



جمهورية العراق  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة القادسية  
كلية التربية / قسم الكيمياء

**اقتران الاستخلاص بنقطة الغيمة و التقدير الطيفي  
لبعض الايونات الفلزية باستخدام الكاشف العضوي  
4-نيترو فينيل آزو اميدازول**

رسالة مقدمة الى  
مجلس كلية التربية / جامعة القادسية  
وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء  
كيمياء تحليلية

من قبل  
ضياء زكي مشكور  
بكالوريوس كيمياء / 2014 م

**بأشراف**  
أ.م. د. أزهار عبيس غالي

2016 م

1438 هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

( مَا يَفْتَحِ اللَّهُ لِلنَّاسِ مِنْ رَحْمَةٍ فَلَا مُمْسِكَ لَهَا وَمَا يُمْسِكُ فَلَا مُرْسِلَ لَهُ  
مِنْ بَعْدِهِ وَهُوَ الْعَزِيزُ الْحَكِيمُ )

صدق الله العلي العظيم

سورة فاطر اية ( 2 )

الإهداء

إلى....

الذي يملؤ الأرض قسطاً وعدلاً بعدما مُلئت ظُلماً

وجوراً

سيدي صاحب الزمان

إلى....

الذين سالت دماءهم الطاهرة فوق تراب الوطن

أبطال الحشد الشعبي

إلى....

شموع دربي

والديّ واخوتي وزوجتي

اهدي لكم جهدي المتواضع

الباحث

## شكر و تقدير

الحمد لله رب العالمين وصل الله على رسوله محمد والائمة الطاهرين من ذرية الحسين (ع) وسلم تسليما كثيرا ....

اتقدم بالشكر الى استاذتي المشرفة الدكتورة ازهار عبيس غالي ، لاقتراحها موضوع البحث وكونها كانت خير عون لي في توجيهي ونصحي ، فلها مني وافرا الاحترام ، وجزاها الله عني خير الجزاء.

ولا انسى فضل اساتذتي في قسم الكيمياء - كلية التربية - جامعة القادسية لمتابعتهم وحرصهم على توفير الاجهزة والمواد الكيماوية لتسهيل المهمة البحثية . واخص عمادة كلية التربية ورئيس قسم الكيمياء أ.م. د. ليث سمير الحيدر .

واهدي اجمل عبارات الشكر المعطرة بالبنفسج الى زملاء الدراسة في المرحلة التحضيرية فلهم مني وافرا الاحترام والحب .

الباحث

## اقرار المشرف على الرسالة

أشهد بان الرسالة الموسومة (اقتران الاستخلاص بنقطة الغيمة و التقدير الطيفي لبعض الايونات لفلزية باستخدام الكاشف العضوي 4-نيثرو فينيل آزو اميدازول) قد جرى تحت إشرافي في مختبرات قسم الكيمياء/ كلية التربية/ جامعة القادسية وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء .

التوقيع :

الاسم : أ.م. د. ازهار عبيس غالي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان : جامعة القادسية / كلية الصيدلة

التاريخ : 2016 / 9 / 21

## توصية رئيس قسم الكيمياء

إشارة إلى التوصية أعلاه المقدمة من قبل الأستاذ المشرف أحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة.

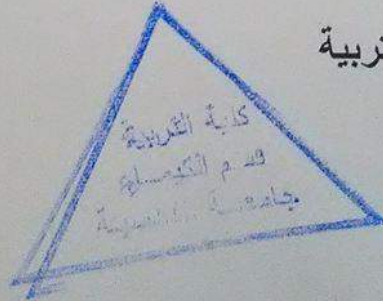
التوقيع :

الاسم : أ.م. د. ليث سمير جاسم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان : جامعة القادسية- كلية التربية

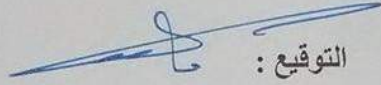
التاريخ : 2016 / 9 / 21



## قرار المقوم اللغوي

أشهد أن رسالة الماجستير الموسومة بـ :

(اقتران الاستخلاص بنقطة الغيمة و التقدير الطيفي لبعض الايونات الفلزية باستخدام الكاشف العضوي 4-نيترو فينيل آزو اميدازول) قد تم تدقيقها لغويا واسلوبيا وأصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بالسلامة اللغوية .

 التوقيع :

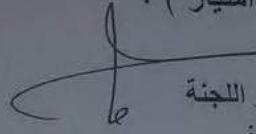
الاسم: زكي عباس راضي

المرتبة العلمية: مدرس. دكتور

التاريخ: 2016 / 10 / 1

## إقرار لجنة المناقشة

نشهد نحن أعضاء لجنة المناقشة أننا اطلعنا على الرسالة الموسومة بـ : (اقتران الاستخلاص بنقطة الغيمة و التقدير الطيفي لبعض الايونات الفلزية باستخدام الكاشف العضوي 4-نيترو فينيل أزو اميدازول ) وناقشنا الطالب (ضياء زكي مشكور شمران) في محتوياتها بتاريخ 2016/12/6 وهي جديرة بالقبول لنيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء تخصص الكيمياء التحليلية وبدرجة ( امتياز ) .



عضو اللجنة

التوقيع :

الاسم :مثنى صالح مشكور

اللقب العلمي: استاذ مساعد

العنوان : جامعة الكوفة / كلية العلوم

التاريخ : 2016 / 12 / 6



رئيس اللجنة

التوقيع :

الاسم : داخل ناصر طه

اللقب العلمي : استاذ

العنوان : جامعة بابل / كلية العلوم

التاريخ : 2016 / 12 / 6

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع :

الاسم :ازهار عبيس غالي

اللقب العلمي: استاذ مساعد

العنوان : جامعة القادسية/ كلية الصيدلة

التاريخ : 2016 / 12 / 6



عضو اللجنة

التوقيع :

الاسم : يسرى عمران موسى

اللقب العلمي: استاذ مساعد

العنوان : جامعة القادسية /كلية التربية

التاريخ : 2016 / 12 / 6

مصادقة عمادة كلية التربية

التوقيع :

الاسم : الدكتور خالد جواد العادلي

اللقب العلمي : استاذ

العنوان : عميد كلية التربية /جامعة القادسية

التاريخ : 2017 / 1 / 15

# الخلاصة

تضمّن البحث تحضير الكاشف العضوي 4-نيترو فينيل ازو اميدازول (NPAI) ، وتشخيصه باستعمال تقنيات الأشعة تحت الحمراء و الأشعة فوق البنفسجية - المرئية وتحليل العناصر الدقيق (C.H.N) .

وأجريت دراسة أولية لتفاعل الكاشف (NPAI) مع بعض الأيونات الفلزية ، حيث تم استعمال تقنية استخلاص نقطة الغيمة (CPE) وباستعمال سطح لا ايوني وهو Triton X-114 بوصفه خطوة أولية ومن بعد استعمال التقدير الطيفي لتقدير كل من الزئبق (II) والنحاس (II) والفضة (I) باستخدام هذا الكاشف ، إذ كان الطول الموجي للامتصاص الأعظم للمعقدات مع الكاشف هو (525) و(511) و (536) نانوميتر لكل من معقدات الزئبق والنحاس و الفضة على التوالي ، وقد حددت الظروف الفضلى لتقدير هذه الأيونات بهذا الكاشف مثل : (حجم محلول الكاشف و حجم محلول السطح و المدة الزمنية و درجة الحرارة و وتأثير الدالة الحامضية) .

حدّد منحني المعايرة لهذه المعقدات ، إذ كان مدى التراكيز التي تطاوع قانون (بير-لامبرت) يقع ضمن المدى (0.3-5.0) جزء بالمليون بالنسبة لأيون لزئبق وبمعامل ارتباط  $(R^2=0.9936)$  وقيمة معامل الامتصاص المولاري  $\epsilon$  تساوي  $4 \times 10^4 \times 2.88$  لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup> وحساسية (ساندل) تساوي 0.0069 مايكروغرام.سم<sup>-2</sup> ، اما لأيون النحاس فقد وقع ضمن المدى (0.1-5.0) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط  $(R^2=0.9987)$  وقيمة معامل الإمتصاص المولاري  $\epsilon$  تساوي  $4 \times 10^4 \times 2.85$  لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup> وحساسية (ساندل) تساوي 0.0022 مايكروغرام.سم<sup>-2</sup> ، و لأيون للفضة يقع ضمن المدى (0.2-5.0) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط  $(R^2=0.9984)$  وقيمة معامل الإمتصاص المولاري  $\epsilon$  تساوي  $4 \times 10^4 \times 1.141$  لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup> وحساسية ساندل تساوي 0.0093 مايكروغرام.سم<sup>-2</sup>.



تمت دراسة طبيعة المعقدات الذائبة المتكونة بين هذه الأيونات والكاشف (NPAI) من خلال إيجاد نسبة الأيون الفلزي إلى الكاشف (L:M) ، باستعمال طريقتي التغيرات المستمرة والنسب المولية فكانت تساوي (2:1) لمعقد الزئبق عند pH=6.0 وبنسبة (2:1) لمعقد النحاس عند pH=8.0 وبنسبة (2:1) لمعقد الفضة عند pH=10.

وقد حُدد ضبط الطريقة التحليلية المتبعة باستعمال محاليل قياسية من هذه الأيونات ، مع تركيز محدد للكاشف ، فكانت بالنسبة إلى تركيز (5) جزء بالمليون زئبق (II) = 0.52% (R.S.D) و (D.L = 0.079 جزء بالمليون ) ، ولتركيز (5) جزء بالمليون نحاس (II) (R.S.D=0.3%) و (D.L = 0.045 جزء بالمليون ) ولتركيز (5) جزء بالمليون فضة (I) (R.S.D=1.25%) و (D.L = 0.187 جزء بالمليون ).

وعينت التداخلات المحتملة لأيونات ( $Zn^{2+}$  ,  $Sn^{2+}$  ,  $Cu^{2+}$  ,  $Hg^{2+}$  ,  $Ag^{1+}$ ) و التي يمكن أن تتداخل مع العناصر قيد الدراسة عند تقديرها بهذه الطريقة ، إذ تمّ حجبها باستعمال عوامل حجب مناسبة .

وأخيراً اجري تطبيق للطريقة التحليلية المتبعة ، وذلك عن طريق تقدير عناصر الزئبق والفضة و النحاس في نموذج من حشوة الاسنان باستعمال تقنية استخلاص نقطة الغيمة (CPE) ، وقورنت النتائج مع مطيافية الإمتصاص الذري اللهبى ، فكانت النتائج متقاربة

## الفصل الاول

### المقدمة Introduction

#### 1-1: تقنية استخلاص نقطة الغيمة Cloud Point Tech.

#### Extraction

تكتسب العناصر النزرة عناية متزايدة من العلماء الذين يعملون في المجالات التحليلية المختلفة . لما تمتلكه هذه العناصر من اهمية كيميائية وغذائية وحيوية لأن وجود أو عدم وجود العناصر النزرة في نظام ما ، له اهمية في تحديد سلوك النظام ، وذلك يتطلب تقنية لها القدرة على قياس التراكيز القليلة جدا وهذا متوافر في تقنية استخلاص نقطة الغيمة (CPET) والتي هي عبارة عن التقنية القادمة لقياس التراكيز القليلة جدا وفصل العديد من العناصر النزرة من النظم البيولوجية والكيميائية المختلفة. وهي عبارة عن نظام مستدام ، لأنها تتطوي على استخلاص نقطة صغيرة من المحلول وهي السطح المستعمل ، وهذا ايضا في تراكيز منخفضة جدا و في درجات حرارة مرتفعة قليلا لتشكيل الغيوم التي يفصل منها الجزء الأكبر<sup>(1)</sup>.

