zn) والليكاند (الكاشف BMAZ) ، وهذه تعتبر اشارة على تكوين المعقد ونسبة الفلز الى الليكاند (1:1) ، وتزداد قيم الامتصاصية بزيادة الليكاند الى ان تثبت القراءة للامتصاصية ويصبح الخط افقيا مما يدل على ان زيادة الليكاند المضاف (الكاشف المضاف) لا تعطي اي زيادة من المعقد لان تركيز الفلز قد استهلك ، وتحسب قيمة النسبة المولية (M:L) كما في الشكل (3- 13) (166) :



شكل (13-3) طريقة النسب المولية لتقدير نسبة الليكاند الى الفلز

Continuous variation method (Job's : **طريقة التغيرات المستمرة** / 2-3-2-3 method)

تم تحضير سلسلة من المحاليل تحتوي على حجوم متغيرة للمكونين ، الفلز (Zn) والليكاند (الكاشف BMAZ) بشرط ان يكون مجموع الحجوم ثابتا ومن خلال النتائج في الشكل (12-3) يكون الحجم الكلي للمحلول = 1 ml ، وتقاس الامتصاصية لهذه المحاليل وترسم العلاقة ما بين الامتصاصية ونسبة المكونات ($V_m / V_m + V_l$) حيث (V_m) تمثل حجم الفلز و (V_l) تمثل حجم الليكاند (الكاشف BMAZ) ، حيث يعطي المنحني الناتج قيمة عظمى لذلك المعقد ثم تبدأ بالنقصان بعد تجاوز القيمة العظمى وكما موضح في الشكل (14-3) (167) :



الشكل (14-3) طريقة التغيرات المستمرة في تقدير نسبة الليكاند الى الفلز

3-3-3 / دراسة سلسلة من الايونات الموجبة والسالبة مع الكاشف :

تمت مفاعلة الكاشف مع عدد من الأيونات الموجبة ، مثل (Fe^{+2} ، Fe^{+3} ، Sn^{+2} ، Sn^{+4} ، Hg^{+1} ، Cu^{+2} ، Cu^{+1} ، Bi^{+3} ، Co^{+3} ، Co^{+2} ، Cr^{+3} ، Cr^{+2} ، Zn^{+2} ، Pb^{+2} ، Ni^{+2} ، Cd^{+2}) ، وجد أن الكاشف يتفاعل مع (Hg^{2+} ، Cu^{2+} ، Zn^{2+} ، Pb^{2+}) فقط . اما الايونات السالبة وجد انها لا تتفاعل مع الكاشف . ووجد ان الكاشف يتفاعل مع الايونات الموجبة المذكورة في ظروف مختلفة وكما موضح في الجدول (9-3)

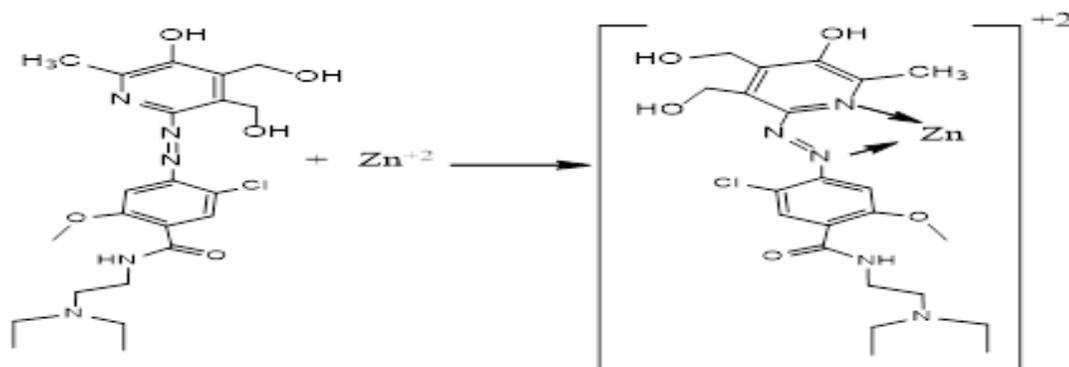
جدول (9-3) ظروف تفاعل الايونات الموجبة مع الكاشف

ion	pH	solvent	λ_{max} nm
Zn	6	ethanol	556
Pb	8	acetonitrile	448
Hg	4	water	511
Cu	9	water	590

Reaction Mechanism

4-3-3 / ميكانيكية التفاعل :

اعتمادا على النتائج المحسوبة وقيمة نسبة الفلز الى الليكاند وشحنة الليكاند التي تم ايضاحها في الفقرة (7-3-2) تم اقتراح ميكانيكية للتفاعل بين ايون الخارصين الثنائي والليكاند (كاشف BMAZ) وكانت الميكانيكية كما في الشكل (3-15) :



شكل (3-15) الشكل المقترح للمعقد الناتج

5-3-3 / ثابت الاستقرار للمعقد : Stability constant of complex

تم حساب ثابت الاستقرار (K) للمعقد المتكون من تفاعل كاشف BMAZ مع ايون الخارصين الثاني عند pH= 6 ، حسب المعادلة الاتية⁽¹⁶⁸⁾ :



$$ac \quad ac \quad (1 - \alpha) c$$

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$K = \frac{(1-\alpha)c}{(ac)(ac)}$$

$$K = \frac{(1-\alpha)}{a^2c}$$

$$\alpha = \frac{A_s - A_m}{A_m}$$

حيث :

(M⁺²) = الايون الفلزي (Zn⁺²) ، (L) = الليكاند

α = درجة التفكك ، (A_m) = امتصاص المعقد عند اعظم قيمة ، (A_s) = امتصاص المعقد عند نقطة التكافؤ .

جدول (3-10) حساب قيمة ثابت الاستقرار

الايون المستخدم	قيمة A _s	قيمة A _m	درجة التفكك α	ثابت الاستقرار K
Zn ⁺²	0.492	0.851	-0.4218	4.6*10 ⁴

Applications

6-3-3 / التطبيقات :

تم تطبيق الأسلوب التحليلي لتقدير كمية الزنك الموجودة في حبيبات الخارصين المستخدمة كمواد تزيد من مناعة الجسم وبالتالي تستخدم عند :

(الإصابة بفيروس كوفيد 19) و (السيطرة وتنظيم الاستجابات المناعية المختلفة) و (مهاجمة الخلايا المصابة او السرطانية) (169) .

وتستخدم كذلك لتعزيز النمو الصحي للأطفال ولها دور كبير في شفاء الجروح ومعالجة الاسهال ، ولها دور مهم في تنظيم التواصل بين الخلايا العصبية مع بعضها البعض وبالتالي مساعدة الذاكرة ، وكذلك زيادة الخصوبة عند الرجال (171,170) .

لتقدير أيون الخارصين تم اتباع طريقة العمل التالية :

تم طحن 5 حبيبات جيدا ،ذوبت في الماء حيث لوحظ أن باقي المكونات لم تذوب في الماء . تم تصفية المحلول باستخدام الترشيح ثم تم اختزال حجم الراشح باستخدام التسخين للتخلص من اكبر قدر من الماء ثم خفف المتبقي بالإيثانول الى حجم مناسب. تم تطبيق الطريقة لحساب كمية الخارصين في الحبيبات وكانت النتائج وفق الجدول التالي :

جدول (3-11) تقدير الزنك في نماذج مختلفة من حبوب الخارصين

Rec.%	E%	الكمية الموجودة ب µg	الكمية المأخوذة ب ppm	الكمية المأخوذة ب µg	اسم الشركة المصنعه والبلد
98.70	-1.300	49.35	0.05	50	Bodypak Sp , Poland
98.87	-1.128	49.21	0.05	50	Kontam pharma. China
98.81	-1.190	49.56	0.05	50	Unipro Sp , Poland
98.97	-1.030	49.42	0.05	50	Kwality pharma. India

t – test and f – test : ^(173,172)f اختبار t واختبار

جدول (12-3) اختبار t و اختبار f

Comparation the standard method with the proposed method				
t test and F test				
X of proposed method	x mean	(x-x mean)	(x-x mean)^2	sum (x-x mean)^2
0.744	0.741	0.003	7.11E-06	1.27E-05
0.741		0.000	1.11E-07	
0.739		-0.002	5.44E-06	
X of standard method	x mean	(x-x mean)	(x-x mean)^2	sum (x-x mean)^2
0.741	0.739	0.002	2.78E-06	4.67E-06
0.738		-0.001	1.78E-06	
0.739		0.000	1.11E-07	
		S1-2	0.002	
		t	1.18	
		S1	0.00	F 2.71
		S2	0.00	
		S1^2	6.33E-06	
		S2^2	2.33E-06	

الفصل الرابع

تحضير قطب انتقائي لتقدير ايون الخارصين

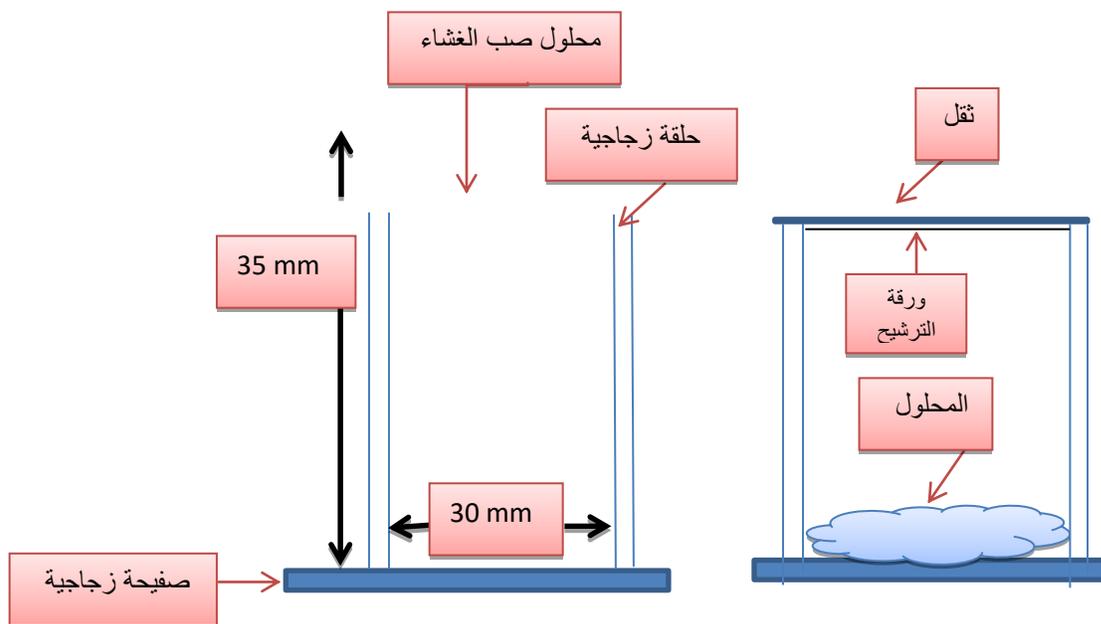
الثنائي بالاعتماد على كاشف (BMAZ)

المحضر

1-4 / تحضير وصب الغشاء السائل^(175,174) : Preparation and casting of liquid

membrane

حضر الغشاء المستخدم في القطب من مزج (0.005 gm) من ملح كلوريد الخارصين ($ZnCl_2$) الذي يضاف اليه (0.003 gm) من الكاشف (BMAZ) بعدها يلدن المزيج بأضافة مادة ملدنة (Plasticiezer) وهي Di-n- Octyl phenyl phthalate (Dopp) وزنها (0.25 gm) ويضاف للمزيج (0.17 gm) من مادة (متعدد كلوريد الفانيل PVC) مذاب في (3 ml) من (THF) وهي Teteahydrofurane، يحرك المزيج بواسطة محرك مغناطيسي الى ان يتم الحصول على محلول متجانس ويستمر التحرك الى حين الحصول على محلول جيلاتيني ، يصب المزيج بقالب خاص (الحلقة الزجاجية) المثبت على منضدة ثابتة حيث يصب في وسط الحلقة بعدها يوضع فوق الحلقة الزجاجية اوراق ترشيح وفوقها ثقل مناسب لمنع التبخر السريع الغشاء . يسمح تبخر المحلول ببطء ولمدة يومين او ثلاثة لحين الحصول على طبقة من الغشاء قابلة للقطع والتشكيل في نهاية القطب حيث يرفع بحذر شديد من الحلقة الزجاجية ويقطع ويثبت عند نهاية القطب ويعتبر هذا الغشاء الرئيسي (master membrane) وكما موضح بالشكل (1-4)



شكل (1-4) مخطط عملية صب وقطع الغشاء المحضر

2-4 / تركيب قطب الانتقاء الايوني⁽¹⁷⁶⁾ : Assembly of ion selective electrode

ويمكن وصف تركيب قطب الانتقاء الايوني وفقاً للخطوات المذكورة في أدناه :

اولاً / يتم ربط قطب فضة - كلوريد الفضة الى نهاية السلك الذي يكون مغطى بمادة عازلة ثم يتم ربطه الى جهاز قياس فرق الجهد حيث يعمل انود للخلية المستخدمة ، ويملاً القطب بمحلول كلوريد الخارصين بتركيز (0.01 M)

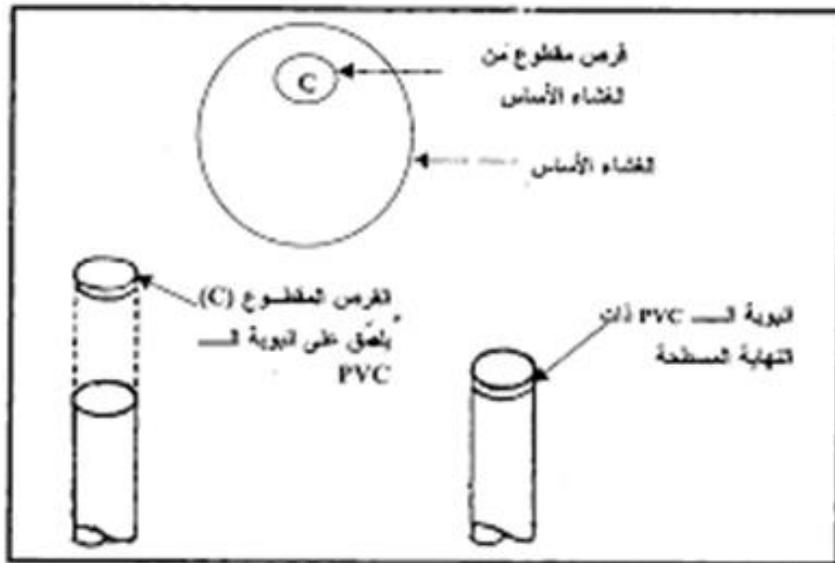
ثانياً / توضع احدى نهايتي انبوب (PVC) في المذيب المستخدم (THF) ثم يمسك الانبوب بشكل عمودي على صفحة زجاجية حيث نعيد العملية مرات عديدة لحين الحصول على نهاية مسطحة جاهزة للاستخدام

ثالثاً / يتم قطع قرص من الغشاء المحضر حسب الفقرة (4-1) حيث تكون مساحة القطع مساوية

الى القطر الخارجي لأنبوبة (PVC) باستخدام القاطع الفليني (Cork borer) ثم يلصق هذا

القرص على نهاية انبوبة (PVC) بوساطة الملقط الخاص وحسب الشكل (4-2) الذي يبين

عملية القطع :

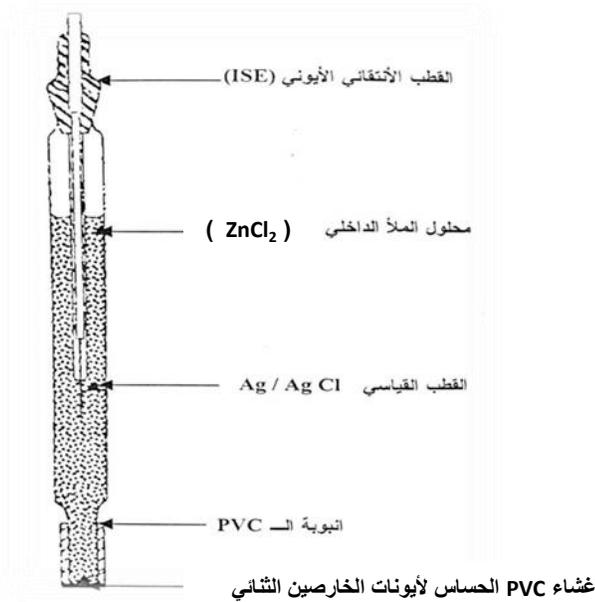


شكل (4-2) طريقة تركيب الغشاء على انبوبة PVC

رابعاً / يتم اىصال نهاية انبوب (PVC) الثانية الى الانبوب الزجاجي الموضوع فيه القطب المرجع

الداخلي ومحلول الملء الداخلي الذي يملأ الانبوب الى حوالي اكثر من نصف القطب .