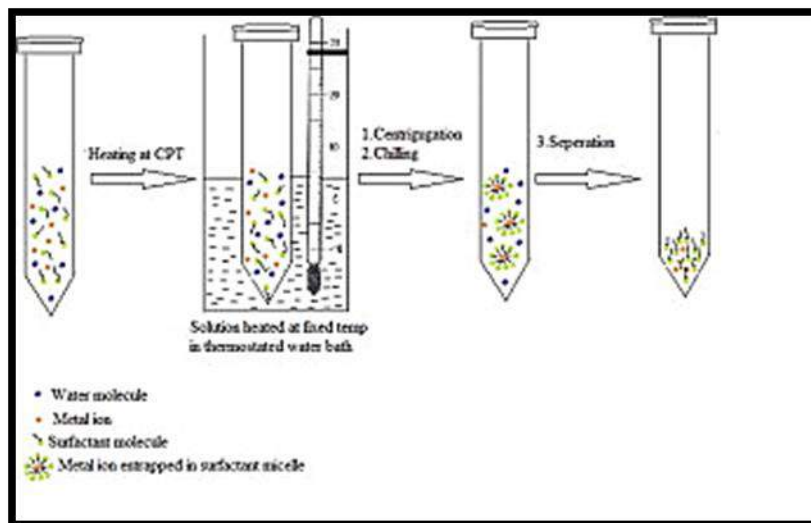
ظهرت تقنية استخلاص نقطة الغيمة (CPE) Cloud Point Extraction عام 1976م من قبل Watanabe وجماعته باستعمال TritonX-100 بوصفه سطحاً لإغناء النيكل (II) وباستعمال الكاشف العضوي (TAN) 1-2-thiazolylazo-2-naphthol<sup>(2)</sup> وبعد ذلك أرتفع عدد المنشورات المتعلقة بهذه التقنية باضطراد و استهدفت المعادن والبروتينات والجزئيات العضوية المختلفة ومما يجدر الإشارة إليه أن الاهتمام المتزايد بهذه التقنية وتطبيقها نابع من المزايا المهمة التي تمتاز بها مثل الإجراءات البسيطة و انخفاض الكلفة والسلامة البيئية والكفاءة العالية والسرعة واستعمال مذيبات قليلة السمية كذلك تعد تقنية فصل وإغناء وطبقت على نطاق واسع لتحديد العناصر النزرة Trace Elements<sup>(3-6)</sup>.

تتفق هذه التقنية مع مبادئ Green Chemistry حيث إنها تقلل أو تلغي استعمال أو توليد المواد الخطرة في تصميم أو تصنيع أو تطبيقات المواد الكيميائية وهذا النهج الجديد يحمي البيئة

عن طريق اختراع العمليات الكيميائية الأكثر أماناً والصديقة للبيئة التي تمنع التلوث من المصدر بدلاً من التنظيف في النهاية للأنايبب والمنتجات والملوثات الناتجة عن الطرق التقليدية<sup>(7)</sup>.

إن نظرية نقطة الغيمة ناتجة عن خاصية مهمة لبعض السطوح عند درجة حرارة معينة لتعطي طبقة جزيئية أو مايسيلات فوق السطح مع فقدان كمية من ماء الذوبان لتظهر بشكل طبقة الغيمة<sup>(8)</sup> ولذلك فإن العمل في هذه التقنية لا يتضمن استعمال طورين و إنما يعتمد على تكوين الطور الثاني من خلال استعمال بعض السطوح مثل TritonX-،TritonX-100 Tween-80،114 و Tween-20 وغيرها من السطوح . طرق الفصل في تقنيات CPE تعتمد على نوع السطح وتركيبه وطبيعته وتركيب الجزيئات المكونة (للمايسيل) . وإن عمليات الفصل على وفق هذه التقنيات تحتاج إلى درجة حرارية ملائمة لتكوين طبقة الغيمة وبذلك سوف يفصل المحلول إلى طبقتين هما طبقة عالية الكثافة الحاوية على السطح وتعرف نقطة الغيمة Cloud point وبسبب الكثافة العالية لهذه الطبقة سيكون حجمها صغيراً Surfactant- rich phase وطبقة المحلول المائي ستكون ذات حجم كبير (كما موضح في الشكل (1-1)). أن عملية الحصول على طبقة السطح الكثيفة ذات الحجم الصغير هو الأساس في تطبيق تقنيات الفصل والاستخلاص وفق تقنية نقطة الغيمة (CPE) Cloud - point extraction methodology.

(14-9).

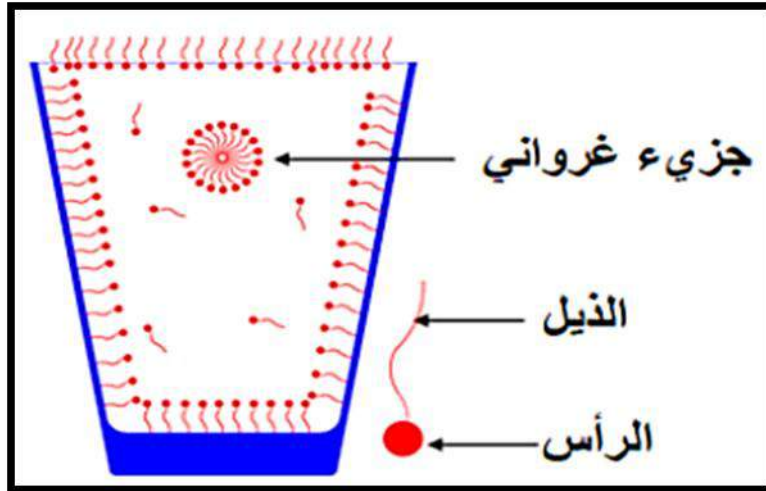


شكل (1-1) طريقة الاستخلاص بنقطة الغيمة

## 2-1: المواد النشطة سطحياً Surface –active substances

المواد النشطة سطحياً وهي المواد التي تتكون من جزيئات عضوية ذات تراكيب خاصة تمتلك جزيئات هذه المركبات تركيباً خاصاً بها بامتلاكها مجاميع غير قطبية مرتبطة مع بعضها بشكل سلسلة وتكون كارهة للماء والمسامة الذيل (tail) ومجاميع أخرى قطبية تتجمع لتكون كتلة محبة للماء تعرف بالرأس (head) وتعرف هذه الجزيئات المكونة للسطح بالمايسيلات (micelles)<sup>(20-15)</sup> ، هذه المركبات لها القدرة على الذوبان في المذيبات القطبية وغير القطبية وعلى هذا الأساس فالمجاميع القطبية توفر إمكانية الذوبان في المحاليل القطبية مثل الماء ، بينما المجاميع غير القطبية توفر إمكانية الذوبان في المذيبات غير القطبية مثل  $CCl_4$ .

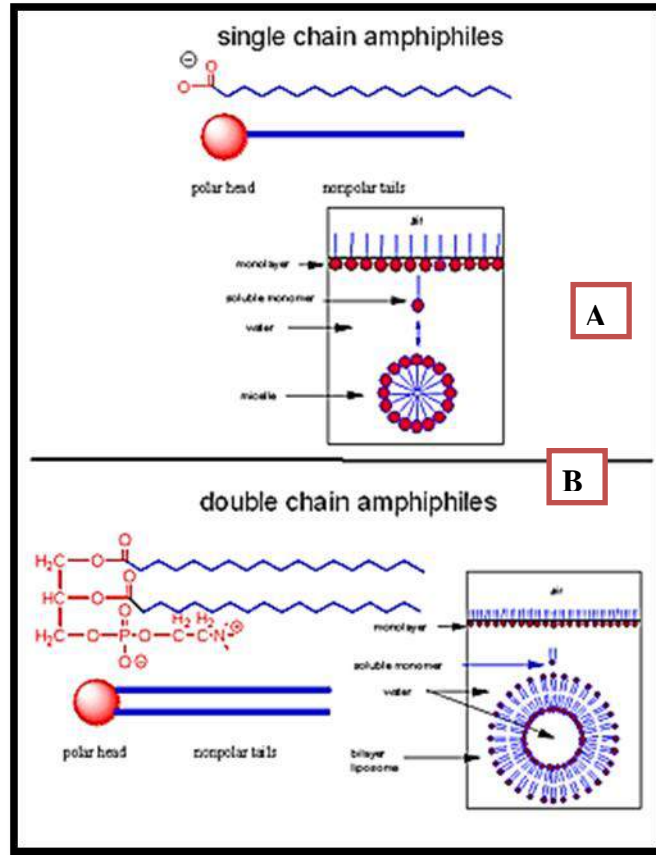
عند وجود هذه المواد ذات السطوح النشطة في المحاليل المائية فإن الرأس المحب للماء سيكون في حالة تماس واتصال مع الماء وأما الذيل الكاره للماء سيتجنب الاتصال مع الماء والظهور خارج المحلول المائي وبذلك تكون طبقة أحادية تغطي سطح المحلول المائي كما في الشكل (2-1).



شكل (2-1) الرأس والذيل في المايسل

ويمكن تصنيف السطوح حسب الشحنة التي يحملها الرأس المحب للماء حسب الترتيب التالي<sup>(21)</sup>:

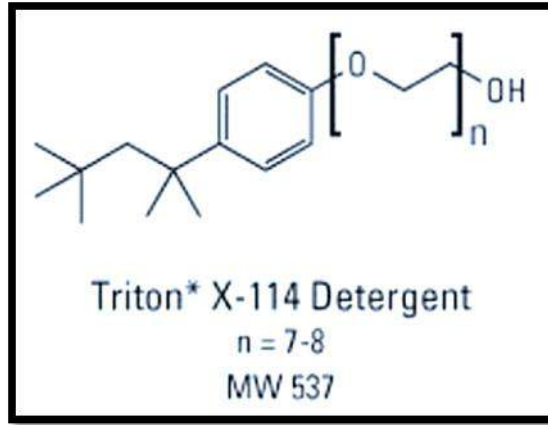
1. السطوح الأنيونية: وهي السطوح التي تحمل شحنة سالبة وعادة ما تكون كبريتات عضوية وسلفونات عضوية، أو أملاح الصوديوم لإسترات حمض الفوسفوريك أو حمض الكبريتيك ، وهي مشتقة من المواد الكيميائية الطبيعية والاصناعية ، كما في الشكل (A3-1)
2. السطوح الكاتيونية : وهي السطوح التي تحمل شحنة موجبة مثل أمونيوم رباعي أملاح البيريدينيوم.
3. السطوح غير الايونية : وهي السطوح التي لا تحمل شحنة و تحتوي سلاسل قطبية من أكسيد البولي إيثيلين.
4. السطوح الامفوتيرية : وهي السطوح التي تحمل الشحنة السالبة والموجبة ، تستعمل أساسا كمزلاقات ومبطنات للصبغة ومطريات .(الشكل B3-1).



الشكل (3-1) السطوح الانيونية (A) والسطوح الامفوتيرية (B)

### 3-1 Triton X-114 :السطح

وهو من عائلة التريتونات (وهي مركبات يمكن الحصول عليها تجارياً تحت عناوين شركات  
مجهزة مختلفة وجميعها لها اسم عام tert - octyl phenol poly (ethylene glycol  
(ether)<sub>n</sub> وأن الاختلاف يكون في n إذ إن TritonX-114 يكون ((n=7-8))<sup>(22)</sup>السطح  
TritonX-114 هو سطح لا أيوني يستخدم لفصل البروتينات وله التركيب الكيميائي الآتي :  
الشكل (4-1) .



الشكل (4-1) التركيب الكيميائي للسطح TritonX-114

أما صيغته الجزيئية  $(C_2H_4O)_n C_{14}H_{22}O$  فإن الوزن الجزيئي له (537 g/mol) أما كثافته  
فتساوي 1.058 g/ml عند درجة حرارة 25 °C أما قيمة CMC تساوي تقريباً 0.2mM أو  
(w/w in water) 0.009% وقيمة HLB تساوي 12.4<sup>(23)</sup>.

وله أسماء أخرى أيضاً

tert- octyl phenoxy poly(ethoxy ethanol)

polyoxy ethylene mono octyl phenyl ether

octyl phenoxy poly(ethyleneoxy)ethanol

tert-octyl phenoxy poly(oxy ethylene) ethanol

أن X تمثل سلسلة ال Triton الناتجة من بلمرة octyl phenol مع ethylene oxide أن هذا

السطح يذوب في الإيثانول (1ml/10ml) ويذوب في الماء البارد أيضاً<sup>(25-24)</sup>.

## 1-4 : الكواشف العضوية التحليلية لمركبات الأزو

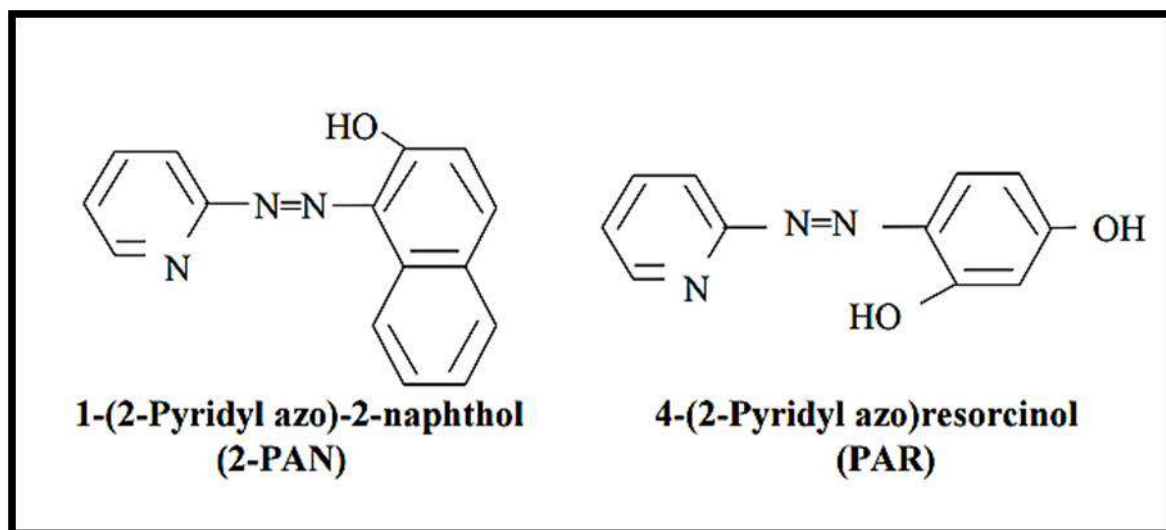
### Analytical Organic Reagents for Azo Compound

تستعمل هذا النوع من الكواشف في تقنيات التقدير الطيفي وبعض طرائق الفصل بوصفها جزءاً أساسياً في عمل هذه التقنيات وهي مركبات ذات أوزان جزيئية عالية قليلة الذوبان في الماء نظراً لطبيعتها أو أضرارها التساهمية ، إذ تمتاز بامتلاكها مجاميع فعالة ، لتعطي معقدات كليتية ملونة في أغلب الأحيان تؤهلها للتفاعل مع الكثير من العناصر الكيميائية ، ولهذه المزايا زيادة على مزايا أخرى جعلت استعمال هذه الكواشف يكون واسعاً في شتى المجالات كالطب والتكنولوجيا والعلوم وأعطت نتائج ذات أهمية كبيرة<sup>(26-27)</sup>.

إن حقل الكيمياء بفروعه المتعددة كان له الكثير من الاستعمالات الخاصة بهذا النوع من الكواشف العضوية ، لأن تفاعل الكواشف العضوية مع الأيونات اللاعضوية في المحلول يمكن أن يؤدي إلى ظهور خصائص مختلفة فعلى سبيل المثال يمكن أن يؤدي تغيراً في (اللون، تآلق، ذوبان ، تطاير، ظهور راسب... الخ ) كما أن ناتج التفاعل ممكن أن يكون مركباً معقداً أو مادة عضوية جديدة (والتي قد تتكون بسبب عملية الأكسدة-الاختزال)<sup>(28-29)</sup> . ففي مجال الكيمياء التحليلية مثلاً يمكن استغلال الصفة اللونية للكواشف العضوية (كواشف الأزو ومركباتها المعقدة من ضمنها) مع الأيونات الفلزية في محاليلها المائية و العضوية و الاختلاف الواضح في ألوان تلك المركبات المعقدة عن ألوان الكواشف والعناصر المستعملة معها ، الأمر الذي أعطى الفرصة لامكانية استعمالها في التحاليل الطيفية<sup>(30)</sup>.

ان وجود مجموعة (-N=N-) المترافقة مع مجاميع (-OH) و (-NH) في مركب ما يسمى بمركب الأزو ، تعد مركبات الأزو من أهم أنواع الأصباغ المعروفة فقد تم اكتشافها وتسميتها عام 1860 م من قبل Greiss<sup>(31)</sup> إذ شخص وجود ذرتي نتروجين مرتبطتين معاً بأصرة مزدوجة -N=N- في الجزيئة ، تعمل هاتان الذرتان كمجموعة جسرية وعندما ترتبط على طرفيها مجموعتان اليقاتية تسمى حينئذ بمركبات الأزو الاليفاتية وهي قليلة الانتشار والاستعمال بسبب تفككها السريع إلى نتروجين و هيدروكاربون<sup>(32)</sup> و عندما ترتبط على طرفيها مجموعتان

اروماتية حينذاك تسمى بمركبات الآزو الاروماتية ، وهذا النوع هو الأكثر أهمية وانتشاراً . وقد ازدادت أهمية مركبات الآزو في الآونة الأخيرة وذلك لاستقرارها العالي الذي يعود الى وجود ظاهرة الرنين فيها وكذلك بسبب استعمالها الواسع للأغراض التحليلية وإمكانية تكوينها معقدات مع العديد من الايونات الفلزية ويمكن أن تستعمل هذه المركبات على شكل محاليل ، وأيضا يمكن عزلها واستعمالها على أنها مادة صلبة ونقية ، وفي ادناه صيغ لبعض هذه الكواشف:



الشكل (1-5) بعض الكواشف العضوية التحليلية لمركبات الآزو

ويمكن تصنيف مركبات الآزو الاروماتية اعتمادا على الحلقات المرتبطة بطرفي مجموعة الآزو الجسرية الى صنفين رئيسيين<sup>(33)</sup> هما :

1- مركبات الآزو متجانسة الحلقة

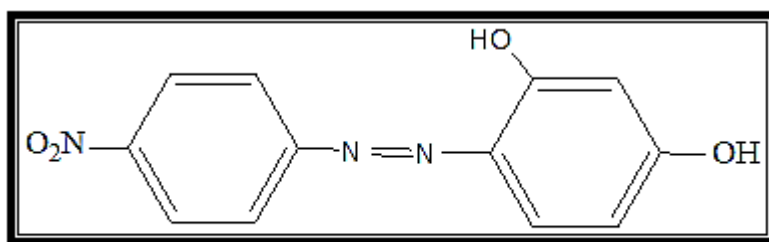
2- مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة

### 1-4-1: مركبات الآزو متجانسة الحلقة Homocyclic azo compounds

في هذا الصنف ترتبط مجموعة الآزو الجسرية بين حلقتين متجانستين غير حاويتين على ذرات هجينة مثل ( S,N,O ) وتمتاز بأنها كواشف ضعيفة بسبب كون مجموعة الآزو هي المركز الوحيد للتناسق مع الايونات الفلزية<sup>(34)</sup>. ويعدّ هذا الصنف اقل أهمية وانتشاراً من أصباغ الآزو غير متجانسة الحلقة وتقسم هذه الى مركبات أحادية أو ثنائية التعويض نسبةً إلى وجود مجموعة



تعويضيه واحدة أو مجموعتين في الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الأزو وسلسلة من حلقات البنزين والنفثالين المجاورة لهذه المجموعة<sup>(35)</sup> ، ومن الامثلة عليها :

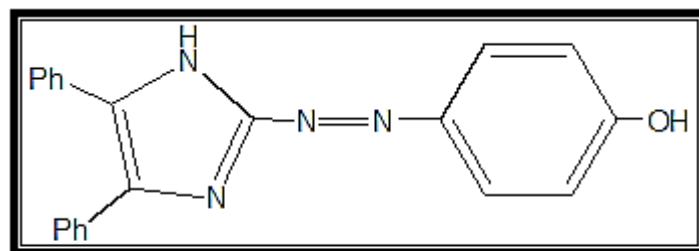


4-(4-Nitro benzene azo) resorcinol (NBAR)

الشكل (6-1) مثال لمركبات الأزو متجانسة الحلقة

### 2-4-1 مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة Heterocyclic azo

**compounds** تتميز هذه المركبات باحتواء واحدة أو أكثر من حلقاتها على ذرات هجينة (N , O , S) وتعد هذه المركبات ذات أهمية كبيرة في الكيمياء التحليلية حيث أنها تمتلك أكثر من موقع للتناسق وهي بذلك أكثر أهمية واستعمالاً من سابقتها متجانسة الحلقة . تعد مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة من الكواشف العضوية التي حظيت بأهمية بالغة في التحليل الكيميائي ولاسيما في مجال التحليل الطيفي وذلك لاحتوائها على أكثر من ذرة مانحة لها قابلية على منح مزدوجها الإلكتروني غير المشارك في تكوين معقدات كليئية مع الايونات الفلزية الموجبة المختلفة وقد امتازت هذه المركبات بامتصاصيتها المولارية العالية<sup>(36)</sup> ، ومن الامثلة عليها :



2-[(4-Hydroxy phenol) azo ]-4,5-Diphenyl imidazole

الشكل (7-1) مثال لمركبات الأزو غير متجانسة الحلقة

## 1-5 : العوامل المؤثرة في تناسق كواشف الآزو

هناك الكثير من العوامل التي تؤثر في تناسق كواشف الآزو حيث تتكون بموجب هذه

العوامل المعقدات الكليتيية ومن هذه العوامل :

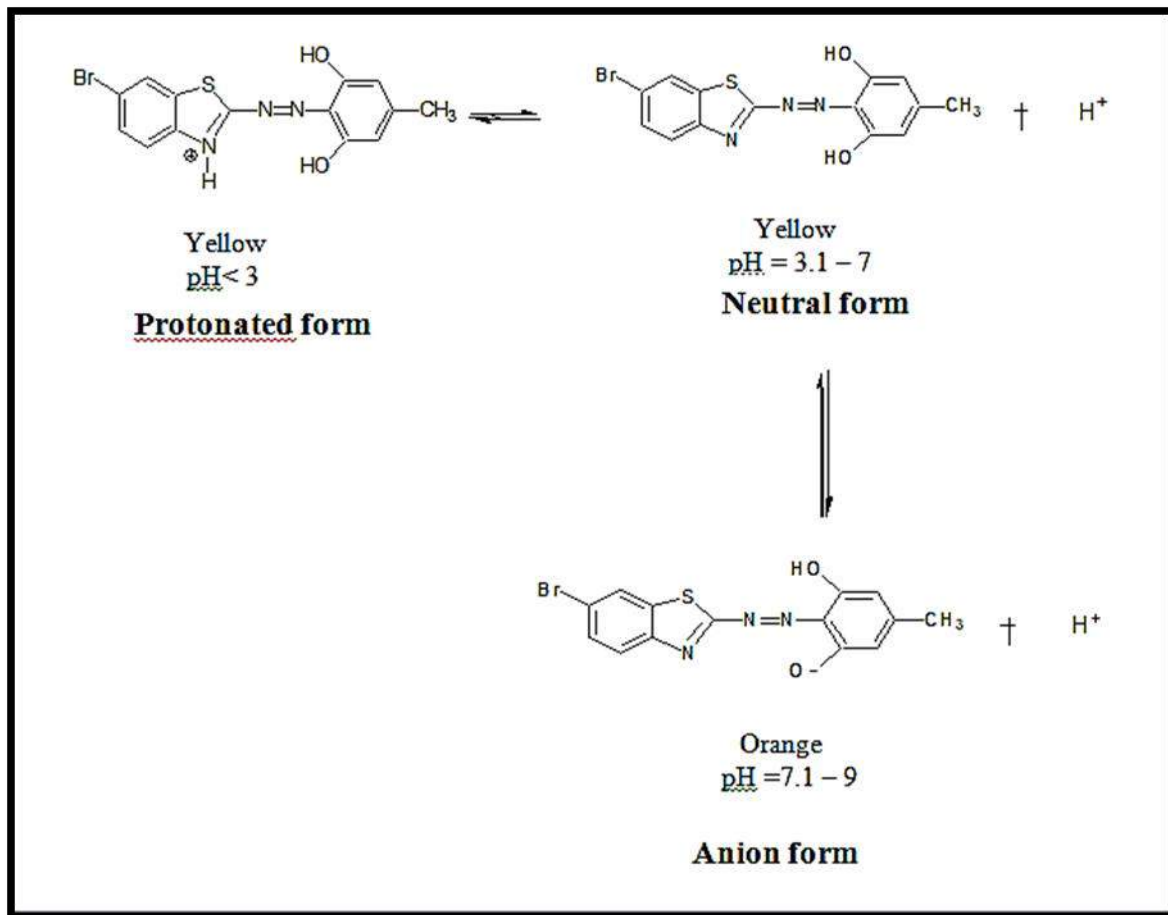
أ- طبيعة الذرات التي تتكون منها الحلقة الكليتيية

ب- حجم الحلقة

ج- حجم الايون الفلزي الداخل ضمن الحلقة

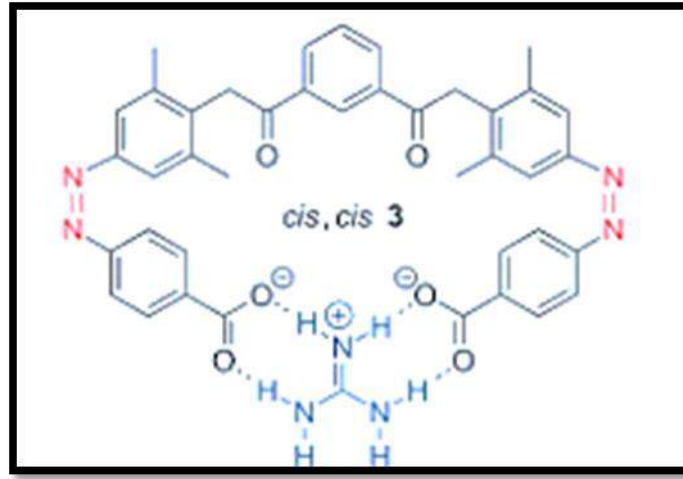
إذ يشترط في الجزيئة العضوية التي تكون مع الأيون الفلزي ملح كليتي وأن تحتوي على مجموعة حامضية او قاعدية (اذ يتم التفاعل باستبدال ايون الهيدروجين بالفلز) لأن ثبات المعقد الذي يكونه كاشف الآزو يعتمد على عدد مواقع ارتباطه بالأيون المركزي ، ويزداد هذا التأثير بزيادة عدد الذرات الواهبة للالكترونات التي تترتب بحيث ترتبط مع الأيون الفلزي المركزي مكونة حلقات خماسية أو سداسية ، وكلما زاد عدد الحلقات المتكونة في المعقد زادت ثباتيته<sup>(37)</sup> . و يعتمد المعقد على طبيعة الأيون الفلزي ، إذ يؤثر حجم الأيون الفلزي وشحنته بشكل كبير على استقرارية المعقد التي تزداد بزيادة شحنة الأيون ونقصان حجمه فضلاً عن عوامل أخرى منها ( طاقة التأين و الكهروسالبية ) ، زيادة إلى عوامل أخرى ، مرتبطة بتركيب الكاشف العضوي من حيث (الشحنة والحجم والصفة القاعدية ) ، و يفضل أن تكون ذرة النتروجين في الحلقة غير المتجانسة (غير مبرتنة) Deprotonated ، وهذه الحالة تنشأ عندما تكون قيمة الدالة الحامضية اكبر من (2.5) ، وهذه تمثل الظروف الاعتيادية في استعمال هذه المركبات في التطبيقات التحليلية ،<sup>(38)</sup> .