خامساً / يغمر الغشاء في محلول مساو بتركيزه لمحلول الملء الداخلي (0.01 M ZnCl_2) لمدة يوم كامل قبل بدء العمل لتكييف غشاء القطب . حيث تعتبر هذه العملية مهمة لمجانسة القطب وتشبعه بمحلول تركيزه متساو في خارج القطب وداخله ثم حصول عملية التبادل الايوني ($\text{Ion} - \text{exchange}$) منتظمة بين المحلول الخارجي للغشاء والمحلول الداخلي كما موضح بالشكل (3-4) :



شكل (3-4) تركيب قطب الغشاء الانتقائي لأيونات الزنك الثاني

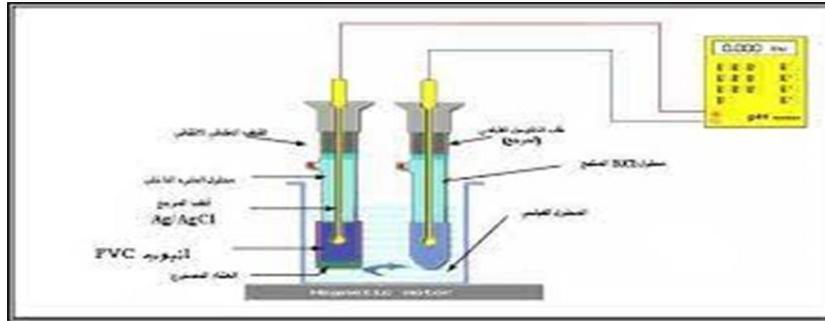
سادساً / يكون تركيب خلية الايون الانتقائي حسب الشكل التالي :



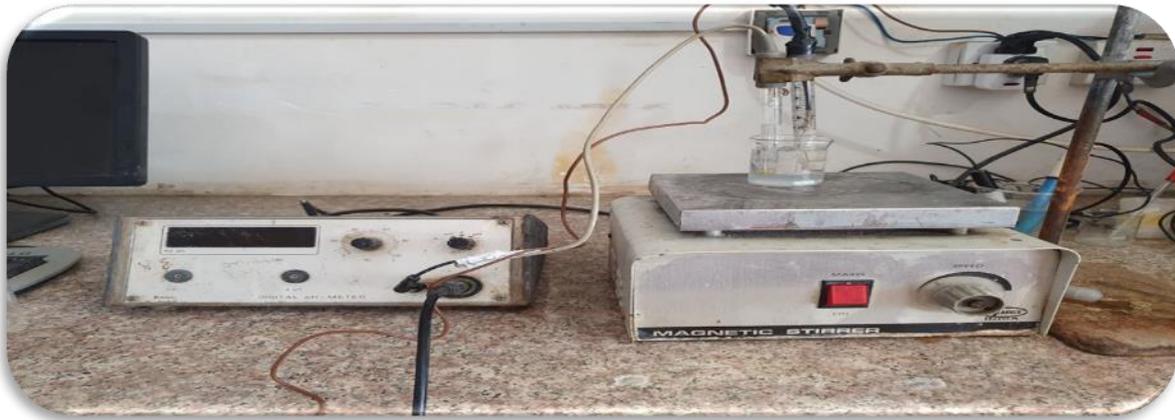
Ion – selective electrode

SCE

ويوضح الشكلين (4-4) و(5-4) التركيب النهائي للخلية المستخدمة في تقدير الخارصين الثنائي :



شكل (4-4) تركيب الخلية الكهربائية المستخدمة



شكل (5-4) تركيب الخلية المستخدمة في تقدير الخارصين الثنائي

Potential Measurement

3-4 / القياسات الجهدية :

1-3-4 / تعيين منحنى المعايرة : (178,177,98) Determination of Calibratio Curve

تم تعيين منحنى المعايرة للقطب المحضر بتحضير سلسلة من محاليل قياسية ذات تراكيز ($10^{-7} M$) الى ($10^{-1} M$) لأيونات الزنك الثنائي . بعد تحضير سلسلة المحاليل نقوم بالتحريك المستمر لزيادة التجانس والتأثير على حالة التوازن ويصبح الزمن اقل ثم نلاحظ قراءات الجهد ، والوقت اللازم للوصول الى حالة الاتزان المتمثلة بالقراءة الثابتة للجهد . ونستخدم معادلة ديبياي - هيكل لحساب معامل الفعالية (f) حسب المعادلة التالية :

$$-\log f = z^2 \left\{ \frac{A\sqrt{\mu}}{1+1.5\sqrt{\mu}} - 0.2\mu \right\} \text{----- (4-1)}$$

حيث ان :

$$\mu = \text{القوة الايونية للمحلول حيث } \mu = 0.5 \sum CZ^2$$

$$A = \text{ثابت ويساوي (0.5091) للماء عند } (25^\circ\text{C}) , Z = \text{الشحنة الايونية}$$

2-3-4 / **تعيين مدى pH للقطب الايوني الانتقائي** : Determination of Working

pH Range

تم تحضير محلول قياسي تركيزه (10^{-4} M) للأيون المراد قياسه ثم تم قياس فرق الجهد عند مدى (pH) من (4-7) وقمنا بتعديل ال (pH) باستخدام حامض (HCl) وقاعدة (NaOH) مخففين .

Interference studies

3-3-4 / **دراسات التداخل** :

يفضل قياس فرق الجهد للقطب المصنع لمزيج من المحاليل على المحاليل المنفصلة . حيث حضرت المحاليل لأيون الخارصين الثنائي بفعالية ثابتة وكانت الفعالية مختلفة للأيونات المتداخلة ، حيث تم اخذ ايونات متداخلة ($\text{Cd}^{+2}, \text{Na}^{+1}, \text{Hg}^{+2}, \text{K}^{+1}, \text{Mg}^{+2}, \text{Ag}^{+1}$) ثم اضيف تركيز مختلف للأيون المتداخل الى (10^{-4} M) للأيون المعني . ثم يقاس التغير في الجهد عند كل اضافته ثم يقاس معامل الانتقائية (Selectivity Coefficient) عند تركيز (10^{-4} M) لأيون الزنك الثنائي وتستخدم المعادلة الاتية (179) :-

$$K_{i,j}^{\text{pol}} a_j^{z_j/z_i} = a_i \left\{ \text{Anti log} \left(\frac{E_1 - E_2}{S} \right) \right\} - a_i \text{----- (4-2)}$$

حيث ان :

$$S = \text{الانحدار حيث يساوي } (2.303RT/Z_1F)$$

$$E_1 = \text{الجهد القياسي بوجود الايون الاصلي فقط}$$

$$E_2 = \text{الجهد المقاس بوجود الايون الاصلي مع الايون المتداخل}$$

$$K_{1,r} = \text{معامل الانتقائية}$$

$$\alpha_1 = \text{فعالية الايون الاصلي}$$

$$\alpha_r = \text{فعالية الايون المتداخل}$$

$$Z_1 = \text{شحنة الايون الاصلي}$$

$$Z_2 = \text{شحنة الايون المتداخل}$$

حيث يتم رسم ($\alpha_r^{Z_1/Z_2}$) ضد الجانب الايمن من المعادلة في أعلاه وسيكون الانحدار يساوي

معامل الانتقائية .

Result and Discussion

4-4 / النتائج والمناقشة :

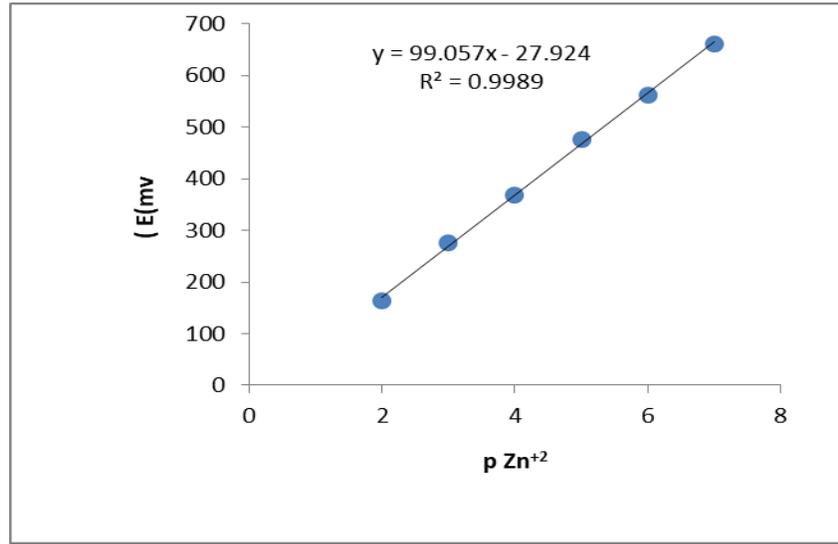
1-4-4 / صفات قطب الخارصين الثنائي (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة (BMAZ)

Characteristics of Zinc (II) Ion Selective Electrode Based Active Material

ان استجابة الاقطاب الانتقائية لأيونات تعتمد على التوازن بين النوع المنفرد من الايونات تحت الدراسة خلال حد الطور الفاصل بين محلول النموذج وغشاء القطب ويجب ان تكون استجابة الجهد خاضعة لمعادلة نيرنست (180)، المعروف ان الانحدار النيرنستي يتناسب مع شحنة الايون تحت الدراسة لذا تم دراسة التغيير في جهد القطب الانتقائي ، كانت الاستجابة خطية بين مدى تراكيز (1×10^{-6} – 1×10^{-1}) مول / لتر ، عند درجة حرارة الغرفة (25°C) عندما يكون التركيز المستخدم لمحلول الملاء الداخلي (0.01 M) من كلوريد الخارصين (ZnCl_2) ، تم رسم التغير بالجهد (mv) مقابل ($\log [\text{Zn}^{+2}]$) وجدنا ان الانحدار النيرنستي يساوي (29.63 mv/decade) وهو مقارب للانحدار النظري الذي يساوي (30.61 mv/decade) ووجد ان حد التحسس يساوي (4.3×10^{-4}) ومعامل التصحيح (Correlation Coefficient) يساوي ($r = 0.9989$) ويمثل الجدول (1-4) الشكل (4-6) منحنى المعايرة للقطب :

جدول (1-4) قيم منحنى المعايرة للطريقة المجهادية في تقدير الخارصين الثنائي

mv	pZn ⁺²
163	2
275	3
368	4
476	5
563	6
662	7



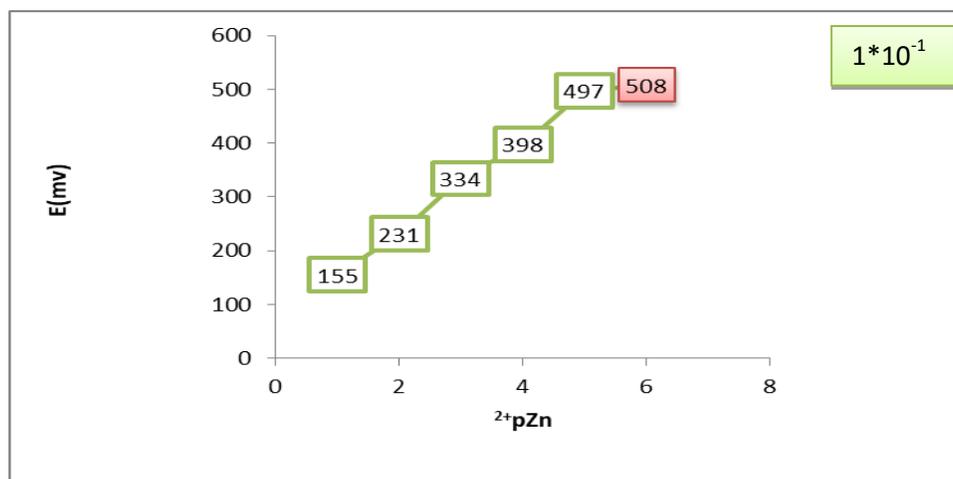
شكل (6-4) منحني المعايرة للقطب المستخدم في تقدير الخارصين الثنائي في الطريقة الكهربائية

2-4-4 / تأثير تركيز محلول الملء الداخلي : The effect of internal filling solution

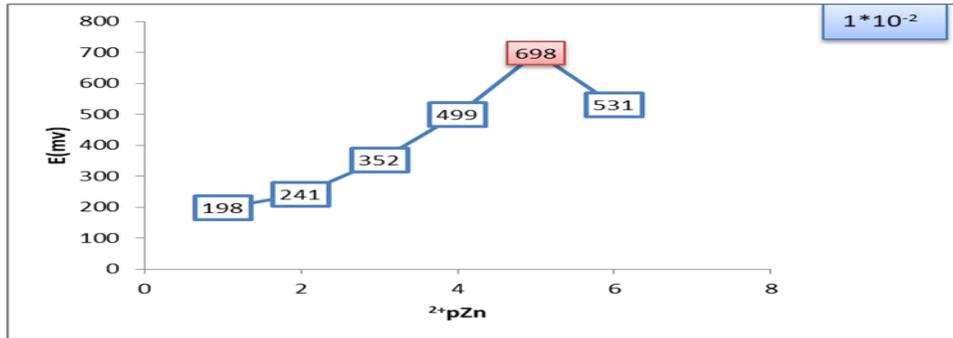
تم دراسة تأثير تركيز محلول الملء الداخلي المكون من محلول ($ZnCl_2$) على استجابة قطب الخارصين الانتقائي ، حيث استخدمت تراكيز محاليل داخلية ذات تراكيز ($1 \times 10^{-6} M - 1 \times 10^{-1} M$) ، يبين الجدول (22) ان افضل تركيز لمحلول الملء الداخلي المكون من ($ZnCl_2$) هو ($1 \times 10^{-2} M$) لانه اعطى قيمة انحدار نيرنستي تساوي (29.63 mv/decade) وهي قيمة مقارنة للقيمة النظرية المحسوبة ، اما محلولي الملء ($1 \times 10^{-1} M$) و ($1 \times 10^{-3} M$) فانهما اعطيا استجابة نيرنستية غير مقبولة، بسبب عدم قدرة ايونات المحلول الداخلي على اعطاء فرق جهد ملائم حدودي بين حد الغشاء الخارجي والحد الداخلي للقطب، بحيث يصعب الاستجابة لأيون المحلول الخارجي ذي التركيز الاكبر من محلول الملء الداخلي كما مبين في الجدول رقم (2-4) والشكل (7-4) :

جدول (2-4) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي على استجابة القطب

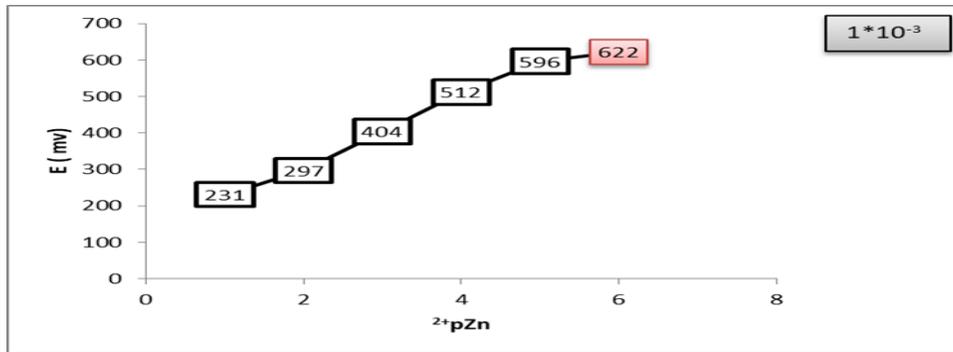
mv	pZn ⁺² /1*10 ⁻³	mv	pZn ⁺² /1*10 ⁻²	mv	pZn ⁺² /1*10 ⁻¹
231	1	198	1	155	1
297	2	241	2	231	2
404	3	352	3	334	3
512	4	499	4	398	4
596	5	698	5	497	5
622	6	531	6	508	6



(a)



(b)



(c)

شكل (7-4) تأثير محلول الملء الداخلي (a) تركيز $1 \cdot 10^{-1} M$ ، (b) تركيز $1 \cdot 10^{-2} M$ ، (c) تركيز $1 \cdot 10^{-3} M$

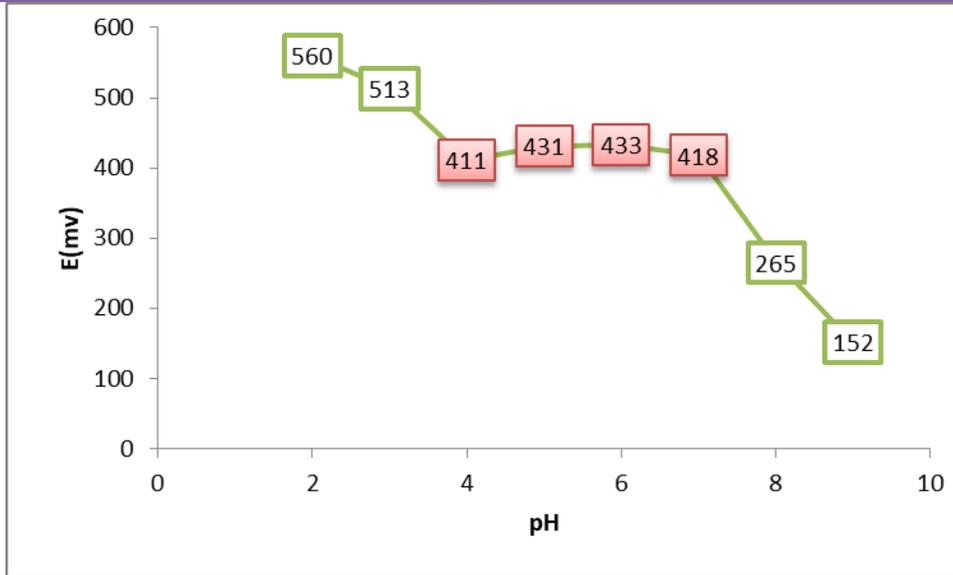
The pH Effect

3-4-4 / تأثير الأس الهيدروجيني pH :

يبين الشكل (8-4) تأثير الدالة الحامضية pH للمحلول الخارجي على جهد القطب , اذ تم ضبط pH المحلول الخارجي باستخدام محلول حامض HCl المخفف او محلول NaOH المخفف ، حيث وجد ان القطب يعمل ضمن مدى pH (7-4) من دون ان يؤثر على جهد القطب ويحصل تغير واضح في الجهد عند pH اكبر من 7 واقل من 4 ، ويرجع ان يكون السبب راجع الى ترسب ايونات الزنك (II) عند ما تكون اكبر من 7 ، او حدوث تبادل لأيونات الهيدرونيوم (H_3O^{+1}) مع الغشاء بدل ايونات الزنك (II) عندما تكون اقل من 4 ، ويبين الجدول (3-4) و الشكل (8-4) تأثير الدالة الحامضية pH على الاستجابة .

جدول (3-4) تأثير pH على القطب

mv	pH
560	2
513	3
411	4
431	5
433	6
418	7
265	8
152	9



شكل (8-4) تأثير pH على استجابة القطب المستخدم في تقدير الخارصين الثنائي

4-4-4 / زمن الاستجابة للقطب : Response time of electrode

عند اجراء هذه التجربة لقطب الخارصين الثنائي يتراوح بين (10 – 60 ثانية) وكان افضل زمن للاستجابة عندما يكون تركيز الفلز ($10^{-2} M$) الى ($10^{-3} M$) حيث يكون زمن الاستجابة من (20 – 30 ثانية) ويعد زمن استجابة مقبولا لان زمن الاستجابة يعتمد على تركيز الايون في المحلول الخارجي ، وذلك لسهولة وصوله للغشاء الخارجي للقطب ، و كلما كان زمن الاستجابة كبيرا نجد التركيز واطنا للأيون وهذا يظهر عندما كان زمن الاستجابة اكبر من (30 ثانية) وذلك لان عدد الايونات في المحلول يكون قليلا وبهذا فإنه يحتاج الى زمن طويل للوصول الى حالة الاتزان في الجهد .