وتوضح الصيغ الاتية تأثير الدالة الحامضية على تناسق كواشف الآزو :



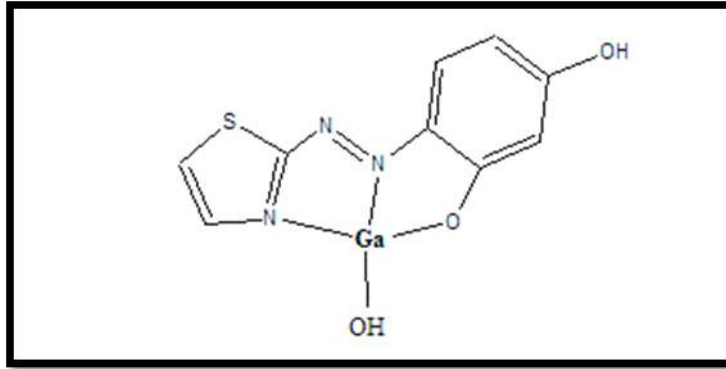
الشكل (8-1) تأثير الدالة الحامضية على تناسق كواشف الأزو

وفي بعض الأحيان تساهم بعض المعوضات في زيادة استقرارية المعقد المتكون ، من خلال تكوين الأواصر الهيدروجينية الضمنية Intramolecular hydrogen bonding ، لأن هذه المعوضات لا تشارك في عملية التناسق ، ولا سيما إذا كانت من نوع الهيدروكسيل ، إذ يقوم بروتون مجموعة الهيدروكسيل في الموقع أورثو (نسبة لمجموعة الأزو) ، بتكوين الأصرة الهيدروجينية الضمنية مع إحدى ذرتي مجموعة الأزو الجسرية ، كما في المعقد اللاحق (39)



الشكل (9-1) الاواصر الهيدروجينية الضمنية في كواشف الازو

كذلك تعتمد ثباتية المعقد المتكون على نوع المعوضات في الموقع اورثو المتضمن لذرات واهبة مثل ( N , O ) على الحلقة المتجانسة ، نظراً لاشتراكها في عملية التناسق بعد فقدانها لبروتوناتها ، ولا سيما إذا كانت المعوضات من نوع الهيدروكسيل<sup>(40)</sup> كما في المعقد ادناه :



الشكل (10-1) التعويض في الموقع اورثو في كواشف الازو

## Chemistry of Mercury

## 6-1: كيمياء الزئبق

اشتق اسم الزئبق من كلمة (Hydrorgnum) في اللغة اللاتينية ، ومعناه الفضة السائلة

هو سائل فضي تبلغ كثافته  $(13.54\text{g/cm}^3)$  ، ومعدل وجوده في القشرة الأرضية  $0.05\ \mu\text{g/g}$

، و من خاماته الشهيرة السنابار<sup>(41)</sup> (HgS) Cinnaber ، . يحتل الزئبق الموقع الأخير في

عناصر المجموعة (Iib) و عدده الذري 80 والوزن الذري 200.61<sup>(42)</sup> . للزئبق مصادر عديدة

في البيئة وهي البراكين ، والقشرة الارضية اضافة الى التلوث الزراعي والصناعي والاستعمال

الطبي ، إذ ينبعث الزئبق من البراكين بكميات كبيرة حيث يؤدي الى تلوث التربة والمجاري المائية و يترسب بها و من بعد يؤثر في الكائنات البحرية .

كذلك تعد القشرة الأرضية مصدراً مهماً من مصادر تلوث المجاري المائية بالزئبق ، اما التلوث الصناعي فيعد أحد ملوثات البيئة بالعديد من العناصر الثقيلة ومنها الزئبق حيث أن التعدين لاستخراج الزئبق يعد اهم مصدر لتلوث البيئة والمجاري المائية وما فيها من كائنات بحرية<sup>(44-43)</sup> .

### 1-6-1: وجوده واستخداماته

يستعمل الزئبق بكثرة في صنع المحارير الزئبقية وفي حشوة الأسنان، ويستخدم في صناعة المادة المطهرة الميكروكروم أو المريكروكروم والتي هي مختصر لكلمتي مركبر وكروم وقد منعت هذه المادة من الاستعمال في الولايات المتحدة وفرنسا منذ العام 2006 بسبب احتوائها على الزئبق . يعد الزئبق من العناصر المهمة في المجال الزراعي حيث تم الأفادة منه ، في القضاء على بعض الآفات الزراعية وفي الحفاظ على البذور من التعفن وكمبيد للفطريات من خلال عملية التعفير بمثل الزئبق<sup>(46-45)</sup> . وقد دخل الزئبق بشكل كبير في صناعة المصاييح الزئبقية التي تعتمد على انبعاث الضوء من بخار الزئبق وفي عمليات استخلاص الذهب والفضة وصناعة البطاريات، وفي الصناعات الحربية، كصناعة المتفجرات و تم استعماله بوصفه قطباً سالباً في بعض خلايا التحليل الكهربائي ، وكان له الدور الرئيسي في مجال الطاقة النووية<sup>(47)</sup>.

### 1-6-2 :سمية الزئبق

الزئبق عنصر منتشر في الكون وبشكل خطراً مهنياً للانسان ، لانه سام سواء في حالة تناوله عن طريق الفم او استنشاقه و يمكن ان يسبب تلفاً في الدماغ ، والقلب والكلى وامراضاً في رئة الانسان . في تركيز منخفض جداً يمكن ان يتلف الجهاز العصبي المركزي لدى الانسان بشكل دائم<sup>(48)</sup>، حيث يمكن تحويل الزئبق غير العضوي من خلال العمليات البيولوجية الى مثل الزئبق

(MeHg) ، وهو مادة عضوية سامة<sup>(49)</sup>، ومن ثم يمكنه عبور الحواجز ويؤدي الى تلف دماغ الجنين<sup>(50)</sup>. ان استعمال الزئبق بوصفه مبيداً فطرياً للقمح ادى الى حالات تسمم كثيرة وايضا الى تلوث التربة لأنه يترسب في المجاري المائية.

حدثت بعض حالات التسمم الجماعي التي كانت ناشئة من تناول خبز مصنوع من حبوب قمح معاملة بمبيد فطري تحتوي على الزئبق العضوي في عام 1960 م في العراق 1000 حالة اصابة بتسمم الزئبق توفي فيها 200 شخص اثر تناول هذا الخبز<sup>(51)</sup>. هناك اضراراً صحية كبيرة للزئبق إذ تتباين سرعة امتصاص الزئبق تبعاً لطبيعة المركبات الكيميائية ، فمركبات الزئبق غير العضوية تكون نسبة امتصاصها ضئيلة لا تتجاوز 6% تقريباً ، اما مشتقات الزئبق العضوية فتمتص بدرجة اسرع ولاسيما ذات السلسلة الكربونية القصيرة إذ تتراوح نسبة امتصاصها بين 45% و73% ، قدرة جسم الحيوان او الانسان محدودة من جهة تحويل الصورة غير عضوية الى صورة عضوية إلا أن هذه القدرة تكون كبيرة في الكائنات الحية الدقيقة ولذا فهي تشكل خطورة نتيجة نقلها مركبات زئبق عضوية سامة الى طعام الانسان<sup>(52-53)</sup>. أما المصدر الرئيسي لزيادة نسبة التلوث بالزئبق يعود إلى النشاط الطبيعي للبراكين سواء كانت على سطح الكرة الأرضية أو في أعماق المحيطات وان الزيادة الكبيرة في تركيز هذا المعدن تنتقل إلى الأسماك أو إلى المياه الجوفية والتي يمكن أن تؤثر بصحة الإنسان أو الحيوان عن طريق مباشر أو غير مباشر وذلك بتركز الزئبق في الكائنات الحية الدقيقة التي تعيش في المياه والتي ينتج عن نشاطها البيئي تحول  $Hg^{2+}$  إلى مثل الزئبق (Methyl Mercury)( $CH_3Hg^+$ ) والذي يعرف بالزئبق العضوي ولقد كان لهذا المركب اكبر تأثير على حياة الإنسان لإمكانته على النفاذ من خلال أغشية الخلايا ومنها خلايا الدماغ والأنسجة العصبية والبقاء في الأنسجة الدهنية عن طريق امتصاصه<sup>(54-57)</sup>.

## 7-1: كيمياء الفضة

اشتقت كلمة الفضة من الكلمة اللاتينية *argentum* والتي تعني اللعاب أو المتألق ، تمثل الفضة العنصر التاسع من عناصر السلسلة الانتقالية الثانية أما الرمز الكيميائي فهو  $Ag$  ، تقع الفضة بين عنصري النحاس والذهب في المجموعة الأولى ب (Ib) من الجدول الدوري والتي تعرف بمجموعة فلزات العملة ( Currency Metals ) والترتيب الألكتروني للفضة يكون مشابه لترتيب النحاس الألكتروني ، لأنها تمتلك الترتيب الخارجي الأتي  $4d^{10}5s^1$  وتمتاز الفضة بكونها فلز ذا لون أبيض لعاب لين *soft* له قدرة عالية على الطرق وله توصيلية حرارية وكهربائية عالية تبلغ درجة أنصهارها  $961^{\circ}C$  ويوجد نظيرين للفضة هما  $Ag^{107}$  بوفرة مقدارها  $51.82\%$  و  $Ag^{109}$  بوفرة مقدارها  $48.18\%$  (58) .

### 1-7-1: وجوده و استخداماته

توجد الفضة في الطبيعة أما بشكل حر (حيث توجد بشكل فلز في القشرة الأرضية بما يقارب ( 0.1 ) جزء بالمليون وتتبلور في نظام مكعب (Face – Centered Cubic ccp)) أو توجد على شكل خامات تمتاز بأهميتها الأقتصادية العالية مثل الارجينتايت ( $Ag_2S$ )، البروسايت ( $Ag_3AsS_3$ ) ،البابيرارجايريت ( $Ag_3SbS_3$ ) ، بوليباسايت ( $Ag_9SbS_6$ ) ستيفانايت ( $Ag_5SbS_4$ ) والسيرارجيرايت ( $AgCl$ ). كما توجد بشكل حر على هيئة صفائح أو كتل غير منتظمة مع بعض الكبريتيدات أو مخلوطة مع فلزات أخرى مثل الذهب والرصاص والخاصين والنحاس وغيرها .