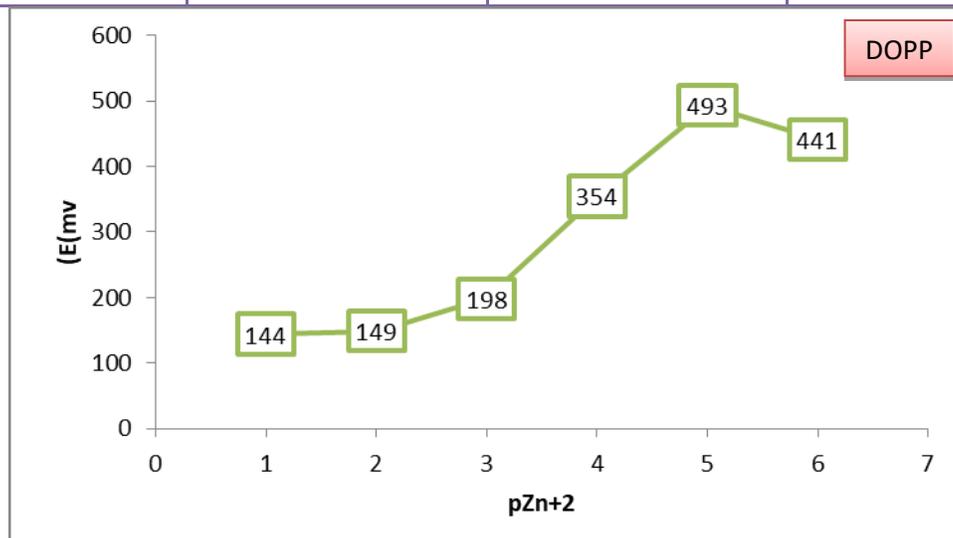
5-4-4 / تأثير المادة الملدنة على استجابة القطب الانتقائي : The effect of plasticizer

of response of selective electrode

تعتبر المادة الملدنة ذات اهمية كبيرة لأنها تضم الناقل (carrier) في داخل الغشاء وغالبا تسلك سلوك سالب للغشاء⁽¹⁸¹⁾، في هذه التجربة تم استخدام نوعين من المادة الملدنة (Dopp) و (TBP) حيث لوحظ ان المادة الملدنة (Dopp) تعطي نتائج جيدة ضمن مدى فعالية تتراوح بين ($10^{-1} - 10^{-6}$) اما المادة الملدنة (TBP) فتكون الاستجابة غير نيرنستية ضمن مدى الفعالية المستخدم ويعود السبب الى تفاعل هذه المادة الملدنة مع ملح الزنك الخارصين المستخدم . ويوضح الجدول (4-4) والشكل (9-4) تأثير المادة الملدنة على استجابة القطب الانتقائي :

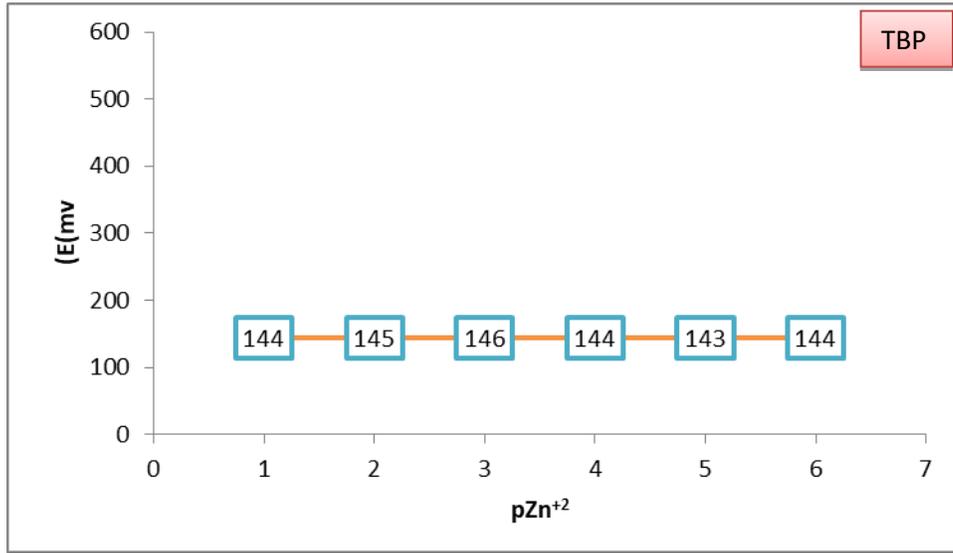
جدول (4-4) تأثير المادة الملدنة على استجابة القطب المستخدم في تقدير الخارصين الثاني

mv	TBP / pZn^{+2}	mv	Dopp / pZn^{+2}
144	1	144	1
145	2	149	2
146	3	198	3
144	4	354	4
143	5	493	5
144	6	441	6



(a)

Dopp استخدام = (a)



(b)

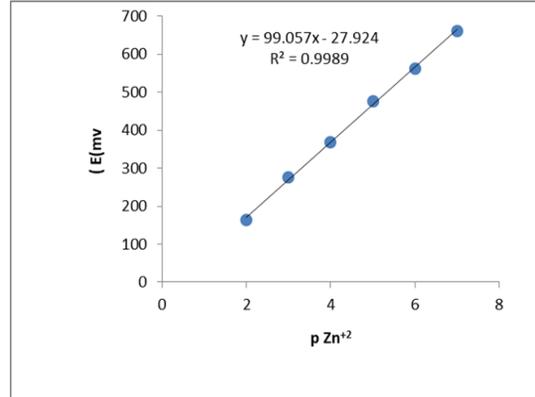
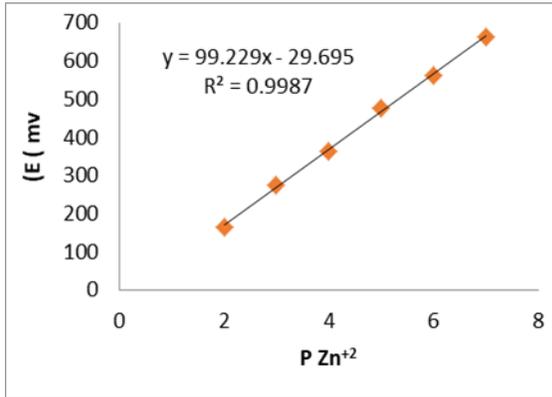
شكل (9-4) تأثير المادة الملدنة على استجابة القطب المستخدم في تقدير الخارصين الثنائي

(b) = استخدام TBP

Electrode life time

6-4-4 / العمر الزمني للقطب :

الدراسات السابقة⁽¹⁸²⁾ وضحت ان سطح الغشاء يفقد حساسيته بمرور الزمن وهذا يكون بسبب تأثير الايونات المتداخلة او تأثر الاستهلاك الزائد للأغشية كما في الاحتكاك الميكانيكي او خروج الايون المراد قياسه الى المحلول الخارجي ، تمت التجربة بعد معايرة القطب في فترات مختلفة وملاحظة الاستجابة بوجود المادة الملدنة (Dopp) حيث وجد ان القطب يعطي استجابة ضمن حدود الميل النظري النيرنستي ، ووجد ان القطب المصنع يعمل لمدة 30 يوم بعدها تبدأ الحساسية بالانخفاض ويتغير الميل ويوضح الشكل (4-6) والشكل (4-10) تأثير الزمن على منحنى المعايرة لقطب الخارصين الثنائي الانى وبعد مرور اكثر من شهر :



شكل (10-4) منحنى المعايرة للقطب المستخدم بعد مرور شهر

شكل (6-4) منحنى المعايرة للقطب المستخدم في تقدير الخارصين الثاني

7-4-4 / معامال الانتقائية وقياس التداخل للقطب :

Selectivity Coefficient and electrode interference measurement

يتم قياس معامال الانتقائية (Selectivity Coefficient) لمعرفة تأثير الايونات المتداخلة على مدى الاستجابة للقطب ، حيث تم دراسة معامال الانتقائية للقطب المحضر الذي استخدمت في مادة (Dopp) كمادة ملدنه ، استخدمت طريقة مزج المحاليل (Mixed solution method) لمعرفة مدى التداخل بين الايونات قيد التجربة مع الايون المستخدم ، حيث يحضر محلول بفعالية ثابتة للأيون المستخدم ، وفعاليات مختلفة للأيونات المتداخلة ، حيث يقاس الجهد لعدد من المحاليل القياسية للأيونات المتداخلة ذات تركيز متدرج وبعدها يضاف تركيز الايون الفلزي المستخدم ثم قمنا بقياس الجهد مرة ثانية . ويعتبر التغير في الجهد قبل وبعد اضافة الايون الفلزي المستخدم اساسا في قياس معامال الانتقائية .

تم دراسة تأثير التداخل للأيونات الأحادية ، والايونات الثنائية ، والايونات الثلاثية وحسب المعادلة الاتية (179):

$$K_{i,r}^{pol} \alpha_r^{z_i/z_r} = \alpha_i \left\{ \text{Anti log} \left(\frac{E_1 - E_2}{S} \right) \right\} - \alpha_i \text{----- (4-3)}$$

حيث تم رسم $(\alpha_r^{z_i/z_r})$ مقابل الجزء الايمن من المعادلة لحساب معامل الانتقائية والذي يمثل الانحدار من الرسم .

1-7-4-4 / تداخل الايونات الاحادية : Mono-Valente interference

تم اختيار عدة ايونات موجبة احادية ($Hg^{+1}, Na^{+1}, Ag^{+1}$) لكي نقوم بتوضيح التساؤل التالي : هل تؤثر هذه الايونات على مدى الاستجابة للقطب المستخدم ؟ ، حيث وجد ان معامل الانتقائية لايون الصوديوم الاحادي تقريبا = (-0.1998) حيث تعتبر هذه القيمة قليلة جدا وهذا التداخل يعتبر غير مؤثر .

اما ايون الفضة الاحادي كان معامل الانتقائية = (9.8×10^{-5}) وهو تداخل واضح تقريبا ويبرز انه اكثر تداخل مع ايونات الخارصين الثنائية .

اما ايون الزئبق الاحادي فكان معامل الانتقائية له = (-6.6×10^{-3}) وهنا يظهر التداخل ولكنه اقل من ايون الفضة .

وهذا يثبت ان الكاشف المحضر المستخدم في تحضير القطب لا يتفاعل مع الايونات الاحادية وكما مر ذكره سابقا حيث وجد انه يتفاعل مع بعض الايونات الثنائية وفي ظروف خاصه (183) .

Di-Valente interference

2-7-4-4 / تداخل الايونات الثنائية :

تم اختيار عدة ايونات موجبة ثنائية ($Hg^{+2}, Mg^{+2}, Ca^{+2}$) ، ويوجد هنالك تقارب في الصفات بين ايون الخارصين الثنائي (Zn^{+2}) وخصوصا ايون الزئبق الثنائي (Hg^{+2}) حيث أن هنالك تشابها في الترتيب الالكتروني ، ايون الزئبق الثنائي وجد ان معامل الانتقائية تقريبا = (-9.0) وهنا يظهر التداخل واضحا للسبب في اعلاه

لكن وجد ان معامل الانتقائية في هذه التجربة مع ايون الكالسيوم الثنائي تقريبا = (-4.4) وهذا يشير هنالك تداخلا بسيطا مع ايون الخارصين الثنائي .

اما ايون المغنسيوم الثنائي فوجد ان معامل الانتقائية له = (-24.3) وهذا يظهر مدى تداخل كبير مع قطب ايون الخارصين الثنائي المستخدم⁽¹⁸⁴⁾ .

Tri-Valente interference

3-7-4-4 / تداخل الايونات الثلاثية :

تم اختيار ايون (La^{+3}) ، حيث كانت قيمة معامل الانتقائية له = (-0.59) وهنا يظهر التداخل وان كان بسيط .

نلاحظ من قيم معاملات الانتقائية السابقة ان الايونات الثنائية كانت اكثر تداخلا مع قطب ايون الخارصين الثنائي والسبب قد يعود الى الترتيب الالكتروني القريب من بعضها خصوصا انها تحمل الشحنة نفسها او تقارب الاقطار الايونية من قطب الايون المستخدم . ويبين الجدول (4-5) قيم معامل الانتقائية لتداخل بعض الايونات مع ايون القطب المستخدم (ايون الخارصين الثنائي)⁽¹⁸⁵⁾ .

جدول (5-4) قيم معامل الانتقائية لبعض الايونات المتداخلة مع ايون الخارصين الثنائي

نوع الايون المتداخل Interference ion	معامل الانتقائية Selectivity coefficient	شحنة الايونات Ions charge
Hg ⁺¹	-6.6x10 ⁻³	ايونات احادية الشحنة
Na ⁺¹	-0.1998	
Ag ⁺¹	9.8x10 ⁻⁵	
Hg ⁺²	-9.0	ايونات ثنائية الشحنة
Mg ⁺²	-24.3	
Ca ⁺²	-4.4	
La ⁺³	-0.59	ايونات ثلاثية الشحنة

الفصل الخامس

تحضير وتوصيف كاشف صبغ الأزو المحضر واستخدامه في

القياس الطيفي لأيونات الزئبق في بعض مستحضرات

التجميل

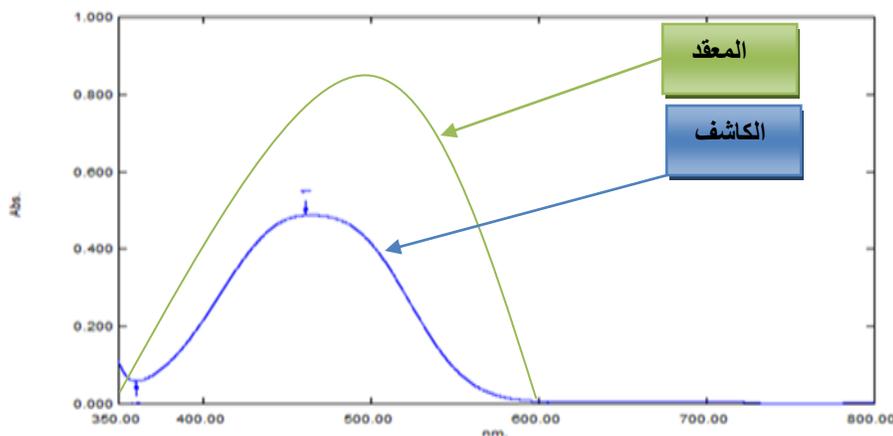
General introduction

1-5 / مقدمة عامة :

تعتبر الطرق الطيفية في تقدير الزئبق من الطرق المهمة وذات الكفاءة والحساسية العاليتين

2-5 / طريقة العمل وتحضير المحاليل : Metod and Preparation of solutions

- 1- بعد تحضير الكاشف وتنقيته وجمعه تم استخدامة في تقدير ايون الزئبق الثنائي
- 2- تم اخذ (0.013 غرام) من الكاشف مذاب في (50 مل) إيثانول وقياس الامتصاصية للكاشف
- 3- ثم تفاعل الكاشف مع أيون الزئبق الثنائي المحضر من ملح نترات الزئبق ($HgNO_3$) (0.192 غرام) من الملح في (10 مل) من الماء المقطر واستكمال الحجم إلى (100 مل)
- 4- يوضح الشكل (1-5) طيف الامتصاص للكاشف بمفرده وطيف الامتصاص للكاشف عند تفاعله مع ايون الزئبق الثنائي
- 5- وإجراء تجارب مختلفة لدراسة الظروف المثلى للتفاعل عند ($\lambda_{max} = 511 \text{ nm}$).



شكل (1-5) طيف الامتصاص للكاشف بمفرده وعند تفاعله مع ايونات الزئبق الثنائي

Results and discussion

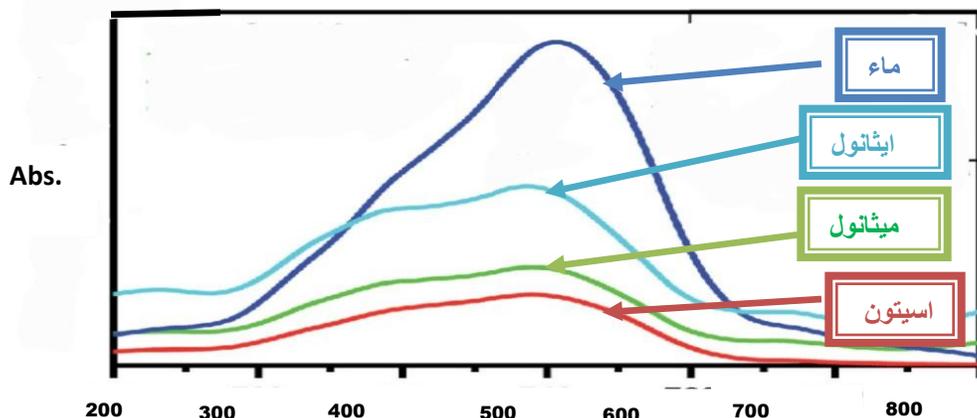
3-5 / النتائج والمناقشة :

بعد ان تم تحضير المحاليل تم استخدام الكاشف للكشف عن ايونات الزئبق الثنائية (Hg^{+2}) ودراسة الظروف المثلى له لمعرفة كفاءة ودقة الطريقة وكانت كالآتي :

3-5 /1- دراسة الظروف المثلى : Study of optimal conditions

1-1-3-5 / دراسة افضل مذيب : Study the best solvent

تم استخدام عدة مذيبات لدراسة تأثير المذيب على الكاشف مثل (ماء ، ميثانول ، إيثانول ، أسيتون). تم اختيار الماء لأنه أكثر أماناً ويعطي أيضاً محلولاً ملوناً نقياً عند الطول الموجي الاعظم



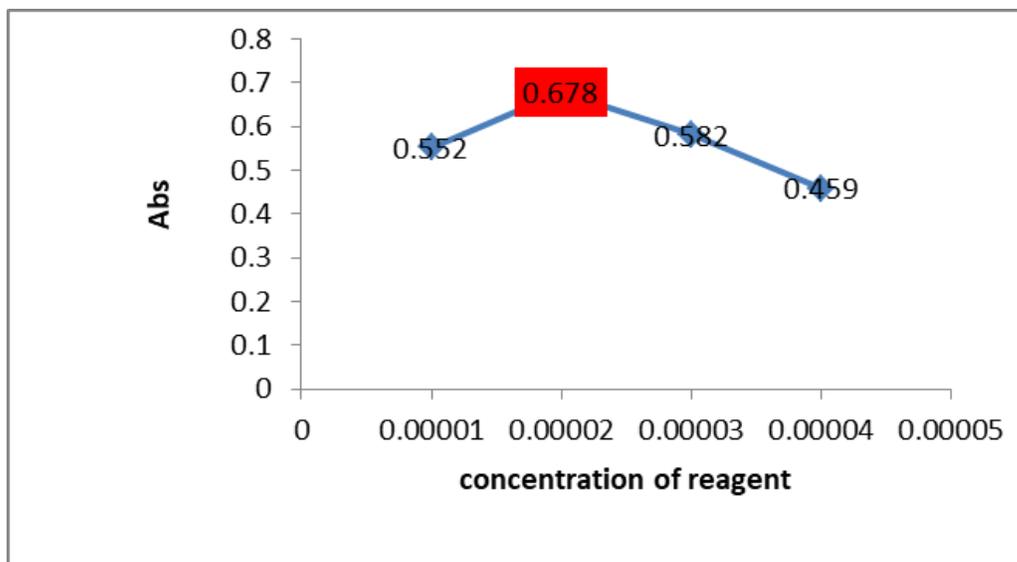
شكل (2-5) تأثير المذيب

2-1-3-5 / تأثير تركيز الكاشف : Reagent concentration effect

عند دراسة تركيز الكاشف ، تم استخدام ملح الزئبق $Hg(NO_3)_2$ عند تركيز $(1\text{ mg} \cdot L^{-1})$ من الزئبق وجد أن أفضل تركيز للكاشف كان $(2 \times 10^{-5}\text{ M})$ لأنه يعطي أعلى امتصاص كما موضح في الجدول (1-5) والشكل (3-5) .