تذوب الفضة بحامض النتريك والكبريتيك المركزين ، ولا تتفاعل مع الاوكسجين وتمتص غاز ثاني اوكسيد الكربون من الجو مكونة ( $Ag_2 CO_3$ ) كما يتفاعل ايون الفضة الاحادي مع كبريتيد الهيدروجين والكبريت ومع الهالوجينات بينما يعطي  $Ag_2O$  في محلول الامونيا مايعرف بكاشف تولن *Tollen's reagent* وهو يستعمل في تحويل الألديهيدات الى حوامض

كاربوكسيلية. إن السبب في الاستعمالات الكثيرة للفضة يعود الى خصائصها كاللون الأبيض الجميل والمقاومة العالية للتآكل و استعمالها في الزخرفة والتصوير وفي صناعة الألات الالكترونية والكهربائية وصناعة الحلي وأدوات الطعام والطلاء المعدني ، وفي صناعة البطاريات والمرابا وبعض أنواع الأقطاب الكهربائية وصناعة بعض الأصباغ الخاصة والألات الطبية والصوتية ، وتستعمل في بعض العقاقير الطبية كأستعمال (Silver Sulphadiazin) بوصفه مضاد للبكتريا، وفي صناعة مبيدات الفطريات. وكذلك توجد انواع كثيرة من سبائك الفضة وتأتي في مقدمتها سبائك الفضة والنحاس والتي تستخدم بشكل رئيس في صناعة العملة(59-60) .

### 1-7-2: سمية الفضة

توجد الفضة في أجزاء مختلفة من الجسم البشري وبكميات ضئيلة جداً (أقل من  $2.3\mu\text{gL}^{-1}$ ) حيث تتركز في الرئتين و المناطق المعوية والأغشية المخاطية والجلد ، وكذلك تتواجد بشكل عقد بروتينية لكنها ليست ذات أهمية فسلجية أو كيميائية داخل الجسم وبتراكيز عالية ليس لها أى تأثير سمي ويمكن للجسم ان يتخلص منها بطرق مختلفة . وكذلك توجد الفضة في التربة، الصخور ، دخان الفحم المتطاير وفي الهواء والسكائر والنباتات وغيرها لذا فإن تعرض الإنسان بصورة مستمرة الى مصادر الفضة يؤدي الى حصول جملة من الأمراض على سبيل المثال الإصابة بمرض الاستسقاء الرئوي الحاد و النزف الدموي وتلف الأنسجة الحيوية لنخاع العظم والكبد والكلية . ولها القدرة على أن تدخل الى جسم الإنسان أما عن طريق الفم ، من خلال تناول الطعام أو الشراب الملوثين بالفضة أو بمركباتها أو عن طريق الرئتين من خلال تنفس الهواء الحاوي على الفضة وأيضاً يعد الجلد مصدراً لدخول الفضة ، أو مركباتها الى الجسم البشري من خلال التعامل المباشر مع المحاليل المحتوية على الفضة مثل مواد التصوير والأدوية الحاوية على الفضة أو صنع المجوهرات ، أو من خلال عملية اللحيم الفضي أو ملاغم الأسنان أيضاً تعرض الحيوانات المتكرر للفضة يؤدي إلى الإصابة بأمراض كثيرة منها فقر الدم وتضخم القلب وتأخر



النمو وتغيرات الانحلال في الكبد .وتوجد طرق موثوقة ودقيقة لقياس مستوى الفضة في الجسم وأن أدق هذه الطرق وأسهلها هو عن طريق الدم (61-62) .

## 1-8: كيمياء النحاس

هو فلز طري محمر ذو كثافة مقدارها  $8.96\text{gm/cm}^3$  ويلى الفضة مباشرة في قابليته على التوصيل الكهربائي والحراري ويكون قابلاً للطرق والسحب وله استعمالات كثيرة في الحالة النقية وذلك لتوصيليته العالية ومقاومته للتآكل ، ودرجة انصهاره العالية التي مقدارها  $1083\text{C}^0$ ، وهو العنصر التاسع من عناصر السلسلة الانتقالية الاولى ويمتلك الترتيب الإلكتروني للغلاف الخارجي ( $3d^{10}4s^1$ ) والذي يعطي استقراراً عالياً ، بسبب الغلاف d المملؤ . يعتبر النحاس من العناصر التي تقاوم التآكل في الهواء الجاف وبغياب الهواء لا يتفاعل مع حامض الهيدروكلوريك والكبريتيك المخففين ،ويذوب في حامض النتريك والأمونيا وسيانيد البوتاسيوم بوجود الأوكسجين وله القليل من أوجه الشبه العامة مع العناصر القلوية عدا الصيغ الشكلية في حالة التأكسد +1، تأكسد سطحياً ببطأ شديد في الهواء الرطب ويعطي غلظاً اخضرأ من هيدروكسوكاربونات وهيدروكسوكبريتات وأن النحاس ينتمي الى العناصر النزرة الأساسية Essential trace metal (وهي العناصر التي لا يمكن للكثير من الفعاليات الحيوية أن تتم بدونها) (63-67).

## 1-8-1: وجوده و استخداماته:

يوجد النحاس في الطبيعة بكميات قليلة بشكل فلز حر ولكن جُل مركباته كبريتيدات منتشرة ، وكذلك أرسينات و كلوريدات و كاربونات أما أهم خاماته في الطبيعة فهي الجالوباريت ( $\text{CuFeS}_2$ ) والبورتايت ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) والجالكوسايت ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) والملاخايت  $\text{CuCOS} \cdot (\text{OH})_2$  ويستخلص النحاس من هذه الخامات بطرق عدة منها

تحميض الكبريتيدات واختزال المواد الخام بالصهر والتحويل أي (أكسدة صهيرة النحاس والحديد مع السليكا) أوبوساطة الترشيح المكروبي ثم ترسيبه كهربائياً من محاليل الكبريتات (68-69) . ويتميز النحاس باستعمالاته الواسعة . فمثلاً يستعمل في صناعة الادوات المنزلية وفي تسقيف السفن وفي إنتاج ملفات التسخين أو ملفات التبريد وخطوط نقل الكهرباء وفي إنتاج الغلايات والاحواض في المصانع الكيماوية وألواح الحفز النحاسية والسبائك والأجهزة الكهربائية وفي خزانات المياه والأنابيب وكذلك يمكن استعماله بوصفه مادة مبيدةً لبعض الافات الزراعية ومضاد لبعض الالتهابات المزمنة . يتفاعل النحاس بتسخينه لدرجة الاحمرار مع الاوكسجين مكوناً أوكسيد النحاسيك  $CuO$  بحالة تأكسد  $(2+)$  وبلون اسود ، وعند الدرجات الأعلى مكوناً أوكسيد النحاسوز  $Cu_2O$  بحالة تأكسد  $(1+)$  وبلون أحمر حيث يأخذ أوكسيد النحاسيك بنية رباعية السطوح Tetrahedral بحسب ما أثبتته دراسة حيود الأشعة السينية ، ويحضر بالتفكك الحراري لكاربونات النحاس القاعدية ، ويستعمل بوصفه عاملاً مساعداً في العديد من تفاعلات الأكسدة والاختزال ويمكن أستعماله بوصفه أصبغاً في صناعة الزجاج الأخضر وفي السيراميك والاقطاب الكلفانية(70) .

## 1-8-2: سمية النحاس

يحتوي الجسم البشري البالغ على  $(100-150)mg$  من النحاس منها نحو  $64mg$  في العضلات و  $23mg$  في العظام و  $18mg$  في الكبد. ويكون عادة تركيز النحاس في كبد الجنين أعلى من تركيزه في كبد الانسان البالغ نحو  $(10-50)$  مرة ، و يوجد أيضاً في الخلية الحمراء .

إن تقدير العناصر الانتقالية مهم في المحاليل الوظيفية كالدم والمصل والدمع وغيرها وله أهمية كبيرة في الكيمياء السريرية ، ففي السنوات الاخيرة كانت هناك عدة دراسات تربط ما بين

تراكيز هذه العناصر والامراض المختلفة، والنحاس واحداً من أهم العناصر الرئيسية الموجودة في الأنظمة الحيوية . فمثلاً يحتوي مصل الدم للإنسان البالغ ( 0.7-1.4 ) جزء بالمليون نحاس فارتفاع مستويات النحاس في المصل يستعمل مؤشراً لمرض Wilson وهو مرض نادر يصيب الجهاز العصبي للإنسان سببه خلل وراثي في منظومة السيطرة على أيض النحاس فيزداد تركيز الايون الحر في الكبد والدماغ وفي حالة عدم علاجه يسبب تفجر كريات الدم الحمر مسبباً الوفاة . كما وجد ان مستوى النحاس يكون عادة مرتفعاً في المصل لعدد كبير من المرضى المصابين بالأمراض المزمنة والحادة مثل سرطان الغدد اللمفاوية Hodgkin وسرطان الدم Leukemia وأمراض سرطانية أخرى كما توجد دراسات عديدة تربط بين زيادة مستويات النحاس في البلازما مع نقصان تركيز الخارصين في البلازما لدى المصابين بلوكيميا اللمفاوي عند الاطفال .

وللنحاس وظائف كثيرة منها تأثيره الكبير في تكوين العظام والمحافظة على النخاعين Myclin في الجهاز العصبي ويستخدم كمنشط لأنزيمات كثيرة وخصوصاً الأنزيمات المؤكسدة. كما يشكل النحاس جزءاً من صبغة الجهاز التنفسي للسرطان والروبيان وحيوانات أخرى ويكون فعله مماثلاً لفعل الحديد في هيموكلوبين الإنسان . يتسبب نقص النحاس في الغذاء الى حصول مجموعة واسعة من الاضطرابات المرضية مثل ضمور النمو واضطرابات العظم وتلون الشعر وعدم انتظام الولادة والهبوط في عمل القلب واضطرابات في الجهاز الهضمي وشحوب اللون في الحيوانات الراقية وغيرها . ومن جهة أخرى فأن تناول كمية كبيرة من النحاس وبصورة مستمرة يؤدي الى تراكم هذا العنصر وخصوصاً في الكبد ويعقب تراكم النحاس عادة في الكبد الى تحرره الى الدم فينتج عن ذلك الأنحلال الدموي وحدوث اليرقان jaundice ، إن التسمم بالنحاس قليل ونادر، والتعرض لـ 10 ملغم/يوم لمدة اسابيع يؤدي الى التسمم . وبالنسبة للإنسان فقد يكون المصدر الرئيس للتسمم بالنحاس هو عن طريق الأغذية واستنشاق المخلفات الصناعية الموجودة في الجو و مصادر أخرى ، كما قد يتم دخول كميات كبيرة من النحاس الى جسم الإنسان بواسطة

الغذاء عن طريق استعمال الأغذية المحفوظة أو المصبوغة ، اما في البيئة المائية فيوجد النحاس على شكل معدن نقي ونادر في المواقع غير الملوثة وأن أهم عامل يتحكم في سُمية النحاس هو الأَس الهيدروجيني (71-74) .

## 9-1: الأدبيات

تبقى الطرق الطيفية لمنطقة (UV-vis) هي الأكثر احتمالاً وشيوعاً من بين الطرق المستعملة في الكيمياء التحليلية وذلك لكفاءتها العالية وقلة كلفتها وسهولة استعمالها إضافة الى حساب بعض المعطيات التحليلية المهمة منها مثل حد الكشف والخطأ النسبي المئوي ، وتبين الجداول التالية (1-1)،(2-1)،(3-1) الاستخلاص بنقطة الغيمة مع مطيافية (UV-vis) لعناصر الزئبق والفضة والنحاس على التوالي مع بيان بعض المعطيات التحليلية مثل حد الكشف والخطأ النسبي المئوي إضافة الى بيان اسم الكاشف ونوع السطح والدالة الحامضية .

الجدول (1-1) الاستخلاص بنقطة الغيمة لعنصر الزئبق في بعض النماذج مع بعض المعطيات

التحليلية

ت	النموذج	نوع الدراسة	اسم الكاشف	اسم السطح	حد الكشف	RSD	المصادر
1	اسماك	تقنية نقطة الغيمة	(6- (7- BrBTA8HQ)	Triton x-114	7.4ng/ml	0.67%	75
2	اعشاب طبية	تقنية نقطة الغيمة	Dithazone	Triton x-114	0.0124µg/L	1.3%	76
3	نماذج حياتية	تقنية نقطة الغيمة	Dithazone	Triton x-100	0.014 µg/ml	4.8%	77
4	محاليل مائية	تقنية نقطة الغيمة	ThioMichle r's Ketone	Triton x-114	Up to 0.83ng/ml		78

79		2.2 ng/ml	Triton X-114	ADDTP	تقنية نقطة الغيمة	نحل	5
هذه الدراسة	0.57%	0.085ppm	Triton x-114	NPAI	تقنية نقطة الغيمة	حشوات اسنان	6

الجدول (1-2) الاستخلاص بنقطة الغيمة لعنصر الفضة في بعض النماذج مع بعض المعطيات التحليلية

ت	النموذج	نوع الدراسة	اسم الكاشف	اسم السطح	حد الكشف	RSD	المصادر
1	نماذج من المياه	تقنية نقطة الغيمة	Dithazone	Triton x-114	$0.7\mu\text{gL}^{-1}$		80
2	نماذج دم	تقنية نقطة الغيمة	BHIS	Triton x-114	$1.9\text{ngL}^{-1}$	1.5%	81
3	نماذج من المياه	تقنية نقطة الغيمة	PAN	Triton x-114	$6.3\text{ngL}^{-1}$	4.8%	82
4	حشوات اسنان	تقنية نقطة الغيمة	NBAI	Triton x-114	0.0235ppm	1.57%	هذه الدراسة

الجدول (1-3) الاستخلاص بنقطة الغيمة لعنصر النحاس في بعض النماذج مع بعض المعطيات التحليلية

ت	النموذج	نوع الدراسة	اسم الكاشف	اسم السطح	حد الكشف	RSD	المصادر
1	نماذج من الماء والغذاء	تقنية نقطة الغيمة	1-PISC	Triton x-114	$0.67\mu\text{gL}^{-1}$	--	83
2	نماذج من كبد البقر	تقنية نقطة الغيمة	Dithazone	Triton x-114	$4.6\text{ngml}^{-1}$	--	84
3	نماذج من المياه	تقنية نقطة الغيمة	TAN	Triton x-114	$0.27\text{ngL}^{-1}$	--	85
4	نماذج من عصير البرتقال	تقنية نقطة الغيمة	BIYPYBI	Triton x-114	$1.4\text{ngL}^{-1}$	--	86
5	نماذج مائية مختلفة	تقنية نقطة الغيمة	N,N-bis(HAP)-1,2PD	Triton x-114	$0.06\text{ngL}^{-1}$	--	87
6	ادوية	تقنية نقطة الغيمة	Bromothiomole Blue	Triton x-114	$4.6\text{ngL}^{-1}$	2.15%	88
8	حشوات اسنان	تقنية نقطة الغيمة	NPAI	Triton x-114	0.045ppm	0.3%	هذه الدراسة

1- تحضير الكاشف العضوي الجديد [4-(نيترو فنيل ازو اميدازول)] ، وتنقيته وتشخيصه باستعمال أطياف الأشعة المرئية-فوق البنفسجية UV-VIS والأشعة تحت الحمراء FTIR والتحليل الدقيق للعناصر C.H.N.S.

2- إجراء مسح طيفي للكاشف ولمعقداته مع الزئبق (II) والفضة (I) النحاس (II) حسب تقنية استخلاص نقطة الغيمة في المنطقتين المرئية و فوق البنفسجية من الطيف ، وذلك لغرض تحديد قيم الطول الموجي للامتصاص الأعظم لكل من الكاشف والمعقدات .

3- تعيين الظروف الفضلى لاستخلاص الايونات الزئبق(II) والفضة (I) النحاس (II) مع الكاشف مثل حجم (تركيز) محلول الكاشف ، والمدة الزمنية ، ودرجة الحرارة ، والدالة الحامضية .

4- إجراء تطبيق للطريقة التحليلية المتبعة .

## الفصل الثاني

### الجزء العملي Experimental part

#### 1-2 الاجهزة المستعملة Apparatus

1- مطياف الاشعة فوق البنفسجية المرئية UV-Vis

a / Double beam (UV-Vis) Spectrophotometer , Shimadzu (UV. 1650)

made in Japan.

استعمل لمسح اطياف محلول الكاشف والمعقدات.

b/Single beam (UV-Vis) Spectrophotometer, TRIUP International Corp –

TRUV. 74 , S , made in Italy .

استعمل في عموم التجارب لقياس امتصاص المحاليل عند الأطوال الموجية المقررة .

2- مطياف الاشعة تحت الحمراء (IR)

FTIR-8400S Fourier transform infrared spectrophotometer

SHIMADZU , Japan

3-جهاز التحليل الدقيق للعناصر ( C .H .N .S )

EURO EA3000 single elemental analyzer (Europe)

4-جهاز الامتصاص الذري

AA-6300 Atomic absorption spectrophotometer, SHIMADZU,

Japan

5-الميزان الأليكتروني الحساس ذو الأربعة مراتب عشرية

Balance BP 3015 , Sartorius , Germany .



6- جهاز قياس الدالة الحامضية

pH- meter , WTW , Listed , Laboratory Equipment , E163694 , CE , Germany .

7- الفرن الكهربائي

Oven Philip Harris Limited , Shenstone ,England.

8- جهاز الفصل المركزي

Centrifuge, Triupinternationalcorp, 80-1, Germany .

9- مسخن كهربائي مع محرك مغناطيسي

Hot plate with Magnetic stirrer , MR Hei – Standard , Heidolph , Germany

10- حمام مائي

Water Bath , (Hamburg - 90 ) , made in England .

Stuart melting point-Apparatus, Japan

11- جهاز قياس درجة الانصهار

## Chemical Materials

## 2- 2 المواد الكيميائية المستعملة

تم استعمال المواد المدرجة في ادناه والمجهزة من الشركات المبينة ازاء كل منها ودرجة نقاوتها في

الجدول رقم (1-2) .

جدول (1-2) المواد الكيميائية المستخدمة

NO.	Substance	Chemical formula	M.Wt (g/mol)	Company	Purity
1	Amonium	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	77.07	FERAK	99%

	acetate				
2	Ammonium thiocyanate	$\text{NH}_4\text{SCN}$	97	Merck	98%
3	Ascorbic acid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	176	Merck	99%
4	Calcium chloride	$\text{CaCl}_2$	110.9	Merck	99%
5	Copper chloride hydrate	$\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	241.5	Merck	Analer
6	Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07	B . D . H	99%
7	Hydrochloric acid	$\text{HCl}$	36.5	Sdfine-chem limited	36% w/w
8	Imidazole	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$	68		99%
9	Mercuric chloride	$\text{HgCl}_2$	271.5	FERAK	99%
10	Nitric acid	$\text{HNO}_3$	63	B . D . H	99%
11	Oxalic acid	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	90	B . D . H	99%
12	Potassium iodide	$\text{KI}$	167	Fluka	99%
13	Potassium nitrate	$\text{KNO}_3$	101	B.D.H	98%
14	Silver nitrate	$\text{AgNO}_3$	169.88	Merck	Analer
15	Sodium Fluoride	$\text{NaF}$	32	Merck	99%
16	Sodium hydroxide	$\text{NaOH}$	40	B . D . H	99%
17	Sulfuric acid	$\text{H}_2\text{SO}_4$	108	Sdfine	Analer

				chem limited	
18	Sodium Nitrite	NaNO <sub>2</sub>	69	Merck	99%
19	Stannous Chloride	SnCl <sub>2</sub>	189.6	FERAK	99%
20	TritonX-114	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	558.75	B . D . H	Analer
21	4-Nitroanaline	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	138	Fluka	98%
22	Amalgum dental filling Sampels			S.D.I	Pharmasy

نموذج حشوة الاسنان

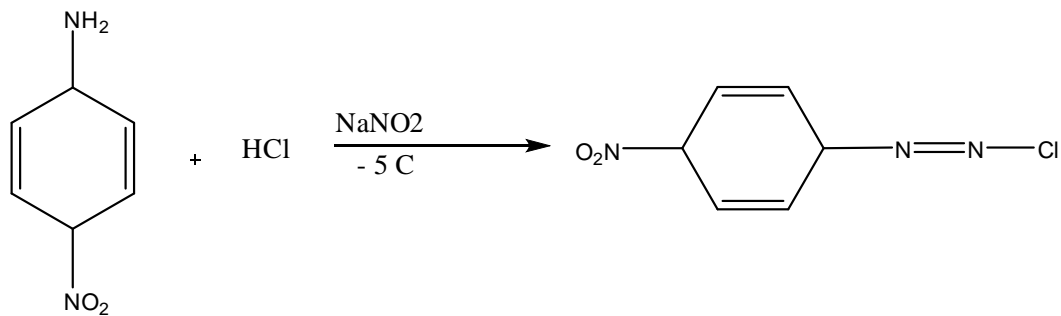


### 3-2: تحضير الكاشف العضوي [Nitro ( phenyl azo Imidazol)]-4-NPAI

تم تحضير الكاشف العضوي [Nitro ( phenyl azo Imidazol)]-4 بالاعتماد على الخطوات الآتية :

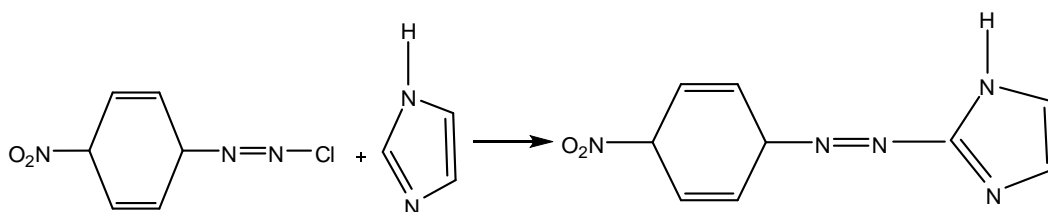
#### 1- تحضير ملح الديازونيوم لمركب (4-Nitro aniline)

يذاب (0.1) مول (1.3800g) من النايتروانيلين في مزيج مكون من (3ml) من حامض الهيدروكلوريك المركز و (20ml) من الماء المقطر ويبرد المزيج الى درجة (5 C-) في حمام ثلجي ثم يضاف الى هذا المزيج (15ml) من محلول نترات الصوديوم  $\text{NaNO}_2$  (10%) وتكون الاضافة على شكل دفعات ( وخلال مدة نصف ساعة مع التحريك المستمر (باستعمال محرك مغناطيسي) مع ملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة الى فوق الصفر المئوي ثم يترك المحلول لمدة (20) دقيقة لإتمام العملية وحسب التفاعل الآتي :



2- اجراء تفاعل الازدواج بين ملح الديازونيوم والاميدازول (89)

يضاف محلول الديازونيوم بشكل دفعات مع التحريك المستمر الى المحلول المكون من (0.1mol) (0.68g) من الأميدازول المذاب في (100ml) من الكحول الأيثيلي القاعدي وكذلك يحتوي المحلول على (10ml) من هيدروكسيد الصوديوم و (10ml) من كاربونات الصوديوم ثم يبرد المزيج دون درجة تحت الصفر المئوي (حيث يتغير اللون الى البرتقالي) وبعد اتمام الاضافة بنصف ساعة يرشح المحلول ويغسل بالماء ثم تعاد بلورته بالإيثانول ونحسب الوزن الناتج .



وكانت النسبة المئوية للوزن الناتج (65%) ودرجة الانصهار ( $130\text{ C}^{\circ}$ ) .

## 2-4: تحضير المحاليل القياسية

1- محلول أيون الزئبق (II) القياسي (1000) جزء بالمليون  
حُضِرَ بإذابة (0.13507) غرام من ملح كلوريد الزئبق ( $\text{HgCl}_2$ ) بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة (100) مليلتر ثم أكمل الحجم إلى حد العلامة ، ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر .

2- محلول أيون النحاس (II) القياسي (1000) جزء بالمليون

حُضِرَ بإذابة (0.3803) غرام من ملح كلوريد النحاس المائي  $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة (100) مليلتر ثم أكمل الحجم إلى حد العلامة، ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر .

### 3- محلول أيون الفضة (I) القياسي (1000) جزء بالمليون

حُضِرَ بإذابة (0.1575) غرام من ملح نترات الفضة  $\text{AgNO}_3$  بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة (100) مليلتر ثم أكمل الحجم إلى حد العلامة ، ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر .

### 4- محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.5%

حضر محلول لهيدروكسيد الصوديوم بإذابة 0.5 g من NaOH في 100ml من الماء المقطر باستعمال قنينة حجمية سعة 100ml .

### 5- محلول الكاشف العضوي NPAI $5 \times 10^{-3}$ مولاري

تم تحضير محلول الكاشف العضوي NPAI ( $5 \times 10^{-3}$ ) مولاري بإذابة 0.1085gm من الكاشف العضوي في 100 ml من الايثانول باستعمال قنينة حجمية سعة 100 ml .

### 6- المحلول القياسي لكلوريد القصديروز (50) جزء بالمليون

تم تحضير محلول كلوريد القصديروز بإذابة (0.0079g) من كلوريد القصدير في 100 ml من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة 100ml .