جدول (1-5) تأثير تركيز الكاشف في الطريقة الطيفية لتقدير الزئبق الشثاني

Abs.	تركيز الكاشف (M)
0.552	1×10^{-5}
0.678	2×10^{-5}
0.582	3×10^{-5}
0.459	4×10^{-5}



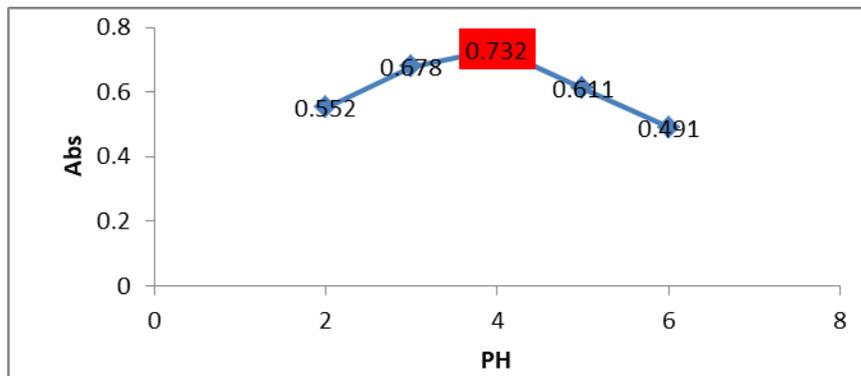
شكل (3-5) تأثير تركيز الكاشف في الطريقة الطيفية لتقدير الزئبق الثاني

3-1-3-5 / تأثير الأس الهيدروجيني (pH) : pH effect

عند دراسة هذه الحالة تم استخدام محاليل مختلفة من الأس الهيدروجيني (2-6) ووجد أن أفضل pH كان (4) لأنه أعطى أعلى امتصاص ، ووجد أيضًا أنه موجود بشدة عالية . كما موضح في الجدول (2-5) والشكل (4-5) .

جدول (2-5) تأثير الاس الهيدروجيني على تقدير الزئبق الثاني طيفيا باستخدام كاشف BMAZ

Abs.	pH
0.552	2
0.678	3
0.732	4
0.611	5
0.491	6



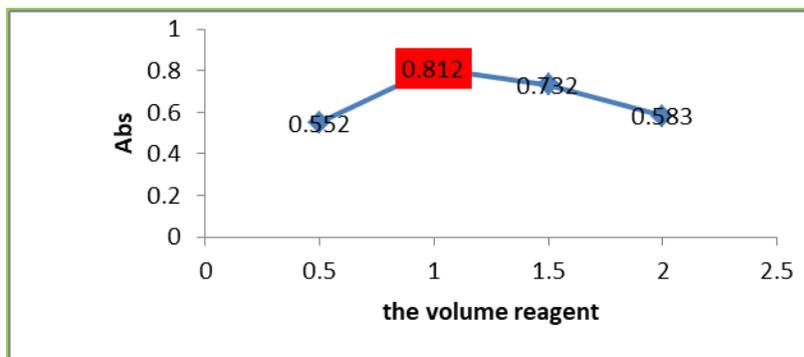
شكل (4-5) تأثير الاس الهيدروجيني على تقدير الزئبق الثنائي طيفيا باستخدام كاشف BMAZ

4-1-3-5 / تأثير حجم الكاشف : Reagent volume effect

عند دراسة حجم الكاشف ، تم أخذ أحجامًا مختلفة من الكاشف (0.5 ، 1 ، 1.5 ، 2 مل) ، حيث يظهر أفضل حجم من الكاشف (1 مل) لأنه أعطى أعلى امتصاص لأن الكمية الأقل من الكاشف لا تكفي للتفاعل مع كمية الفلز ويظهر القليل من الامتصاص. أيضًا ، عندما يتم تجاوز هذا الحجم ، يبدأ الامتصاص في الانخفاض . ويوضح الجدول (3-5) والشكل (5-5) هذا التأثير .

جدول (3-5) دراسة تأثير حجم الكاشف على الطريقة الطيفية في تقدير الزئبق الثنائي باستخدام كاشف BMAZ

Abs.	حجم الكاشف (ml)
0.552	0.5
0.812	1
0.732	1.5
0.583	2



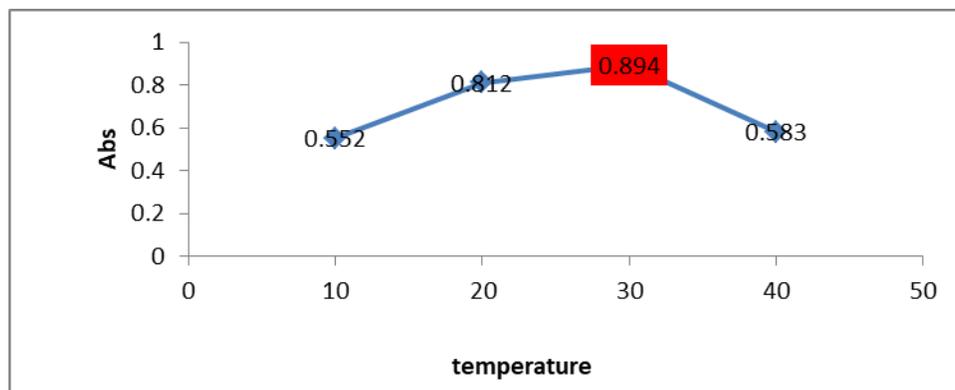
شكل (5-5) دراسة تأثير حجم الكاشف على الطريقة الطيفية في تقدير الزئبق الثنائي باستخدام كاشف BMAZ

5-1-3-5 / تأثير درجة الحرارة : temperature effect

عند دراسة درجة الحرارة أجريت الدراسة في حمام مائي حيث بدأنا الدراسة عند درجة حرارة الماء وقت التجربة (10 درجة مئوية) ثم قمنا بتسخين الحمام بدرجات متفاوتة وأفضل درجة حرارة. وجدت عند (30 درجة مئوية). وكما موضح في الجدول (4-5) والشكل (6-5)

جدول (4-5) تأثير درجة الحرارة على الطريقة الطيفية في تقدير الزئبق الثنائي باستخدام كاشف BMAZ

Abs.	درجة الحرارة (°C)
0.552	10
0.812	20
0.894	30
0.583	40



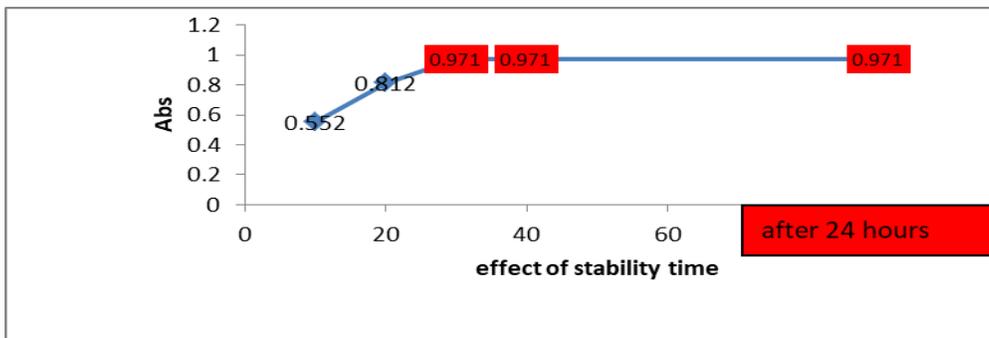
شكل (6-5) تأثير درجة الحرارة على الطريقة الطيفية في تقدير الزئبق الثنائي باستخدام كاشف BMAZ

6-1-3-5 / تأثير زمن الاستقرار : The effect of stability time

أجريت الدراسة حيث تم تثبيت الظروف السابقة وقياس الامتصاصية في أوقات مختلفة (بداية التحضير ، بعد 10 دقائق ، بعد 20 دقيقة ، بعد 30 دقيقة ، بعد 40 دقيقة ، بعد 24 ساعة ، بعد 3 أيام) ، حيث وجد أن أعلى امتصاص كان عند (30 دقيقة) وكان الامتصاص ثابتاً بعد هذا الوقت وكما موضح في الجدول (5-5) والشكل (7-5)

جدول (5-5) تأثير زمن الاستقرار على الطريقة الطيفية في تقدير الزئبق الثنائي باستخدام كاشف BMAZ

Abs.	زمن الاستقرار
0.552	10
0.812	20
0.971	30
0.971	40
0.971	24 ساعة

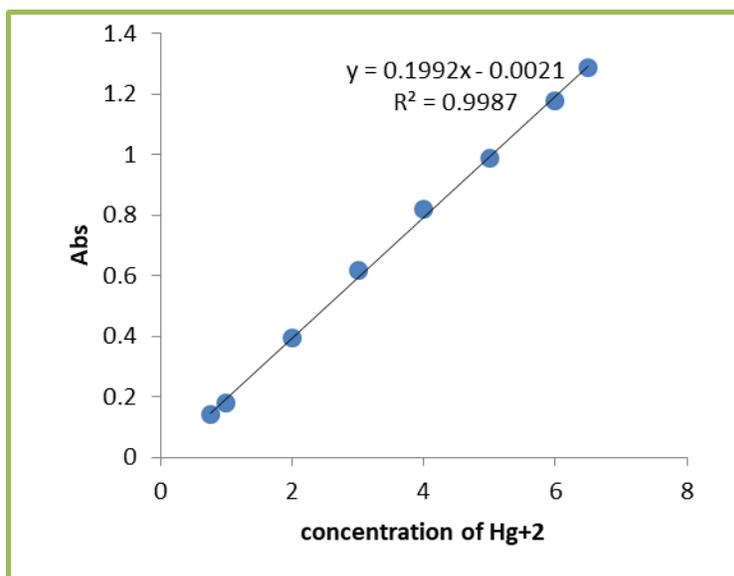


شكل (5-7) تأثير زمن الاستقرار على الطريقة الطيفية في تقدير الزئبق الثنائي باستخدام كاشف BMAZ

calibration curve

7-1-3-5 / منحنى المعايرة :

بعد تحديد الظروف الفضلى للطريقة ، تم عمل منحنى معايرة لتحديد أيونات الزئبق بعد أخذ مجموعة من التراكيز (0.75-6.5 mg. L⁻¹) ، وكانت النتائج كما موضحة في الشكل (5-8)



شكل (5-8) منحنى المعايرة للطريقة الطيفية في تقدير الزئبق الثنائي باستخدام كاشف BMAZ

جدول (6-5) قيم بعض المتغيرات التحليلية لمنحني المعايرة لقياس Hg^{+2} بأستخدام الكاشف

parameter	value
molar absorptivity ϵ	$1.36 * 10^5 L. mol^{-1}. cm^{-1}$
Sandell's sensitivity	$5.02 * 10^{-3} \mu g. cm^{-2}$
LOD	0.0427 mg. L ⁻¹
LOQ	0.1424 mg. L ⁻¹
the mercury ions concentration range	0.75 – 6.5 mg. L ⁻¹

8-1-3-5 / الدقة والضبط : Accuracy and precision

تمت دراسة الدقة والضبط للطريقة بأخذ ثلاثة تراكيز مختلفة من المحلول وقياس الامتصاصية عند كل تركيز ثلاث مرات كما هو موضح في الجدول (7-5) والجدول (8-5)

جدول (7-5) قياس الدقة والضبط كل تركيز بمعدل ثلاث قراءات

Average (ppm)	تركيز الفلز الموجود (ppm)	Abs.	تركيز الفلز (ppm)	ت
5.641	5.643	1.122	5.5	1
	5.633	1.120		
	5.648	1.123		
3.637	3.645	0.724	3.5	2
	3.635	0.722		
	3.630	0.721		
1.537	1.522	0.301	1.5	3
	1.562	0.309		
	1.527	0.302		

جدول (5-8) الدقة والضبط للطريقة

NO.	Conc. Of Hg in ppm (µg/ml)		E%	Rec%	R.S.D%
	Taken	The average Found			
1	5.5	5.641	2.57	102.57	0.14
2	3.5	3.637	3.91	103.91	0.21
3	1.5	1.537	2.44	102.44	1.42

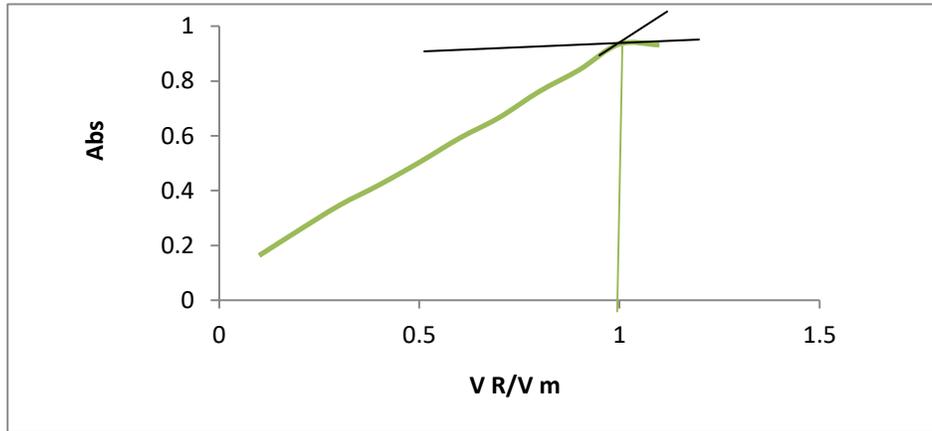
2-3-5 / تقدير نسبة الليكاند الى الفلز في المعقد (M:L) : Determination of the ratio of ligand to metal in the complex

يتكون المعقد من جزئين ، الاول هو فلز الزئبق (Hg) ، والثاني هو الليكاند وهو كاشف (BMAZ) المعقدات العضوية الفلزية تظهر امتصاص في منطقة الاشعة فوق البنفسجية - المرئية (uv-vis) وتستعمل هذه التقنية لتقدير تركيب المعقد بأحدى الطريقتين :

molar ratio method

1 / طريقة النسب المولية :

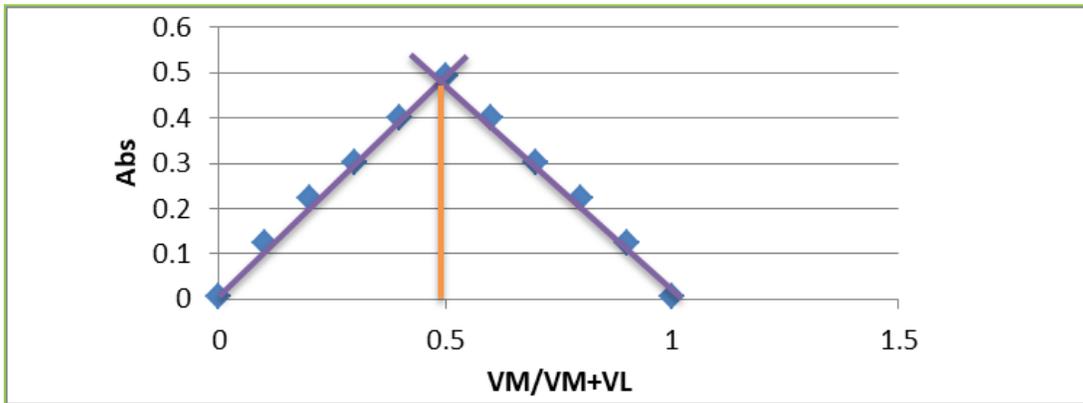
تم تحضير عدة محاليل تحتوي حجما ثابتا من الفلز (1 ml) مع حجم متغير من الليكاند (الكاشف) ، احدهما ثابت والثاني متغير وتم قياس الامتصاصية لهذه المحاليل عند (λ_{max}) وتم رسم الامتصاصية مقابل نسبة (M:L) ، وظهر لنا منحن مائل يدل على وجود كميات متكافئة لكل من الفلز (Hg) والليكاند (الكاشف BMAZ) ، وهذه تعتبر اشارة على تكوين المعقد ونسبة الفلز الى الليكاند (1:1) ، وتزداد قيم الامتصاصية بزيادة الليكاند الى ان تثبت القراءة للامتصاصية ويصبح الخط افقيا مما يدل على ان زيادة الليكاند المضاف (الكاشف المضاف) لا تعطي اي زيادة من المعقد لان تركيز الفلز قد استهلك ، وتحسب قيمة النسبة المولية (M:L) كما في الشكل (5-9)