### 7 - المحلول القياسي لكلوريد الخارصين (50) جزء بالمليون

تم تحضير محلول كلوريد الخارصين بأذابة (0.0010g) من كلوريد الخارصين في 100 ml في الماء المقطر في قنينة حجمية سعة 100ml

### 8- تحضير محاليل عوامل الحجب

حُضرت محاليل عوامل الحجب لكل من المواد المدرجة في أدناه في قنينة حجمية سعة 100 مليلتر بالإذابة بالماء المقطر للحصول على تركيز (0.01) مولاري، وكما موضح في الجدول الآتي:

الجدول (2-2) تحضير عوامل الحجب

ت	المادة المحضرة	الوزن (g)
1-	محلول ثايوسينات البوتاسيوم	0.0960
2-	محلول حامض الاوكزاليك	0.0910
3-	محلول حامض الاسكوريك	0.1761
4-	محلول ثايوسينات الأمونيوم	0.0760
5-	محلول فلوريد الصوديوم	0.0419
6-	محلول يوديد البوتاسيوم	0.1660
7-	محلول خلات الامونيوم	0.0820

## 5-2 : القياسات الطيفية للكاشف

تم تشخيص الكاشف باستخدام مطياف الأشعة المرئية- فوق البنفسجية ومطياف الأشعة تحت الحمراء إضافة الى التحليل الدقيق للعناصر. أخذت محاليل مختلفة من الكاشف وأجري لها مسح طيفي في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية من الطيف مقابل المذيب كمرجع ، باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ثنائي الشعاع ، وباستعمال خلايا من الكوارتز ذات ممر ضوئي (سمك) 1 سم .

كما سجلت اطياف الـ FTIR على شكل اقراص في صلب بروميد البوتاسيوم (KBr) الجاف عند المدى (4000 – 400) سم<sup>-1</sup> ، بعد ذلك أجريت مجموعة من التجارب لتحديد الظروف الفضلى للكاشف قيد الدراسة سنوضحها بالتسلسل الآتي :-

### آ- تحديد المذيب الأفضل للكاشف

أجريت دراسة لمعرفة ذوبانية الكاشف قيد الدراسة في بعض المذيبات وهي (الكحول الأيثلي ، ثلاثي هيدرو فورمايد ، ثنائي مثيل سلفوكسايد ، ثلويين ، الكحول الميثيلي ) . وذلك بإذابة (0.0041) غم من الكاشف في واحد من المذيبات المذكورة في قنينة حجمية سعة (10) مليلتر ، لتحضيره بتركيز (1.8×10<sup>-3</sup>) مولاري ثم إجراء مسح طيفي لمحلول الكاشف مقابل المذيب

بوصفه مرجعاً ، إذ أن الغرض من هذه الدراسة معرفة المذيب الأفضل للكاشف قيد الدراسة واستخدامه لإجراء التجارب كافة .

#### ب- تحديد التركيز الأفضل للكاشف

من الدراسة السابقة وجد إن افضل مذيب للكاشف هو الكحول الايثيلي المطلق لذلك تم استعماله بوصفه مذيباً للكاشف في بقية التجارب اللاحقة إذ حضرت مجموعة محاليل للكاشف وبتراكيز تراوحت من  $(10 \times 10^{-3} - 10 \times 10^{-5})$  مولاري ، وذلك باذابة (0.0022) غم منه بالكحول الايثيلي المطلق واكمال الحجم الى 100 مل. ليعطي  $(10 \times 10^{-3})$  مولاري) ومن هذا المحلول حضرت سلسلة محاليل مخففة وذلك بالتخفيف المتعاقب بالكحول الأيثيلي لمحلول الكاشف ، ثم أجري لها مسحاً طيفياً في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية مقابل الكحول الأيثيلي بوصفه مرجعاً وذلك لتحديد التركيز الأفضل للكاشف والذي يعطي افضل طيف للكاشف ومن ثم استعماله لإجراء التجارب كافة .

#### ج- دراسة تأثير الدالة الحامضية على محلول الكاشف

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر ، ووضع في كل منها (4) مليلتر من محلول الكاشف بتركيز  $(10 \times 10^{-3})$  مولاري ، ثم أضيف على التوالي (4)مليلتر من محاليل مختلفة الـ pH تتراوح من (4-12) ثم اكمل الحجم الى حد العلامة لضبط الـ pH ، ثم أجري لهذه المحاليل مسحاً طيفياً في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية مقابل البلائك لتحديد مدى الدالة الحامضية للكاشف والتي يبقى عنده لونه ثابتاً .

#### 2-6: دراسة طيفية للكاشف مع أيونات الزئبق (II) والفضة (I) والنحاس (II)

تم أخذ محلول مائي بحجم 10ml يحوي الكاشف العضوي بتركيز  $(1 \times 10^{-4} \text{ M})$  و (0.2 ml) من السطح (Triton X-114 , 20%V/V) وعند تركيز 5 جزء بالمليون من الايون الفلزي للعنصر قيد الدراسة وعند pH(7) وتسخين المحلول في حمام مائي الى درجة حرارة  $(50^\circ\text{C})$  التي تتكون فيها طبقة نقطة الغيمة ثم نضع المحلول في جهاز الطرد المركزي لمدة عشر دقائق وبعدها تفصل طبقة نقطة الغيمة (CP) Cloud point وتذاب في الايثانول ويؤخذ لها طيف امتصاص UV-



Vis Spectrum مقابل بلانك المحضر بالطريقة نفسها لمحلول يحوي كل المكونات عدا الايون

الفلزي المعني بالدراسة ومن الطيف يحدد الطول الموجي لأعظم امتصاص للمعقد .

### 2-6-1: تأثير تركيز الكاشف

حضرت سلسلة من المحاليل تحوي كلا منها 5 جزء بالمليون من محلول الايون الفلزي و(0.2 ml of 20%v/v) من السطح وبحجوم مختلفة من الكاشف العضوي NPAI بتركيز  $5 \times 10^{-3}$  مولاري ثم يكمل الحجم الى (10ml) ماء مقطر ثم توضع في حمام مائي وعند درجة حرارة (50°C) وزمن (10min.) وعند pH (7) بعدها تنتقل المحاليل الى جهاز الطرد المركزي لمدة (10) دقائق وبعدها تفصل نقطة الغيمة وتذاب في الايثانول وتقاس الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم لكل معقد .

### 2-6-2: تأثير تركيز السطح

لبيان تأثير حجم السطح المستعمل تم أخذ محاليل مائية بحجم (10ml) تحوي على التركيز الامثل للكاشف وعند pH (7) وتركيز 5 جزء بالمليون لكل من ايون النحاس او الزئبق او الفضة كلاً على انفراد اضافةً الى وجود حجوم متزايدة من TritonX-114 ذو تركيز (20%v/v) وضمن مدى يتراوح بين (0.1-0.8ml) ثم توضع هذه المحاليل في حمام مائي وعند درجة حرارة (50°C) وزمن (10min.) بعدها تنتقل المحاليل الى جهاز الطرد المركزي لمدة (10) دقائق وبعدها تفصل نقطة الغيمة وتذاب في (1ml) من الايثانول وتقاس الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم لكل معقد .

### 2-6-3 : تأثير الدالة الحامضية pH

ان قيمة الاس الهيدروجيني pH للمحاليل المائية لها اثر مهم وكبير في عملية ترابط الايون الفلزي مع جزيئة الكاشف العضوي لتكوين المعقد القابل للاستخلاص على وفق تقنية استخلاص نقطة الغيمة (CPE) ولتحديد افضل دالة حامضية ملائمة لعمليات الاستخلاص لكل

من ايونات الزئبق Hg(II) والفضة Ag (I) والنحاس Cu(II) بتركيز 5 جزء بالمليون كلاً على انفراد من محاليل مائية بحجم 10ml تحوي على كميات محددة من الايون الفلزي وهي 5 جزء بالمليون من الايونات الثلاثة وعند قيم مختلفة من الدالة الحامضية pH (2-12) لكل ايون فلزي على انفراد مع تركيز محدد من الكاشف العضوي NPAI ويحوي المحلول كذلك على الحجم الامثل من TritonX-114 بتركيز (20%v/v) بعدها يسخن المحلول الى درجة الحرارة المناسبة ، والزمن المحدد لتكوين طبقة نقطة الغيمة ثم تنقل المحاليل الى جهاز الطرد المركزي وبعدها تم فصل طبقة نقطة الغيمة من المحلول المائي ثم تذاب في (1ml) من الايثانول ويقاس الامتصاص لها عند الطول الموجي الاعظم مقابل بلانك المحضر بالطريقة نفسها بغياب العنصر التحليلي .

## 2-6-4: تأثير درجة الحرارة

ان تكوين نقطة الغيمة يعتمد بالدرجة الاساس على درجة الحرارة حيث تم استخلاص المعقد المتكون بين الكاشف العضوي والايون الفلزي على السطح اللايوني المستعمل TritonX-114 والمكون لطبقة المايسيلات Micelles حيث تم اجراء تجارب الاستخلاص لايونات و الزئبق Hg(II) والفضة Ag(I) والنحاس Cu(II) بتركيز 5 جزء بالمليون على هيئة ايونات موجبة من محاليلها المائية ذات الحجم 10ml وعند التركيز الامثل للكاشف والحجم الامثل للسطح والدالة الحامضية المثلى pH لكل ايون قيد الدراسة ، وبعدها توضع المحاليل المائية في حمام مائي وبدرجات حرارية مختلفة من °C (40 - 90) ولمدة 10 min ثم تنقل المحاليل الى جهاز الطرد المركزي وبعدها تم فصل طبقة نقطة الغيمة من المحلول المائي ثم تذاب في (1ml) من الايثانول ويقاس الامتصاص لها عند الطول الموجي الاعظم مقابل بلانك المحضر بالطريقة نفسها بغياب العنصر التحليلي .

## 2-6-5: تأثير زمن التسخين

ان زمن التسخين عند درجة الحرارة المثلى يعد الجانب التكميلي للعملية الترموديناميكية لعملية التكتل وتكوين نقطة الغيمة التي تعد اساساً في عملية الاستخلاص CPE ،لذلك اجريت عمليات الاستخلاص للايونات الفلزية قيد الدراسة بتركيز 5 جزء بالمليون كلاً على انفراد من محاليلها المائية ذات الحجم 10ml والدالة الحامضية المثلى pH والتركيز الامثل للكاشف والحجم الامثل للسطح بعدها توضع هذه المحاليل في حمام مائي عند الدرجة الحرارية المثلى وبأزمان متزايدة ضمن مدى (5-35 min ) ثم تنقل المحاليل الى جهاز الطرد المركزي وبعدها تم فصل طبقة نقطة الغيمة من المحلول المائي ثم تذاب في (1ml) من الايثانول ويقاس الامتصاص لها عند الطول الموجي الاعظم للمعقد مقابل بلانك المحضر بالطريقة نفسها بغياب العنصر التحليلي

## 7-2: منحنيات المعايرة للتقدير الطيفي

تم اعداد منحنيات المعايرة للتقدير الطيفي للزئبق (II) والفضة (I) والنحاس (II) بأخذ محاليل بحجم 10ml تحوي على تراكيز متزايدة من ايونات الزئبق ضمن مدى يتراوح (0.3-5) جزء بالمليون و تراكيز متزايدة من ايونات الفضة ضمن مدى يتراوح (0.2-5) جزء بالمليون و تراكيز متزايدة من ايونات النحاس ضمن مدى يتراوح (0.1-5) جزء بالمليون وعند pH المثلى وتحوي على التركيز الأمثل للكاشف وكذلك الحجم الأمثل من السطح ، وبعد وضع المحاليل المائية في الحمام المائي عند درجة الحرارة المثلى والزمن الأمثل لتكوين طبقة نقطة الغيمة (CPL) ثم تنقل المحاليل الى جهاز الطرد المركزي وبعدها تم فصل طبقة نقطة الغيمة من المحلول المائي ومن بعد تذاب في (1ml) من الايثانول ويقاس الامتصاص لها عند الطول الموجي الأعظم مقابل بلانك المحضر بالطريقة نفسها بغياب العنصر التحليلي، بعدها تم رسم علاقة بيانية بين قيم الامتصاص Abs للمعقد المستخلص مقابل تراكيز ايونات الزئبق والفضة والنحاس الموجودة اصلاً

في المحاليل المائية لنحصل على علاقة خط مستقيم يمثل Calibration Curve ، والذي يمثل تغير امتصاص المعقد المتكون عند  $\lambda_{max}$  مع تغير تركيز ايونات العناصر .

## 2-8: دراسة تركيب المعقدات المستخلصة وفق تقنية استخلاص نقطة الغيمة

### 2-8-1: طريقة النسبة المولية (90)

اجريت تجارب الاستخلاص لكل من ايونات النحاس (II) والزنك (II) و الفضة (I) من محاليلها المائية على وفق تقنية CPE بأخذ محاليل بحجم 10ml تحوي تركيز ثابت للايون الفلزي وعند الدالة الحامضية pH المثلى لكل ايون و تراكيز متزايدة من الكاشف العضوي مع الحجم الامثل من السطح ، توضع المحاليل في حمام مائي عند الدرجة الحرارية المثالية وللمدة الزمنية المثالية لحين تكون نقطة الغيمة CP ثم تنقل المحاليل الى جهاز الطرد المركزي وبعدها تم فصل طبقة نقطة الغيمة من المحلول المائي ثم تذاب في (1ml) من الايثانول ويقاس الامتصاص لها عند الطول الموجي الأعظم مقابل بلانك المحضر بالطريقة نفسها بغياب العنصر التحليلي، وبعد ذلك يتم رسم قيم الامتصاص Abs مقابل النسبة المولية لتركيز الكاشف العضوي المتغير على تركيز الايون الفلزي الثابت  $C_L / C_M$  سنحصل على شكل بياني منه يتم التوصل الى التركيب المتوقع للمعقد المستخلص على وفق تقنية CPE .