شكل (9-5) طريقة النسب المولية لتقدير نسبة الليكاند الى الفلز

2 / طريقة التغيرات المستمرة (Job's method) : Continuous variation method

تم تحضير سلسلة من المحاليل تحتوي حجوماً متغيرة للمكونين ، الفلز (Hg) والليكاند (الكاشف BMZ) بشرط ان يكون مجموع الحجم ثابتاً ومن خلال النتائج في الشكل (5-8) يكون الحجم الكلي للمحلول = 1 ml ، وتقاس الامتصاصية لهذه المحاليل وترسم العلاقة ما بين الامتصاصية ونسبة المكونات ($V_m / V_m + V_l$) حيث (V_m) تمثل حجم الفلز و (V_l) تمثل حجم الليكاند (الكاشف BMZ) ، حيث يعطي المنحني الناتج قيمة عظمى لذلك المعقد ثم تبدأ بالنقصان بعد تجاوز القيمة العظمى وكما موضح في الشكل (5-10) فإن نسبة الليكاند الى الفلز هي (1:1) :



شكل (5-10) طريقة التغيرات المستمرة في تقدير نسبة الليكاند الى الفلز

3-3-5 / دراسة سلسلة من الايونات الموجبة والسالبة : Study of a series of positive

and negative ions

تمت مفاعلة الكاشف مع عدد من الأيونات الموجبة ، مثل (Fe^{+2} ، Fe^{+3} ، Sn^{+2} ، Sn^{+4} ، Cd^{+2} ، Ni^{+2} ، Pb^{+2} ، Zn^{+2} ، Cr^{+2} ، Cr^{+3} ، Co^{+2} ، Co^{+3} ، Bi^{+3} ، Cu^{+1} ، Cu^{+2} ، Hg^{+1} ، Hg^{+2}) ، وجد أن الكاشف يتفاعل مع (Pb^{2+} ، Zn^{2+} ، Cu^{2+} ، Hg^{2+}) فقط . اما الايونات السالبة وجد انها لا تتفاعل مع الكاشف . ووجد ان الكاشف يتفاعل مع الايونات الموجبة المذكورة في ظروف مختلفة

4-3-5 / دراسة تأثير المتداخلات : Studying the effect of the interference

تمت دراسة تأثير التفاعل بين الأيونات التي تتفاعل مع الكاشف ووجد أنه لا يوجد تأثير لأن كل أيون يتفاعل تحت ظروف مع الآخر كما هو مبين في الجدول (9-5)

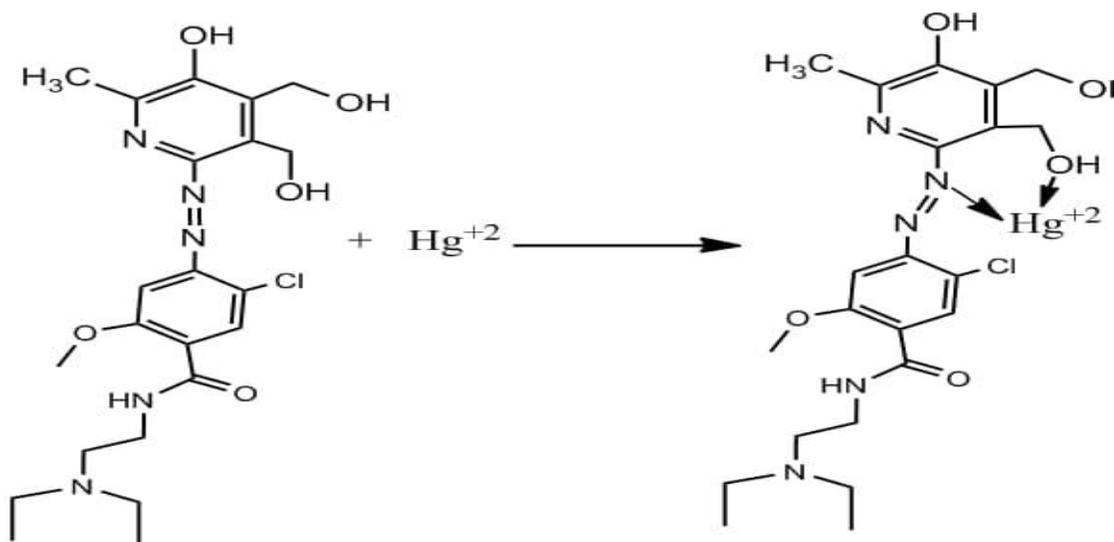
جدول (9-5) مقارنة بين الايونات التي تتفاعل مع كاشف BMAS

ion	pH	solvent	λ_{max} nm
Zn^{2+}	6	ethanol	556
Pb^{2+}	8	acetonitrile	448
Hg^{2+}	4	water	511
Cu^{2+}	9	water	590

reaction mechanism

5-3-5 / ميكانيكية التفاعل :

بعد دراسة جميع الظروف للطريقة ومنحني المعايرة ، ونسبة الفلز الى الليكاند ، تم اقتراح ميكانيكية للتفاعل بين كاشف BMAZ و فلز الزئبق الثنائي وكانت كما في الشكل (5-11) :



شكل (5-11) الشكل المقترح للمعقد الناتج مع الزئبق

Stability constant of complex

6-3-5 / ثابت الاستقرارية للمعقد :

تم حساب ثابت الاستقرارية (K) للمعقد المتكون من تفاعل كاشف BMAZ مع ايون الزنك الثنائي عند $pH=4$ ، حسب المعادلة الاتية :



$$ac \quad ac \quad (1-a)c$$

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$K = \frac{(1-a)c}{(ac)(ac)}$$

$$K = \frac{(1-a)}{ac}$$

$$a = \frac{A_s - A_m}{A_m}$$

حيث :

$$(M^{+2}) = \text{الايون الفلزي (Hg}^{+2}\text{)}$$

$$(L) = \text{الليكاند}$$

α = درجة التفكك ، (A_m) = امتصاص المعقد عند اعظم قيمة ، (A_s) = امتصاص المعقد عند نقطة التكافؤ .

جدول (10-5) ثابت الاستقرار للمعقد بين الكاشف BMAZ والزنبق الثنائي

الايون المستخدم	قيمة A_s	قيمة A_m	درجة التفكك α	ثابت الاستقرار K
Hg^{+2}	0.13	0.98	-0.867	$57 \cdot 10^5$

7-3-5 / تطبيقات الزئبق في الطريقة الطيفية : Applications of mercury in the

spectroscopic method

تم تطبيق الأسلوب التحليلي المستخدم في البحث عن طريق معالجة احمر الشفاه الذي يحتوي على (1 mg.L^{-1}) من الزئبق باتباع الطريقة التالية:

تم اذابة احمر الشفاه بالماء الملكي واكمل الحجم بالماء لاحظنا ان جميع المكونات الاخرى لا تذوب ويظهر محلول ملون وجد انه يحتوي على ايونات الزئبق لان بقية المكونات لم تذوب ولا تتفاعل مع الكاشف قمنا بترشيح المحلول وتم تطبيق الطريقة لحساب كمية الزئبق في العينات وكما في الجدول ادناه :

جدول (11-5) التطبيقات للطريقة الطيفية باستخدام نماذج مختلفة من احمر الشفاه

رقم احمر الشفاه	الكمية المأخوذه ب μg	الكمية المأخوذه ب ppm	الكمية الموجودة ب μg	E%	Rec.%
احمر شفاه 1	1	1	0.98	-1.291	98.73
احمر شفاه 2	1	1	0.99	-1.139	98.81

8-3-5 / اختبار t واختبار f : t – test and f – test

جدول (12-5) اختبار t و اختبار f

Comparation the standard method with the proposed method					
t test and F test					
X of proposed method	x mean	(x-x mean)	(x-x mean)^2	sum (x-x mean)^2	
5.641	5.641	0.000	7.89E-31	8.00E-06	
5.643		0.002	4.00E-06		
5.639		-0.002	4.00E-06		
X of standard method	x mean	(x-x mean)	(x-x mean)^2	sum (x-x mean)^2	
5.636	5.638	-0.002	4.00E-06	6.00E-06	
5.639		0.001	1.00E-06		
5.639		0.001	1.00E-06		
		S1-2	0.002		
		t	1.96		
		S1	0.00	F 1.33	
		S2	0.00		
		S1^2	4.00E-06		
		S2^2	3.00E-06		

الفصل السادس

تقدير الزئبق بطريقة الاستخلاص بواسطة

نقطة الغيمة

General introduction

1-6 / مقدمة عامة :

بعد ان تم تحضير الكاشف ودراسة خواصه ومكوناته كما ذكر سابقا ،وجد ان بعض العينات يتواجد فيها الزئبق اقل من حدود الكشف للطريقة المقترحة السابقة لذا تم التغلب على تلك المشكلة من خلال تطبيق طريقة نقطة الغيمة لزيادة تركيز المادة داخل العينة او رياضيا للنزول بحدود الكشف للطريقة .

Method and Preparation of solutions : 1-1-6 / طريقة العمل وتحضير المحاليل

- 1- بعد تحضير الكاشف وتنقيه وحفظه تم استخدامه في تقدير ايون الزئبق الثنائي
- 2- تم اخذ (0.013 غرام) من الكاشف مذاب في (50 مل) في إيثانول وقياس الامتصاصية للكاشف .
- 3- ثم تفاعل الكاشف مع أيون الزئبق الثنائي المحضر من ملح نترات الزئبق ($HgNO_3$) (0.192 غرام) من الملح في (10 مل) من الماء المقطر واستكمال الحجم إلى (100 مل)
- 4- تم اضافة Triton X-114 الى محلول الزئبق المحضر وادخاله الى جهاز الطرد المركزي لمدة 10 دقائق لفصل المحلول
- 5- تم التخلص من الجزء الذائب من المحلول واخذ الجزء المتجمع واطافة الايثانول له وقياس الامتصاصية .
- 6- تم إجراء تجارب مختلفة لدراسة الظروف المثلى للتفاعل عند ($\lambda_{max} = 511 \text{ nm}$). وكما يلي :

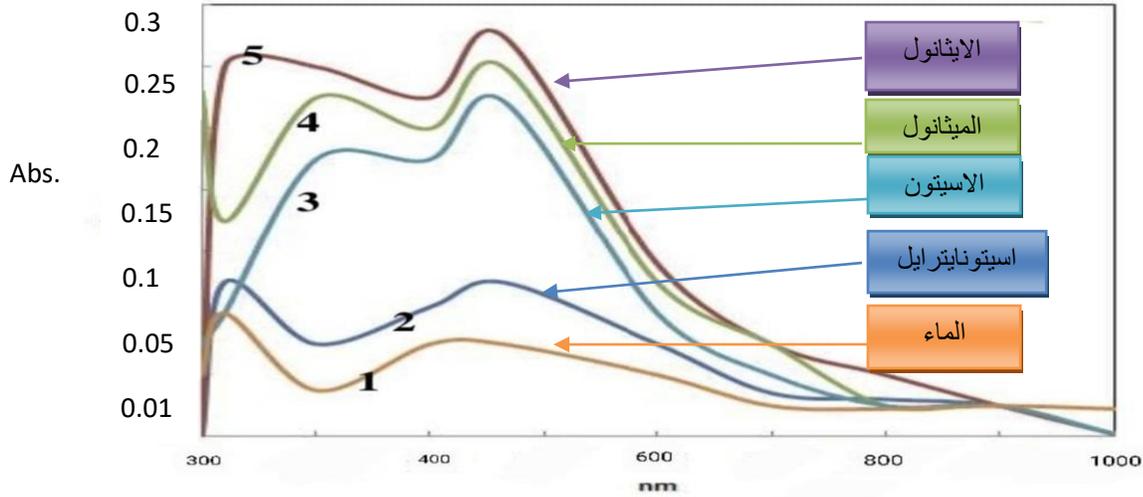
Results and : 2-6 / النتائج والمناقشه لطريقة اعادة التركيز بواسطة cloudpoint

discussion of refocusing method by cloudpoint

Study of the effect of solvent : 1-2-6 / دراسة تأثير المذيب بعد الطرد المركزي :

after centrifugation

تم دراسة تأثير المذيب بعد المزج واستعملت عدة مذيبات قطبيه وعضوية لكي يتم معرفة المذيب الجيد الذي له القدرة على اذابة الكاشف الذي يعطي افضل طيف في منطقة (uv-vis) من الطيف فلوخط ان افضل المذيبات هي المذيبات العضوية وكانت افضل امتصاصية عند استخدام مذيب الايثانول والميثانول ، وتم اختيار الايثانول لاعطانه قمة امتصاص افضل من الميثانول وايضا لان الايثانول يعتبر اكثر امانا لان الميثانول سام وكما مبين في الشكل (1-6) :



شكل (1-6) تأثير المذيب بعد الفصل

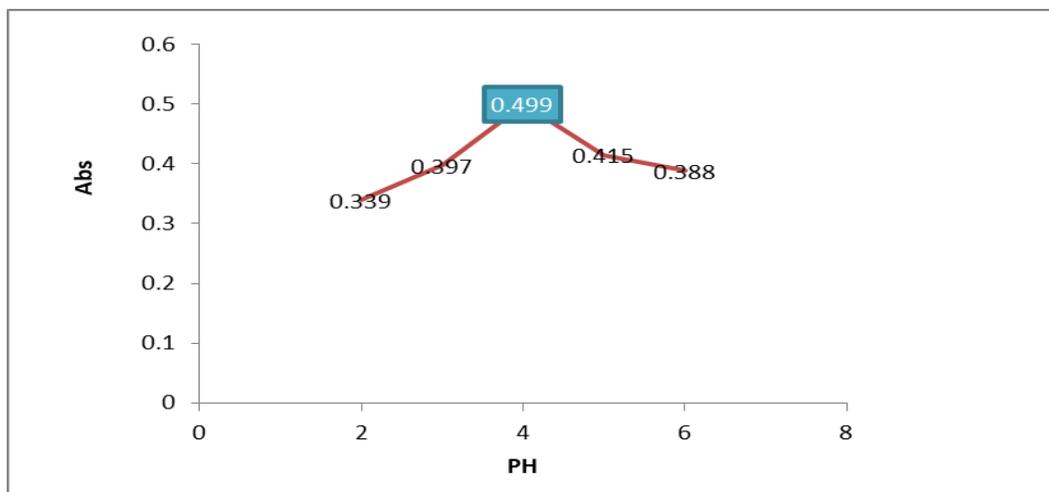
pH effect

2-2-6 / تأثير الـ pH الهيدروجيني

لدراسة هذا الظرف تم اخذ قيم مختلفة من الـ pH الهيدروجيني (2-6) ، فلوحظ ان هنالك تصاعدا في قيم الامتصاص عند الانتقال من pH=2 ولحين الوصول الى pH = 4 ، حيث كانت اعلى امتصاصية . ثم بدأت الامتصاصية بالنزول بعد pH =4 وهذا يدل على ان الـ pH الهيدروجيني يجب ان يكون حامضيا وعند pH=4 واي قيمة لـ pH الهيدروجيني اعلى او اقل تسبب تفككا للمحلول وبالتالي نقصان بالامتصاصية كما موضح بالجدول (1-6) والشكل (2-6) .

جدول (1-6) تأثير pH في طريقة نقطة الغيمة

Abs.	pH
0.339	2
0.397	3
0.499	4
0.415	5
0.388	6



شكل (2-6) تأثير pH في طريقة نقطة الغيمة

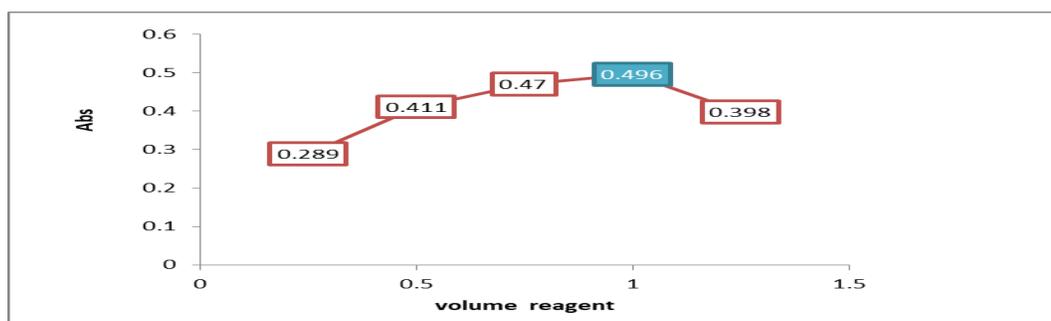
Reagent volume effect

3-2-6 / تأثير حجم الكاشف :

تم دراسة حجم الكاشف المضاف بعد عملية الفصل بأخذ حجوم مختلفة من الكاشف المحضر (0.25 – 1.25 ml) وتبين ان أفضل حجم مستخدم هو (1 ml) حيث اعطى اعلى امتصاصية وان اقل من هذا الحجم لا يكتمل التفاعل ، واعلى من هذا الحجم يتبقى جزء من الكاشف غير متفاعل بعد استنفاد كمية الفلز كما موضح في الجدول (2-6) والشكل (3-6)

جدول (2-6) تأثير حجم الكاشف في طريقة نقطة الغيمة

Abs.	حجم الكاشف (ml)
0.289	0.25
0.443	0.5
0.470	0.75
0.496	1
0.398	1.25



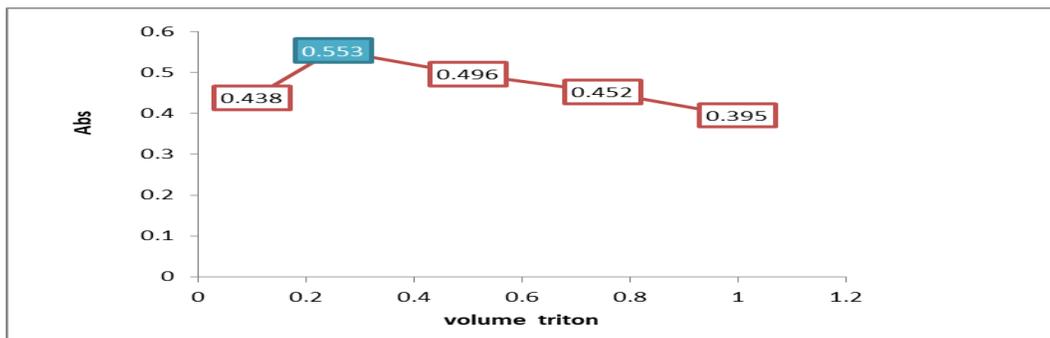
شكل (3-6) تأثير حجم الكاشف في طريقة نقطة الغيمة

4-2-6 / تأثير حجم Triton X-114 : Triton X-114 volume Effect

تمت دراسة الحجم الأمثل لـ Triton x114 (5 % v/v) عن طريق إضافة حجم مختلف منه إلى سلسلة دورق حجمي سعة (10 مل) الذي يحتوي على الناتج المحضر . وتم اضافة سلسلة من الحجم (0.1 – 1 ml) وكان افضل حجم مستخدم هو (0.25 ml) لانه اعطى اعلى امتصاصية وكما موضح في الجدول (3-6) والشكل (4-6) :

جدول (3-6) تأثير حجم Triton X-114

Abs.	حجم triton
0.438	0.1
0.553	0.25
0.496	0.5
0.452	0.75
0.395	1



شكل (4-6) تأثير حجم Triton X-114

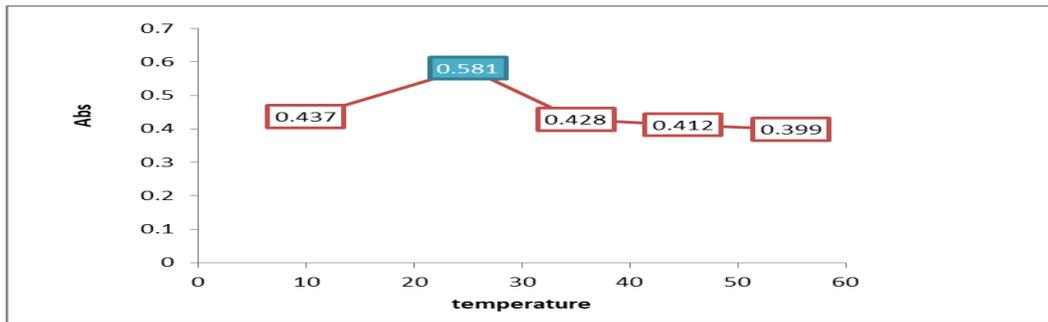
temperature effect

5- 2-6 / تأثير درجة الحرارة :

تعتبر درجة الحرارة ذات تأثير مهم على الاستخلاص بواسطة نقطة الغيمة (CPE) وذلك لانها تعطينا ضمان لفصل الاطوار واكتمال عملية الاستخلاص وزيادة الكفاءة . ولغرض دراسة تأثير اعتماد كفاءة الفصل على درجة الحرارة تم اجراء الفصل بعدة درجات حرارية (10 -55 °C) في حمام مائي وبزمن (5 min) وكانت النتائج حسب ما موضح في الجدول (4-6) والشكل (5-6)

جدول (4-6) تأثير درجة الحرارة في طريقة نقطة الغيمة

Abs.	درجة الحرارة
0.437	10
0.581	25
0.428	35
0.412	45
0.399	55



شكل (5-6) تأثير درجة الحرارة في طريقة نقطة الغيمة

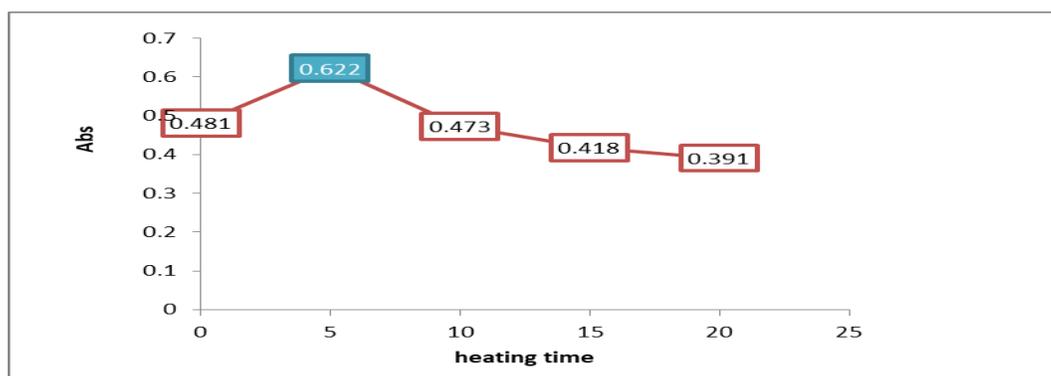
Heating time effect

6-2-6 / تأثير زمن التسخين :

تمت دراسة تأثير الوقت لتسخين المحلول الملون في أنبوب الفصل لوصول الطريقة إلى كفاءة أعلى لاستخلاص الناتج باستخدام ازمان مختلفة (0 – 20 min) لتسخين المحلول ، لوحظ ان افضل زمن للتسخين هو (5 min) لانه اعطى اعلى امتصاصية وكما موضح في الجدول (5-6) والشكل (6-6) :

جدول (5-6) تأثير زمن التسخين في طريقة نقطة الغيمة

Abs.	زمن التسخين (min)
0.481	2
0.622	5
0.473	10
0.418	15
0.391	20



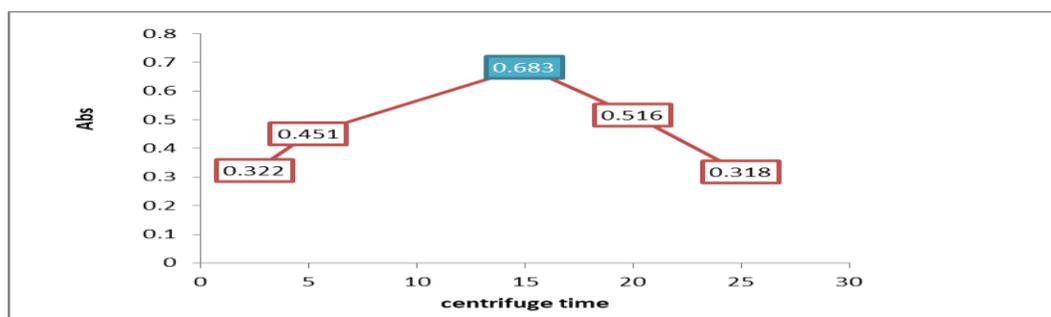
شكل (6-6) تأثير زمن التسخين في طريقة نقطة الغيمة

7-2-6 / تأثير زمن الطرد المركزي : Effect of centrifugal time

تمت دراسة تأثير زمن الطرد المركزي لاستخراج الناتج باستخدام 0.25 مل من Triton x114 والتسخين عند 25 درجة مئوية لمدة 5 دقيقة ، أجريت هذه الدراسة باستخدام أوقات مختلفة لأجهزة الطرد المركزي عند 4000 دورة في الدقيقة من أجهزة الطرد المركزي (2.5 – 25 min) وكان افضل زمن هو (15 min) لانه اعطى اعلى امتصاصية وكما موضح في الجدول (6-6) والشكل (7-6) :

جدول (6-6) تأثير زمن الطرد المركزي في طريقة نقطة الغيمة

Abs.	زمن الطرد المركزي (min)
0.322	2.5
0.451	5
0.683	15
0.516	20
0.318	25



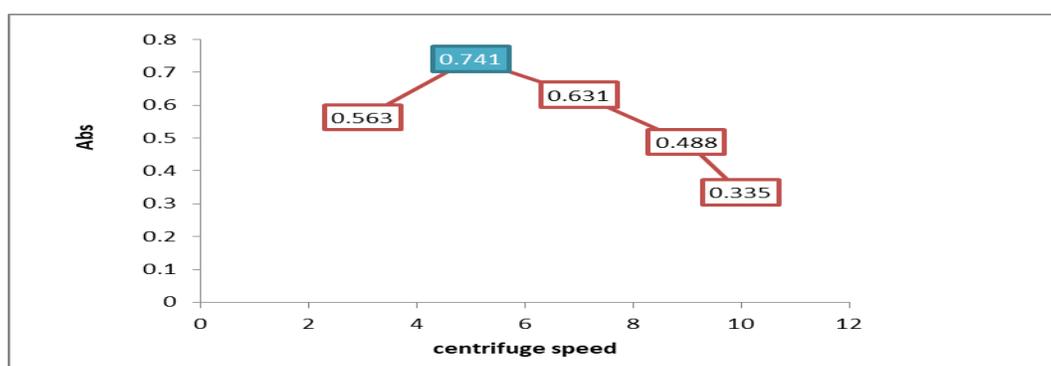
شكل (7-6) تأثير زمن الطرد المركزي في طريقة نقطة الغيمة

8-2-6 / تأثير سرعة الطرد المركزي : Effect of centrifugal speed

تمت دراسة تأثير سرعة الطرد المركزي لاستخراج افضل ناتج عندما تم تثبيت درجة الحرارة (25 درجة مئوية) ولزمن تسخين (5 min) وزمن الطرد المركزي (15 min) وبأستخدام سرع مختلفة (3 – 6 الاف دورة بالدقيقة) وكانت افضل سرعة (5 الاف دورة بالدقيقة) لانها اعطت افضل امتصاصية كما موضح في الجدول (7-6) والشكل (8-6) :

جدول (7-6) تأثير سرعة الطرد المركزي في طريقة نقطة الغيمة

Abs.	السرعة (دورة / دقيقة)
0.563	3
0.741	5
0.631	7
0.488	9
0.335	10



شكل (8-6) تأثير سرعة الطرد المركزي في طريقة نقطة الغيمة

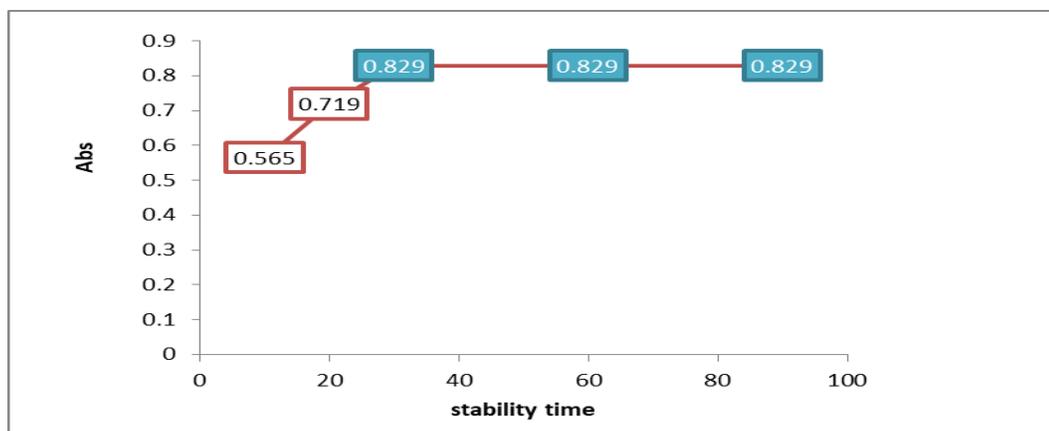
The effect of stabilization time

9-2-6 / تأثير زمن الاستقرارية :

تمت دراسة تأثير زمن الاستقرارية لاستخراج افضل ناتج عندما تم تثبيت درجة الحرارة (25 درجة مئوية) ولزمن تسخين (5 min) وزمن الطرد المركزي (15 min) وبأستخدام سرع مختلفة (3 – 10 الاف دورة بالدقيقة) وسرعة الطرد المركزي (5 الاف دورة بالدقيقة) حيث اخذنا عدة ازمنة (10min – 24 hr) وكان افضل زمن للاستقرارية هو (30 دقيقة) لانها اعطت افضل امتصاصية واستقرت القراءة بعد ذلك حتى بعد قياس الاستقرارية بعد 24 ساعه ، وكما موضح في الجدول (8-6) والشكل (9-6) :

جدول (8-6) تأثير زمن الاستقرارية في طريقة نقطة الغيمة

Abs.	زمن الاستقرارية (min)
0.565	10
0.719	20
0.829	30
0.829	60
0.829	24 ساعة



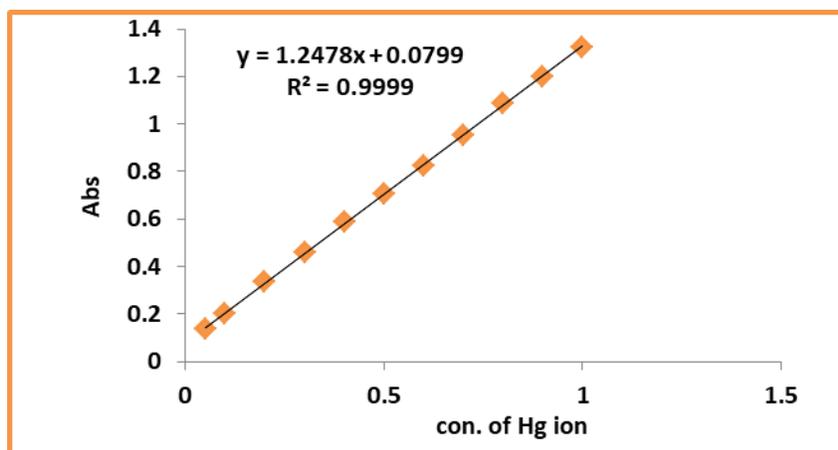
شكل (9-6) تأثير زمن الاستقرارية في طريقة نقطة الغيمة

calibration curve

10-2-6 / منحنى المعايرة :

بعد دراسة جميع الظروف المثلى تم دراسة منحنى المعايرة لطريقة نقطة الغيمة في تقدير الزئبق

الثنائي بواسطة كاشف BMAS وكانت النتائج كما في الشكل (10-6)



شكل (10-6) منحنى المعايرة لطريقة نقطة الغيمة في تقدير الزئبق الثنائي

جدول (9-6) عينات محتوى مركب الزئبق وفقاً لمنحنى المعايرة لطريقة نقطة الغيمة

parameter	value
molar absorptivity ϵ	$8.52 * 10^5 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
Sandell's sensitivity	$8.01 * 10^{-4} \mu\text{g. cm}^{-2}$
LOD	$0.0068 \text{ mg. L}^{-1}$
LOQ	$0.0227 \text{ mg. L}^{-1}$
the mercury ions concentration range	$0.05 - 1 \text{ mg. L}^{-1}$

Accuracy and precision

11-2-6 / الدقة والضبط :

تمت دراسة الدقة والضبط للطريقة بأخذ ثلاثة تراكيز مختلفة من المحلول وقياس الامتصاصية عند كل تركيز ثلاث مرات كما هو موضح في الجدول (10-6) والجدول (11-6)

جدول (10-6) قياس الدقة والضبط كل تركيز بمعدل ثلاث قراءات

Average (ppm)	تركيز الفلز الموجود (ppm)	Abs.	تركيز الفلز (ppm)	ت
0.875	0.875	1.012	0.850	1
	0.873	1.010		
	0.876	1.013		
0.563	0.564	0.624	0.550	2
	0.563	0.622		
	0.562	0.621		
0.153	0.153	0.111	0.150	3
	0.151	0.109		
	0.154	0.112		

جدول (11-6) الدقة والضبط للطريقة

NO.	Conc. Of Hg in ppm (µg/ml)		E%	Rec%	R.S.D%
	Taken	The average Found			
1	0.850	0.875	2.92	102.92	0.14
2	0.550	0.563	2.32	102.32	0.22
3	0.150	0.153	1.81	101.81	0.80

Applications

3-6 / التطبيقات :

تم تطبيق الطريقة على بعض المحاليل المائية المأخوذة من شط الحلة ومن اماكن مختلفة . ان كمية الزئبق الموجودة في الماء هي اقل من حدود الكشف للطريقة السابقة لذا تم اختزال الحجم لمئة مل من الحجم الى مل واحد عن طريق التسخين ثم طبقت الطريقة لحساب نسبة الزئبق وكانت النتائج كما في الجدول (12-6) :

جدول (12-6) تطبيق طريقة نقطة الغيمة لتقدير الزئبق الثاني لنماذج ماء مأخوذة من شط الحلة

رقم النموذج	الكمية المأخوذة ب mg	الكمية المأخوذة ب ppm	الكمية الموجودة ب mg	R.S.D	E%	Rec.%
النموذج 1	0.001	0.001	0.00098	0.13	2.12	102.12
النموذج 2	0.001	0.001	0.00099	0.20	2.03	102.03
النموذج 3	0.001	0.001	0.001	0.78	1.79	101.79

- 1- الطرق المستخدمة كانت مختلفة في تقدير الايونات
- 2- تم استخدام كاشف جديد (BMAZ) في تقدير ايونات الخارصين الثنائي والزنبق الثنائي
- 3- من خلال العمل تبين يمكن استخدام الكاشف المحضر في التقدير الطيفي لعدد من الايونات الفلزية
- 4- تم دراسة الظروف المثلى للطرق الطيفية وكانت النتائج جيدة
- 5- في الطريقة الكهربائية تم تصميم قطب جديد بأستخدام الكاشف المحضر والمادة الملدنة (Dopp) .
- 6- تم استخدام القطب المصنع في تقدير الخارصين كهربائيا
- 7- تأثير الاس الهيدروجيني في الطرق الطيفية يتراوح بين (4- 7) و كذلك في الطرق الكهربائية .
- 8- زمن الاستجابة في الطريقه الكهربائية كان قليلا في التراكيز العالية وكبيرا في التراكيز الواطنه .
- 9- تم دراسة تأثير المتداخلات في الطرق الطيفية والكهربائية وتبين ان تأثير المتداخلات قليل مقارنة بالطرق السابقة .
- 10- تم دراسة شحنة المعقد بواسطة عملية التبادل الايوني وكانت شحنة المعقد موجبة
- 11- تم دراسة نسبة الليكاند الى الفلز وكانت (1 : 1)
- 12- تم قياس الكميات الضئيلة من الزنبق بواسطة الاستخلاص بنقطة الغيمة
- 13- الاطروحه قدمت طرقا مختلفة في تقدير الايونات الموجبة وكانت النتائج جيدة بأستخدام كاشف جديد (BMAZ) .

- 1- استخدام الطرق المطبقة على ايونات جديدة .
- 2- تطبيقها في مجالات صناعية و طبية مختلفة
- 3- استخدام الطريقة الطيفية في تقدير الخارصين على تطبيقات طبية وبيئية جديدة
- 4- استخدام القطب الانتقائي المحضر في تطبيقات مختلفة للخارصين وعلى ايونات اخرى
- 5- استخدام طريقة الاستخلاص بواسطة نقطة الغيمة في تقدير الزئبق في تطبيقات اخرى مختلفة
- 6- التوسع في دراسة خواص وتفاعلات الكاشف الجديد المحضر (BMAZ) .

- 1- Said Benkhaya , Souad M'rabet ,and Ahmed El Harfi , *Heliyon* 6 (2020) e03271.
- 2- R. Zhao, C. Tan, Y. Xie, C. Gao, H. Liu, Y. Jiang, *One step synthesis of azo compounds from nitroaromatics and anilines*, *Tetrahedron Lett.* 52 (2011) 3805–3809.
- 3- L. Al-Rubaie, R.J. Mhessn, *Synthesis and characterization of azo dye para red and new derivatives*, *J. Chem.* 9 (2012) 465–470.
- 4- A. Karunya, C.V. Nachiyar, P. Ananth, S. Sunkar, S.A. Jabasingh, *Development of microbial consortium CN-1 for the degradation of Mordant Black 17*, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 832–840.
- 5- K. Xie, A. Gao, C. Li, M. Li, *Highly water-soluble and pH-sensitive colorimetric sensors based on a D- π -A heterocyclic azo chromosphere*, *Sens. Actuators B Chem.* 204 (2014) 167–174.
- 6- S. Akhtar, A.A. Khan, Q. Husain, *Potential of immobilized bitter melon (Momordica charantia) peroxidases in the decolorization and removal of textile dyes from polluted wastewater and dyeing effluent*, *Chemosphere* 60 (2005) 291–301
- 7- Suaad M.H. Al-Majidi, Mohammed G.A Al-Khuzai, *Iraqi Journal of Science*, 2019, Vol. 60, No.11, pp: 2341-2352
- 8- Khan, P.M.A. and M. Farooqui 2011. *Analytical applications of plant extract as natural ph indicator: A review*. *J. Adv. Sci. Res.* 2(4): 20-27.
- 9- Otutu, J. 2013. *Synthesis and application of azo dyes derived from 2-amino-1, 3, 4-thiadiazole-2- thiol on polyester fibre*. *Int. j. recent res. appl. stud.* 15(2): 292-296.
- 10- Ma, Y., H.-X. Chen, F. Zhou, H. Li, H. Dong, Y.-Y. Li, Z.-J. Hu, Q.-F. Xu, and J.-M. Lu 2015. *Metal complex modified azo polymers for multilevel organic memories*. *Nanoscale.* 7(17): 7659-7664.
- 11- Malaz Albasha, *International Journal of Academic Scientific Research*, ISSN: 2272-6446 Volume 6, Issue 4 (November - December2018), PP 16- 24.

- 12- W Maynard . *Dye application, manufacture of dye intermediates and dyes. in book Riegel's Handbook of Industrial Chemistry, 3rd ed. Van Nostard Reinhold, NewYork,1983, 809-861.*
- 13- J Silva, TH Souza, R Camara, B Cabral, Matheus de FreitasFernandes M., *In Vitro Anticoagulant and Antioxidant Activities of JatrophaGossypifolia L. (Euphorbiaceae) Leaves Aiming TherapeuticalApplications,BMC Complementary and Alternative Medicine, 14(405), 2014, 1-13.*
- 14- YL Gazard, EM Kornienko, LN Maloshtan, MW Gazard, VP Khilys, *Modified Coumarins 12 Synthesis and Anticoagulant Activity of 3,4-Cyclo AnnelatedCoumarins D-glycopyrsnosides, Chem Nat Comp, 2005, 508-512.*
- 15- Nagham Mahmood Aljamali, *Biochemistry & Analytical Biochemistry , Biochem Anal Biochem 2015, 4:2.*
- 16- Iranpoor N, Firouzabadi H, Akhlaghinia B, Azadi R (2004) *Conversion of Alcohols, Thiols, Carboxylic Acids, Trimethylsilyl Ethers, and Carboxylates to Thiocyanates with Triphenylphosphine/Diethylazodicarboxylate/NH₄SCN Synthesis,1: 92-96.*
- 17- Gung BW, Taylor RT (2004) *Parallel Combinatorial Synthesis of Azo Dyes: A Combinatorial Experiment Suitable for Undergraduate Laboratories J Chem 81: 1630.*
- 18- M Koshti, P Sonar,ESonawane, et.al. *Synthesis of azo compounds containing thymolmoiety.Indian J. Chem, 2008, 329-340.*
- 19- Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J. and Bryce, D.L. 2014.*Spectrometric identification of organic compounds. John wiley & sons.*
- 20- R. Sabnis, D. Rangnekar, N. Sonawane, *2-Aminothiophenes by the Gewald reaction, J. Heterocycl. Chem. 36 (1999) 333–345.*
- 21- N.A. Noureldin, J.W. Bellegarde, *A novel method. The synthesis of ketones and azobenzenes using supported permanganate, Synthesis 1999 (1999) 939–942.*
- 22- H. Suzuki, H. Manabe, T. Kawaguchi, M. Inouye, *Reduction of aromatic nitro compounds and thioketones with sodium telluride under aprotic conditions, Bull. Chem. Soc. Jpn. 60 (1987) 771–772.*

- 23- R. Ullrich, T. Grewer, *Decomposition of aromatic diazonium compounds, Thermochim. Acta* 225 (1993) 201–211.
- 24- B. Derkowska-Zielinska, L. Skowronski, A. Bütseva, A. Grabowski, M. Naparty, V. Smokal, A. Kysil, O. Krupka, *Optical characterization of heterocyclic azo dyes containing polymers thin films, Applied Surface Science*, 2016.
- 25- Dheyaa yahaia aziz , *thesis , Babylon universty* 2017 (26-27).
- 26- Kumar, G.S. (1992). *Azo functional polymers. USA: Technomic Publishing Company*, p. 21.
- 27- Aljamali, N. M. (2015). *Review in Azo Compounds and its Biological Activity. Biochem Anal Biochem*, 4 (2), pp.1-4.
- 28- Clayden, J., Greevs, N., Warren, S. & Wothers, P. (2012). *Organic chemistry. 2nd ed. New York: Oxford University Press*, 4 (2), p 600.
- 29- M.N, Al-zakom , *the chemistry of transition element , Basrah universtiy , (1986) , p(286) .*
- 30- E. Barni , P. savarino , and R.lavorere , *dyes and pigments* , 1985 , 83 .
- 31- R.G.Anderson and nickless , *Talanta* , 1967 , 14 , 1221 .
- 32- Sneader W (2005) . *John wiley and sons . pp. 205 .*
- 33- Rao AS , Camilleri M (2010) , *Alimentary pharmacology and therapeutics . 31 (1) , 11-19 .*
- 34- Surawski RJ , Quinn DK (2011) . *Psychosomatics . 52(5) : 403 -409 .*
- 35- Matsui A. Matsuo H. Takanaga H. Sasaki S. Maeda M . (1998) . *The journal of pharmacology and experimental therapeutics . 287 (2) : 725 – 732 .*
- 36- Sanger GJ (2009) . *neurogastroenterology and motility . 21 (12) : 1235 – 1238 .*
- 37- Johanna S. Gary G. Michael K. (2006) . *American journal of ophthalmology , issue 1 , p (201 – 203) .*
- 38- Teraporn V. Supreeya W. Rung – aroon (1995) , *The american journal of obstetrics and gynecology . issue 3 , p (881-884) .*
- 39- Eva C. Janet B. (2011) , *The journal of gerontology. Issue 6 , p (327-339) .*
- 40- Gwenaelle D. Helga R. Celeste D. (2013) , *PNAS USA , issue 23 , p (9523 – 9528) .*

- 41- Sudha S. Alexa B. Jacob S. (2002), *The new england journal of medicine* , issue 7 , p (476 -483) .
- 42- Ford A. Almeida O. (2012) , *Journal of alzheimer's disease* , issue 1 , p (133-149) .
- 43- S. Jo , H. Shin , S. Jo (2014) , *Clinical and experimental dermatology* , issue 3 , p (260 – 270) .
- 44- D.A. Skoog and D.M. West , *Fundamentals of Analytical chemistry* , 4th edition . saunders college publishing , Japan , (1982). pp . 398 , 400 , 410 .
- 45- K.Othmer , *Encyclopedia of chemical technology* , 13 , 233 , (1981) .
- 46- M.Hiraoka , *Crown compounds , their characteristics and applications* , V. 12 , Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam (1982) . pp . 303 , 119 .
- 47- J. W. Ross , *Science* , 156 , 3780 (1969) .
- 48- Abbas Noor Alshirifi , *University of Babylon , National Journal of Chemistry* , (2005), Volume 18, p. (151-160) .
- 49- Hassan A. Mojdeh Z. and Soraia M. Islamic azad university , *Journal of chemistry* (2012) , 9 (4) , p (1941-1950) .
- 50- C. Carey , *plasticizer effects in the PVC membrane of the dibasic phosphate selective electrode , chemosensors* , 3 (2015) , p (284 – 294)
- 51- M. R. Abedi and H.A. Zamani , *chinese chemistry . lett.* 22 (2011) 977 .
- 52- Y.A. Zolotov , *Macrocyclic compounds in Analytical chemistry* , V. 143 , John wiley and sons . INC . New Uork (1997) . pp . 285 , 299 , 180 .
- 53- P. L. Baily , *Analysis with ion selective electrodes* , Heyden and Sons ltd. (1976) , pp. 36 , 48 .
- 54- J. Koryat , *ion –selective electrode* , cambridge university prss , London , (1975). pp. 2, 48.
- 55- A. Evans , *Analysis chemisrty by open learning* , John wilelly and sons . INC. , London (1987) . pp. 148 , 198 .
- 56- G. D. Christian , and G. Somer , *Talanta* , 49 , 91 (1999) .
- 57- Malinowska E. *Analyst* (1990) , 115 , 1085 .
- 58- R. L. Solsky , *Anal. Chem.* , 62 , 21 (1990) .

- 59- Z. Hu , T. Buehrer , M. Mueller , B. Rusterholz , M. Rouilly , and W. Simon , *Anal. Chem.* 61 , 574 (1989) .
- 60- Liu L. Wang L. Yin H. Li Y. and He X. , *anal. Lett.* , (2006) , 36 , 879 .
- 61- G. D. Christian , *Analytical chemistry* , 5th ed. , John wiley and sons , INC., New york (1994) , pp. 327 , 333.
- 62- W. Chan , Y. Wangleung , T. Lia , and R. Yuau , *Anal. Lett.*, 30 , 45 (1997) .
- 63- T. Katsu , *Anal. Chem.* , 65 , 176 (1993) .
- 64- S. S. Al-anni , *Iraq . J. Chem.* , 26, 3(2000) .
- 65- J. Wang , *Anal. Chem.* , 67, 487 (1995) .
- 66- H. A. Strobel , *Chemical Instrumentation* , *asystemic approach to instrumental analysis* , 2th edition , (1973) . p. 658.
- 67- E. Pungor , *Anal. Sci. Rev.* , 14 , 249 (1998) .
- 68- O. V. Gurtova , L. Ye , F. A. Chmilenko , *effect of plasticizer on the characteristics of molecularly imprinted polymer based potentiometric sensor for propranolol* , *Bulletion of dniproetrovsk university , series chemistry* , 21 (2013) , p . (20 -34) .
- 69- V. P. Y. Gadzekpo , and G. D. Christian , *Elsevier science publishers* , (1984) , p. 84
- 70- S. Satyabhama Devi and A.K. Manihar singh , *J. Chem. Pharm. Res.* 3 (2011) , p . 399 .
- 71- H. Sugihara , T. Okada , and K. Hiratani , *Anal. Sci.* , 1, 2391 (1987) .
- 72- E. Bakker , R.K. Merura , E. Pretsh , M. E. Meyerhoff , *Anal . chem.* , 66 , 3021 (1994) .
- 73- G. J. Moody , R.B.Oke , and J. D. R. Thomas , *Analyst* , 95 , 910 (1970) .
- 74- K. Srinivasan and G.A. Rechnitz , *Anal. Chem.* , 41 , 1203 (1969) .
- 75- E. Bakker , P.Buhlmann , and E.Pretsch , *Chem. Rev.* , 97 , 3083 (1997) .
- 76- Gupta V. K. , Goyal R. N. , and Sharma R.A. , *Anal. Chem. Acta* (2009) , 647 , 66.
- 77- M. F. Wilson , E. Haitala , and P. Kivalo , *Anal. Chem. Acta* , 74 , 397 , (1975) .
- 78- D. A. Skoog , *principle of instrumental analysis* , 3th ed. , saunders college publishing , florida (1985) , p. 631 .

- 79- A. A. A. Gaber , *Anal. Lett.* 36 (2003) 2585 .
- 80- M. Hosseini , M.R. Ganjali , B. Veismohammadi , F. Faridbod , P. Norouzi and S. Dehghan abkenar , *sens. Actuators B* 147 (2010) 23 .
- 81- F. Ingman and E. Still , *Talanta* , 13 , 1431 (1966) .
- 82- R. P. Buck and E. Linduer , *pure and applied chemistry* , 67 , 507 (1995) .
- 83- Naddaf E. and Zamani H. A. , *Anal. Lett.* (2009) , 42 , 2838 .
- 84- Umezawa Y. Buhlmann P. Umezawa K. Tohda K. and Amemiya S. , *pure Appl. Chem.* , (2000) , 72 , p. (1851- 2082) .
- 85- G. Ekmkci and G. Somer , *Anal. Sci.* , 16 , 307 , (2000) .
- 86- L. X. Sun , T. Okada , J. Collin , and H. Sugihara , *Anal. Chem. Acta* , 329 , 57 (1996) .
- 87- Y. Kang , K. Lee , H. Ham , G. Cha , S. Jung , and , T. Kim , *Analyst* , 122 , 1445 , (1997) .
- 88- T. Lindfors , P. Sjoberg , J. Bobacha , A. Lewenstam , and A. Ivaska , *Anal. Chem. Acta* , 385 , 163 (1999) .
- 89- N. Tavakkli , Z. Khojastch , H. Sharghi , M. Shamsipur , *Anal . Chem. Acta* , 360 , 203 (1998) .
- 90- S. Srivastava , V. Gupta , and , S.Jain , *electroanalysis* , 8 , 938 (1996) .
- 91- S. Ito , Y. Asano , and H. Wada , *Talanta* , 44 , 697 (1997) .
- 92- M. Desonza , A. Pinto , and O. Fatibello , *Talanta* , 45 , 249 (1997) .
- 93- C. Bocchi , M. Careri , A. Casnti , and G.Mori , *Anal. Chem.* , 67 , 4234 (1995) .
- 94- V. Gupta , A. Jain , L.Singh , and U. Khurana , *electro chimica acta* , 43 , 1415 (1998) .
- 95- D. Wang , and J. Shih , *Analyst* , 110 , 635 (1985) .
- 96- D. A. Chowdhury , T. Ogata , and S. Kamata , *Anal. Chem.* , 68 , 366 (1996) .
- 97- T. M. Karadakhi , F. M. Najib , and F. A. Mohammed , *Talanta* , 34 , 995 , (1987) .
- 98- S. Ito , K. Babo , Y. Asano , H. Takesako , and H. Wada , *Talanta* , 43 , 1869 (1996) .
- 99- M. T. Karim , F. M. Najib , and M. S. Mohammed , *Journal of food technology* , 21 , 559 (1986) .

- 100- F. Maury , E. Sibert , P. Fabry , *Talanta* , 48 , 293 (1999) .
- 101- T. Chang , S. Chang , J. Park , and H. Kim , *Aanl . Sci .* , 13 , 325 , (1997) .
- 102- S. A. Ali , B. M. Saleh , *Thi- qar Universty , University of Thi-Qar Journal Of Science (UTsci). Volume 6, Number 1, December 2016.*
- 103- Ojeda, C. B., Rojas, F. S. & Cano Pavon, J. M. (2010). *Preconcentration of Cadmium in Environmental Samples by Cloud Point Extraction and Determination by FAAS. American Journal of Analytical Chemistry, 1, pp.127-134.*
- 104- S. N. Pandeya and Neha Rajput, "*Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences*", 2(1), 76–84, (2012).
- 105- H. Tezcan and N. Tokay, '*Spectrochim. Acta, Part A*', 75, 54-60, (2010).
- 106- Sanz-Medel, A., Campa, M.R.F., Gonzalez, E.B., and Fernandez-Sanchez, M.L., " *Organised surfactant assemblies in analytical atomic spectrometry*" , *Spectrochim. Acta B*, (1999), 54, pp. 251–287.
- 107- Rawlins, J.W. & Storey, R.F. (2013). *The Waterborne Symposium. Ist. USA: DEStech Publication, Inc., p.68.*
- 108- Birdi, K.S. (2016). *Handbook of surface and colloid chemistry. 4th ed. New York: Taylor and Francis Group, L.L.C, p. 641.*
- 109- Al-Rufaie, M. M., Al-Sharefy, A. N. & kadim, K. H. (2013). *Spectrophotometric Determination of chlorpromazine Hydrochloride in Pharmaceutical Preparations by Using Oxidative coupling reaction. Iraqi National Journal of Chemistry, 51, pp. 338-347.*
- 110- SALAGER, J.L. (2002). *SURFACTANTS Types and Uses.Venezuela: FIRP, pp. 3-4.*
- 111- Schramm, L.L. (2000). *Surfactants: Fundamentals and Applications in the petroleum. UK: Cambridge University press, p.6.*
- 112- Shangzhi W., Shuangming M., and Yong G., "Cloud point extraction for the determination of trace amounts of cobalt in water and food samples by flame atomic absorption spectrometry", *Journal of Spectroscopy*, (2013) p.7.

- 113- Nabil R. B., Khaled E. and Ursula T., "Cloud point extraction as a sample preparation technique for trace element analysis: An overview", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, (2014), 6(2):pp.496-501.
- 114- Skoog, D.A, West, D.M, Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2004). *fundamental of analytical chemistry*. 9th ed. USA: Mary Finch, pp.654,950,130,139.
- 115- Rawlins, J.W. & Storey, R.F. (2013). *The Waterborne Symposium*. 1st. USA: DEStech Publication, Inc., p.68.
- 116- Birdi, K.S. (2016). *Handbook of surface and colloid chemistry*. 4th ed. New York: Taylor and Francis Group, L.L.C, p. 641.
- 117- F. A. cotton and J. willkinson , (*Basic inorganic ehemisty*) , transaled by Dr. M. N. Al- zakom , (1986) , p. 549 .
- 118- *Coordination Chemistry*, Issam Gerges, University of Mosul, Mosul University Press , (1986) , p. 80 .
- 119- M. K. Kahlool , Thesis , universty of babylon , (2005) , p. 11.
- 120- S. A. Kulichenko and V. A. Doroshehuk , J. home , (2002) , 524 , 3 .
- 121- Foster M. , Samman S. , (2012) , nutrients , 4 (7) , p . (676 – 694) .
- 122- Swardfager W. , Herrmann N. , Mazereeuw G. , Goldberger K. , Harimoto T. , Lanctot KL (2013) , *Biological Psychiatry* , 74 (12) , p .(872 – 878) .
- 123- Petrilli MA , Kranz TM , Kleinhaus K , Joe P , Getz M , Johnson P , Chao MV , Malaspina D , (2017) , *Forntiers in Pharmacology* , 8 , p. 414 .
- 124- Chasapis CT, Loutsidou AC , Spiliopoulou CA, Stefanidou ME , (2012) , *Arch. Toxicol.* , 86 (4) , p. (521 – 534) .
- 125- H. W. Goo , Y. Li , and Q. Songye , *korean. Chem. Soc* (2001) , 22 , 6 , 236 .
- 126- L. S. G. Teixeira and A. C. S. costa , *J. Braz. chem. Soc* (1999) , 10 , 1 , 46 .
- 127- Y. Zhu and L. Wang , *Analyst abstraet* (1989) , 51 , 5 .
- 128- H. R. Hovind , *Review analyst* (1972) , 100 , 1196 .
- 129- H. A. M. Saleh , A. A. Alkadhumi , and N. A. Fakhri , *J. collage of educ. Salahaldin university* (1990) , 2 , 2 .

- 130- S. I. Gusev , M. V. Zhvalkina , and I. A. Kozhevnikova , *Zh. Anal. Chem.* , (1971) , 26 , 1493 .
- 131- S. B. Savvin , R. F. Propistova , and E. A. Likhonina , *Talanta* , (1982) , 41 , 37 .
- 132- S. S. M. Hassan and M. M. Habib , *Analyst* , (1981) , 106 , 1281 .
- 133- G. Somer et al. , *Can. J. Chem.* , (2003) , 81 , 31 .
- 134- Organisation for economic co- operation and deveiopment (OECD) , *Mercury and the environment* , wily interscience , paris , (1974) , 17 , 135 .
- 135- D. T. Richens , *the chemistry of aqous ions* , john wily and sons , (1997) , 302 .
- 136- J. D. Lee , *anew concise inorganic chemistry* , edition , van nostrand reinhold , (1977) , 346 , 390 .
- 137- Driscoll, C. T., Mason, R. P., Chan, H. M., Jacob, D. J., Pirrone, N. (2013). *Mercury as a Global Pollutant: Sources, Pathway and .Effects. Environmental Science & Technology*, 47(10), 4967–4983 .
- 138- Satoh,H. (2007).*Occupational and Environmental Toxicology of Mercury and Its Compounds. Industrial Health Journal*,38(2000), 153-164.
- 139- Park, J. Zheng, W. (2012) *Human exposure and health effects of inorganic and elemental mercury. Journal oPreventiveMedicine & Public Health*, 45, 344-352.
- 140- Rice, K. et al. (2014). *Environmental mercury and its toxic effects. Preventive medicine and public health*. 47: 74-83.
- 141- Copan, L. et al. (2015) *Mercury toxicity and contamination of households from the use of skin creams adulterated withmercurous chloride (calomel). International journal of environmental research and public health*, 12, 10943-10954.
- 142- Larsson SC, Orsini N, Wolk A. *Vitamin B6 and risk of colorectal cancer: a meta-analysis of prospective studies. JAMA* 2010;303:1077-83 .
- 143- Rao AS, Camilleri M (January 2010). "Review article: metoclopramide and tardive dyskinesia". *Alimentary Pharmacology & Therapeutics*. 31 (1): 11–9 .

- 144- T.H.Nguyen , J.Bomon , N. Leermakers , and W. Boeyens , *x-ray spect.* , (1998) , 396 , 195 .
- 145- V.V.cosofret , P.G.zngravescu , and G.E.Baiulesu , *Talanta* ,(1977) ,24, 461
- 146- S. B. Adeloju , H. S. Ohinds , and R. K. Tandon , *Anal. Chem. Acta* , (1994) , 285 , 35 .
- 147- T. Takashi , S. Hagao , and Y. Norinobu , *Anal. Sci.* , (1996) , 12 , 477 .
- 148- Clifton JC 2nd (2007) 'Mercury exposure and public health' *Pediatr Clin North Am* 54 (2): 237-69 .
- 149- Grandjean, P., Satoh, H., Murata, K. Eto, K., (2010). Adverse effects of methylmercury: environmental health research implications. *Environ Health Perspect* 118(8): 1137-1145.
- 150- Hanson M: Akrodynia-eller den lärrika historien om hur man i över 100 år kan undgå att upptäcka kvicksilverförgiftning. *TFBladet nr. 3: 4-5* , (1987) .
- 151- Hanson M, Pleva J: The dental amalgam issue - Review. *Experientia* 47: 9-22, 1991.
- 152- Bjørklund G: Fra tannamalgamets historie. *Tidsskr Nor Laegeforen* 109: 3582-5, 1989.
- 153- T.W. Clarkson and L. Magos, "The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds," *Critical Reviews in Toxicology* 36 (8), 2006: 609-62.
- 154- F. Riget, D. Muir, M. Kwan, T. Savinova, M. Nyman, V. Woshner, and T. O'Hara, "Circumpolar Pattern of Mercury and Cadmium in Ringed Seals, *Science of the Total Environment*, 2005, p. 351-52, 312-22.
- 155- N. A. H. Nassar , M.S.C. thesis , *Babylon university* , (2003) .
- 156- A. Ramesh , *Analyst* , (1993) , 188 , 945 .
- 157- Hylander, L.D. Meili, M., (2003). 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *The Science of The Total Environment* 304(1-3): 13-27.
- 158- K. G. K. Al-adely , F. H. Hussein , and A. M. A. Habiban , *National Jour. Chem.* , (2001) , 3 , 424 .

- 159- K. J. K. Al- adely , *ph. O. Thesis* , Baghdad university , (2000) .
- 160- H. B. Singh , B. Kumar , R. L. Sharma , and M. Katyal , *Analyst* , (1989) , 114 , 853 .
- 161- A. Y. El-sayea , *Anal. Lett.* , (1998) , 31 , 1905 .
- 162- A. Amin and T. Ohamed , *jour. Of solution chem.* , (1993) , 22 .
- 163- Owen, T. (2000). *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy. Germany: Agilent Technologies*, pp.3,4,10,27,60,61.
- 164- Mohan, J. (2004). *Organic spectroscopy. 2nd ed. UK: Alpha Science International Ltd*, pp.120-124.
- 165- Skoog, D.A., West, D.W. (1980). *Principles of Instrumental Analysis. 2nd ed. USA: Sunders College/holt*, p. 149 .
- 166- Khaleel, A. I., Bakir, M. H. & Aziz, S. A. (2013). *Spectrophotometric Determination of Salbutamol by Oxidative Coupling Reaction with N, N-Dimethyl para phenylene diamine dihydrochloride in the Presence of Potassium Ferricyanide in Basic Medium. International Kerbala Journal of Pharmaceutical Sciences*, 5, pp.170-182.
- 167- Li, K. Hefferren, J. J. & Li, N. (2013). *Quantitative Chemical Analysis. 1st. USA: World Scientific Publishing Co Inc*, p. 408.
- 168- AL-Rufaie, M. M. M. 2013. *Development of spectroph -otometric method for determination of some drugs based on the oxidative coupling reaction and its application to some pharmaceutical preparations . Doctoral thesis, Babylon University, Babylon.*
- 169- Dallali N., Zahedi M.M. and Yamini Y., " *Determination of Zn, Co, Ni and Pb by flame atomic absorption spectrometry, simultaneous cloud point extraction and using 2-guanidinobenzimidazole as the complexing agent*", *Scientia Iranica*,(2007), 14(4), pp .291-296.
- 170- Mohammad B., Mani S., Akbar B. , Hadi T., Fariborz O., Alireza F., " *Synthesis, characterization and analytical application of Zn(II)-imprinted polymer as an efficient solid-phase extraction technique for trace determination of zinc ions in food samples "*, *Journal of Food Composition and Analysis*,(2014), 34 ,pp. 81-89.

- 171- Mohammad B., Mani S., Akbar B. , Hadi T., Fariborz O., Alireza F., "Synthesis, characterization and analytical application of Zn(II)-imprinted polymer as an efficient solid-phase extraction technique for trace determination of zinc ions in food samples ", *Journal of Food Composition and Analysis*,(2014), 34 ,pp. 81-89.
- 172- Skoog, D.A, West, D.M, Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2004). *fundamental of analytical chemistry. 9th ed. USA: Mary Finch, pp.654,950,130,139.*
- 173- Hadjiioannou, T. P., Christian, G. D., Efstathiou, C. E., & Nikolelis, D. & Feigl, F. (1988). *Problem Solving in Analytical Chemistry. 1st. London: Elsevier Science & Technology Books, pp. 15-18.*
- 174- H. Sugihara , T. Okada , and R. Hiratani , *Anal. Sci. , 9, 593 , (1993)* .
- 175- L. Sun , T. Okada , J. P. Collin , and H. Sugihara , *Anal. Chem. Acta , 329 , 64 , (1996)* .
- 176- A. Graggs , G. J. Moody and J. D. R. Thomas , *Jour. Chem. Educ. , 5 , 541 , (1974)* .
- 177- G. H. Griffiths , G. J. Moody , and J. D. R. Thomas , *Analyst , 97, 419, (1972)* .
- 178- M. Matashi , and H. Frieser , *Anal. Lett. 3 , 161 , (1970)* .
- 179- G. Ekmekci and G. Somer , *Talanta , 49 , 83 , (1999)* .
- 180- P. Buhlmann and Y. Umezaawa , *electroanalysis , 11 , 687 , (1999)* .
- 181- T. Okada , H. Sugihara , and K. Hirotsu , *Analyst , 120 , 2381 , (1995)* .
- 182- M. Yoshio and H. Noguchi , *Anal. Lett . , 15 , 1197 , (1982)* .
- 183- O. A. Al- Ar aji – Iraqi *Jour. Of Chem. , 62 , (2000)* .
- 184- S. S. Jamel , *M. S. C. Thesis , Baghdad university , (2000)* .
- 185- Z. M. Kadum , *M. S. C. Thesis , Babyion university , (2002)* .



Subject: Paper Publishing Acceptance

Dear Zuhair Saleh

We are delighted to inform you that your manuscript entitled “**Synthesis and characterization of new azo-dye reagent and using to the spectrophotometric determination of zinc ions in some drug**” has been accepted in the 9th International Conference of Applied Science and Technology (ICAST2021) Conference Proceeding.

The accepted manuscripts will be published in the AIP conference proceedings which is Scopus indexed and has an impact factor.

Once your article is uploaded online, a notification email will be sent to you.

If you have any enquiry, please, do not hesitate to contact us.

Yours Sincerely,

Jasim Alawadi

Assist. Prof. Dr. Jasim Hanoon Hashim Al-Awadi
Chairman of ICAST 2021
Dean of the Faculty of Science, University of Kerbala, Karbala, Iraq.
Phone: +9647831556219
E-mail: jasem.h@uokerbala.edu.iq



DESIGN ENGINEERING

ISSN: ISSN- 0011-9342

LETTER OF ACCEPTANCE

1st October 2021

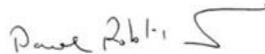
Re: **Publication of Full Research Paper**

Dear : **Zuhair Saleh Al-shafie · and Prof. Dr. Abbas Noor Alshirifi**

We would like to officially inform you that your paper entitled “ **Synthesis of New azo-dye reagent and using to the spectrophotometric determination of Mercury ions in some cosmetics** ” has been accepted for full publication in the Design Engineering Journal, in forthcoming Issue 07 Vol 2021.

Reference code: 554GTHB9

Yours,



Dr. Paul R
Executive Editor and Founder
Design Engineering

Editorial Office Design Engineering, 4143 Danforth
Avenue, Toronto, ON M4K 1A6.

Summary:

It consists of several axes :

The first axis/ (BMAZ) reagent was prepared, which is ((5-Chloro-N-(dimethylamino)ethyl)-4-(5-hydroxy-3,4bis)hydroxymethyl)-6-methylpyridine-2-yl)diazeenyl)- 2-methoxybenzamide) from azo reactions in the interaction of metachlorobromide (MCP) with vitamin (B6), the properties of the prepared reagent (uv, IR, mass, scifinder, melting point) were studied and it was found that the reagent was prepared but not applied in chemical applications. Determining the charge of the reagent by passing it on a positive and negative ion exchanger and finding that the compound is charged with a positive charge.

The second axis / a spectroscopic method was described for the determination of zinc in some drugs by the prepared reagent. The method depends on the interaction of zinc ions with the prepared reagent. The method was simple, fast, sensitive and selective. The orange solution showed the maximum absorption at a wavelength (556 nm) and (pH = 6). Using a concentration range (0.1-1.2 PPM) with a molar absorption = $1 \times 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ and Sandel sensitivity = $4.54 \times 10^5 \mu\text{g.cm}^{-2}$.

The limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) were calculated as (0.01) ppm and (0.003) ppm, respectively. The degree of dissociation (α) and the complex formation constant (Kf) were calculated and were respectively calculated (0.228, 3×10^6). It was found that the ions do not interfere when using the prepared reagent because it is selective for some positive ions and under special conditions such as wavelength, pH and the solvent used. All the optimal conditions for the method were studied, such as the best solvent, the volume of the pH reagent, the volume of the used reagent, the effect of temperature, settling time, and others. The method was applied to estimate zinc ions in some drugs, and

the method showed an accuracy and recovery rate between (RSD% = 0.34-1.02, E% = -1.2-0.4, Rec% = 98.8-100.4).

The third axis / A jihadist method for the determination of zinc ions was described by preparing a membrane-selective electrode using the prepared reagent, where a selective zinc binary ion electrode was prepared based on a membrane based on a plasticizer (Dopp). The properties of this electrode were studied through the linear activity, slope, sensitivity limit and time Response, chronological age of the electrode, effect of pH, and effect of internal filling solution. The study also included measuring the selectivity of the electrode in the presence of other ions, and the electrode achieved good specifications that can be relied upon in accurately identifying mercury ions. 0.9899) and downhill (30.61 mv/decade). And when using the plasticizer (TBP), there was no neuron response. The study included measuring the ionic interferences of the single ions (Hg^{+1} , Na^{+1} , Ag^{+1}), the binary ions (Hg^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2}), and the triple ion (La^{+3}) in the presence of the plasticizer (Dopp). Using the method of mixing solutions and estimating the selectivity coefficient ($K_{L,I}^{\text{pot}}$) for each interfering ion and at different concentrations between ($1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-4}$), all the ions showed little response. It was found that the electrode prepared from the plasticizer (Dopp) behaves as Nernesty, so this electrode was used to determine the zinc ions in laboratory prepared standard solutions, the value of RSD% = 1.519 and E% = 1.122.

Fourth axis / A spectroscopic method was described for the determination of the mercury ion in some cosmetics using the prepared reagent. The method relied on the interaction of the mercury ion with the prepared reagent. The method was simple, fast, sensitive and selective. The colored solution showed the maximum absorption at (511 nm) and (pH = 4) . The concentration range (0.075-6.5 ppm) and molar absorption ($1.36 \cdot 10^{+5} \text{L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) and sensitivity = ($5.01 \cdot 10^{-3}$) were used. The limit

of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) were calculated as (0.0427) ppm and (0.1424) ppm, respectively. The degree of dissociation (α) and the complex formation constant (Kf) were calculated and were respectively calculated (0.325, $2 * 10^7$). It was found that the ions do not interfere when using the prepared reagent because it is selective for some positive ions and under special conditions such as wavelength, pH and the solvent used. All the optimal conditions for the method were studied, such as the best solvent, the volume of the pH reagent, the volume of the used reagent, the effect of temperature, settling time, and others. The method was applied to estimate mercury ions in some cosmetics, and the method showed an accuracy and a recovery rate between (RSD% = 0.21-1.42, E% = 2.44-3.91, Rec% = 102.44-103.91). A spectrophotometric method has been described for the determination of the mercury(II) ion in some aqueous solutions taken from Shatt al-Hilla using the Cloudpoint method. The method relied on the interaction of the mercury ion with the detector, removing the interference and increasing the sensitivity of the method.

Fifth axis / Determination of mercury using the cloud point method. The method relied on the interaction of the mercury binary ion with the detector after and in the presence of (triton) and conducting the separation process. It was found that the method is very sensitive in estimating small quantities of binary mercury, and the solution showed the maximum absorbance at a wavelength (511 nm) and (pH=4), a concentration range (0.05-1 ppm) and a molar absorption ($8.52 * 10^{+5}$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) and a sensitivity ($8.01 * 10^{-4}$) and (LOD = 0.0068 ppm) were used. (LOQ = 0.0227 ppm). The optimal conditions for this method were studied, such as the effect of the solvent after centrifugal, pH, reagent size, volume (triton), the effect of temperature, heating time, centrifugal time, centrifugal velocity, and stability time. The method was applied to some different water samples taken from Shatt al-Hilla. The method

showed Rec% (0.14-0.80), E% between (1.81-2.92) and RSD% (101.81-102.92).

Republic of Iraq

Ministry of Higher Education and Scientific Research

University of Babylon

Chemistry Department



Spectrophotometric, Potentiometric and Pre-concentration of zinc ion (II) and Mercury ion (II) in different samples

*A Thesis submitted to
the Council of College of Science University of Babylon
in partial fulfillment of the requirements for the degree of
PhD in Chemistry*

By

Zuhair Saleh Obaid Abaas

B.Sc of Science / University of Babylon /2005

*M.Sc of Science in Chemistry / University of Babylon /
(2017)*

Supervised by

Prof. Dr.Abbas Noor Sharifi

2022 A.D

1444 A.H