### 2-8-2 : طريقة التغيرات المستمرة (91)

الطريقة الاخرى المتبعة لدراسة تركيب المعقد المستخلص على وفق تقنية CPE تضمنت اعداد محاليل مائية بحجم 10ml تحوي حجوم متزايدة من الايون الفلزي قيد الدراسة مع حجوم متناقصة من الكاشف العضوي التي لها التركيز المولاري نفسه عند pH المثلى وبوجود الحجم الامثل من السطح ، تسخن هذه المحاليل في حمام مائي عند الدرجة الحرارية المثلى والزمن الامثل حتى تتكون نقطة الغيمة CP ومن ثم تنقل المحاليل الى جهاز الطرد المركزي وبعدها تم فصل طبقة نقطة الغيمة من المحلول المائي ثم تذاب في (1ml) من الايثانول ويقاس الامتصاص لها

عند الطول الموجي الأعظم مقابل البلاتك المحضر بالطريقة نفسها بغياب العنصر التحليلي ،  
بعدها نرسم قيم الامتصاص Abs مقابل النسبة الحجمية للأيون الفلزي والكاشف العضوي لنحصل  
على شكل بياني منه يتم تقدير التركيب المتوقع للمعد المستخلص على وفق تقنية CPE .

## 2-9: الضبط

عينت ضبط الطريقة التحليلية بإيجاد الإنحراف القياسي (S.D) والإنحراف  
القياسي النسبي المئوي (%R.S.D) لسبعة محاليل محضرة بالتركيز نفسه وهو (5 جزء  
بالمليون) لكل معد لعناصر الزئبق والفضة والنحاس على التوالي ، مع تثبيت الظروف الفضلى  
الخاصة بكل معد ، بعدها يجري قياس الامتصاصية عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معد مقابل  
محلول الكاشف بوصفه مرجعاً ، والمحضر بالظروف نفسها .

## Enrichment factor

## 2-10: عامل الاغناء

تم حسابه وذلك بقسمة قيمة الخطية باستعمال تقنية نقطة الغيمة على القيمة الخطية بدون  
وذلك<sup>(92)</sup> **Preconcentration factor** استخدام تقنية نقطة الغيمة ، كذلك تم حساب  
من قسمة حجم المحلول الكلي في انبوبة الاختبار على حجم طبقة نقطة الغيمة  
المستخلص.

## 2-11: تأثير المتداخلات وعوامل الحجب<sup>(93)</sup>

تم استعمال عدة عوامل حجب بتركيز وحجم محدد لكل منها ، بوجود الأيونات المتداخلة  
( $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) مع بعضها حيث تم تكوين محاليل بحجم (10ml) تحوي  
تركيز 5 جزء بالمليون للأيون الفلزي قيد الدراسة و تركيز (50) جزء بالمليون للأيونات المتداخلة  
وعند الظروف الفضلى من تركيز الكاشف وحجم السطح والدالة الحامضية ودرجة الحرارة والزمن

حتى تتكون نقطة الغيمة CP ثم تنقل المحاليل الى جهاز الطرد المركزي وبعدها تم فصل طبقة نقطة الغيمة من المحلول المائي ومن ثم تذاب في (1ml) من الايثانول ، ويقاس الامتصاص لها عند الطول الموجي الأعظم مقابل البلائك المحضر بالطريقة نفسها بغياب العنصر التحليلي وعامل الحجب، ومن خلال قيم الامتصاصية يتم معرفة عامل الحجب الأفضل لكل أيون فلزي بوجود الايونات الاخرى .

## 2-12: التطبيقات

استعملت عينة من حشوات الاسنان ، التي تحتوي على الزئبق والفضة والنحاس وعناصر اخرى واتبعت في اذابة الحشوة<sup>(94)</sup> طريقة العمل الآتية :-

يذاب 0.1 غم من حشوة الأسنان باستعمال 10 مل من حامض النتريك المركز وبعد اكتمال التفاعل يرشح المحلول . الراشح من المحلول يخفف بالماء المقطر الى حد العلامة ويحفظ في قنينة حجمه سعة 100 مل معتمه اذ يتم قياس عناصر الزئبق و الفضة و النحاس . ومن ثم تتبع الظروف الفضلى الخاصة لكل عنصر ، لتكوين نقطة الغيمة وتقاس في جهاز الامتصاص الجزيئي ثم تقارن النتائج في جهاز قياس الامتصاص الذري .

## الفصل الثالث

### 3- النتائج و المناقشة

#### Results and discussion

#### 3-1: تشخيص الكاشف العضوي المحضر (NPAI) (4-Nitro Phenyl Azo

#### Imidazole)

تم تشخيص الكاشف العضوي المحضر بعد التنقية بواسطة الأشعة تحت الحمراء والتحليل الدقيق للعناصر وأطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية .

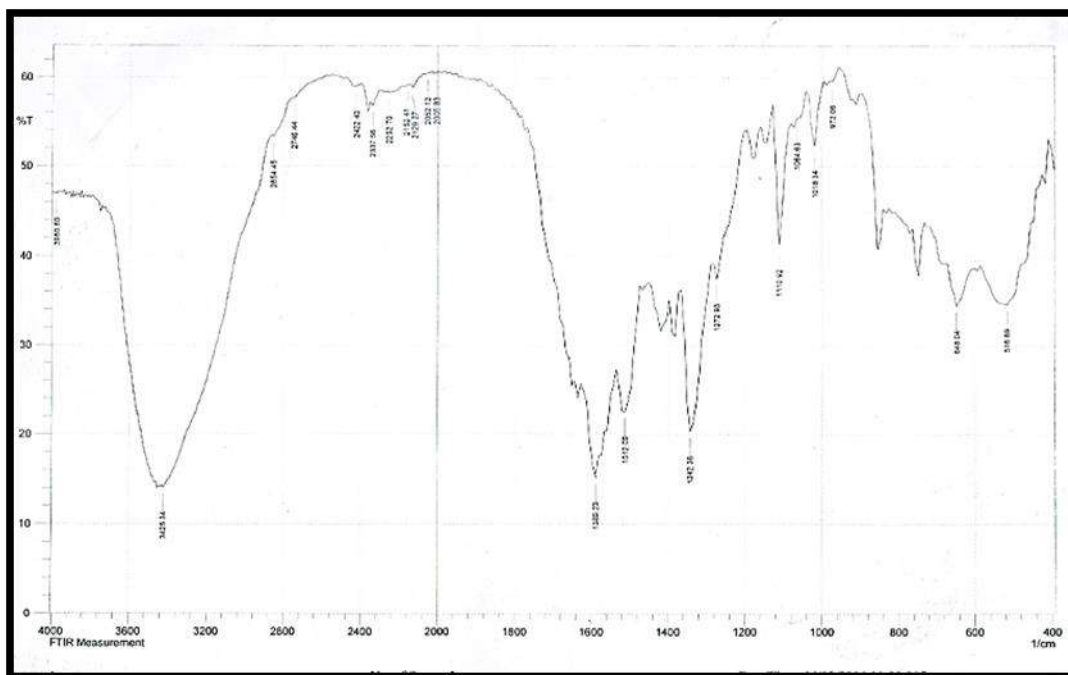
#### 1 - أطياف الأشعة تحت الحمراء وتحليل العناصر الدقيق C.H.N.S (101-95) :-

اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف العضوي المحضر قمة امتصاص عريضة عند التردد 3425 سم<sup>-1</sup> وهي عائدة للأصرة N-H في حلقة الاميدازول الاروماتية .

اما مجموعة C-H في الحلقة الاروماتية فقد ظهرت عند الترددات 2845 سم<sup>-1</sup> و 2746 سم<sup>-1</sup> ، كذلك ظهرت مجموعة C=N في حلقة الاميدازول عند التردد 1589 سم<sup>-1</sup> ، ومجموعة الازو الجسرية N=N ظهرت عند التردد 1342 سم<sup>-1</sup> . اما مجموعة C=C في حلقة البنزين فقد ظهرت عند التردد 1512 سم<sup>-1</sup> .

كما اظهر طيف الكاشف حزمة امتصاص عند التردد 1272 سم<sup>-1</sup> تعود الى مجموعة C-N وحزمة امتصاص عند 1110 سم<sup>-1</sup> تعود الى مجموعة N-O . وكما موضح في الشكل (1-3).

التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) للكاشف العضوي NPAI اثبت ان نسبة العناصر الداخلة في تركيب هذا الكاشف كانت مطابقة للنسبة النظرية المحسوبة وكما موضح في الجدول (1-3).



الشكل (1-3) : طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف NPAI

الجدول (1-3) التحليل الدقيق للعناصر للكاشف العضوي المحضر

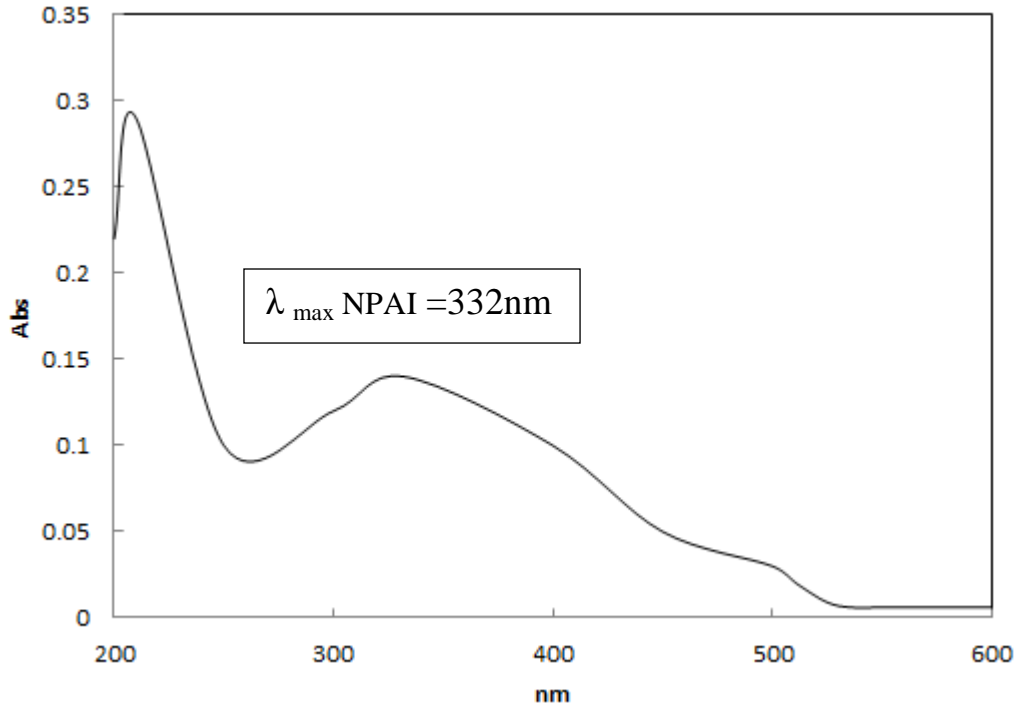
المركب	الوزن الجزئي	C%		H%		N%		S%	
		Found	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.
		الموجودة	المحسوبة	الموجودة	المحسوبة	الموجودة	المحسوبة	الموجودة	المحسوبة
<b>C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>217.18 g mol-1</b>	<b>49.03</b>	<b>49.77</b>	<b>4.03</b>	<b>3.25</b>	<b>31.82</b>	<b>32.25</b>	<b>0</b>	<b>0</b>

## 2- طيف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية (108)

أظهر طيف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية للكاشف بمحلول الكحول الايثيلي حزمتين رئيسيتين الأولى عند (210) وهي تمثل الاثارات الموضعية  $\pi \rightarrow \pi^*$  للحلقات الأروماتية ، أما الحزمة الثانية فقد ظهرت عند الطول الموجي (332) نانومتر ، وهذه تمثل الانتقالات الإلكترونية  $\pi^* \leftarrow n$  العائدة للحلقة المقترنة ، من خلال مجموعة الأزواج الجسرية (N=N-) الخاصة بانتقال الشحنة Charge transfer . ان اعظم امتصاص للكاشف ظهر عند الطول

الموجي 332 نانومتر كما موضح بالشكل (2-3) .



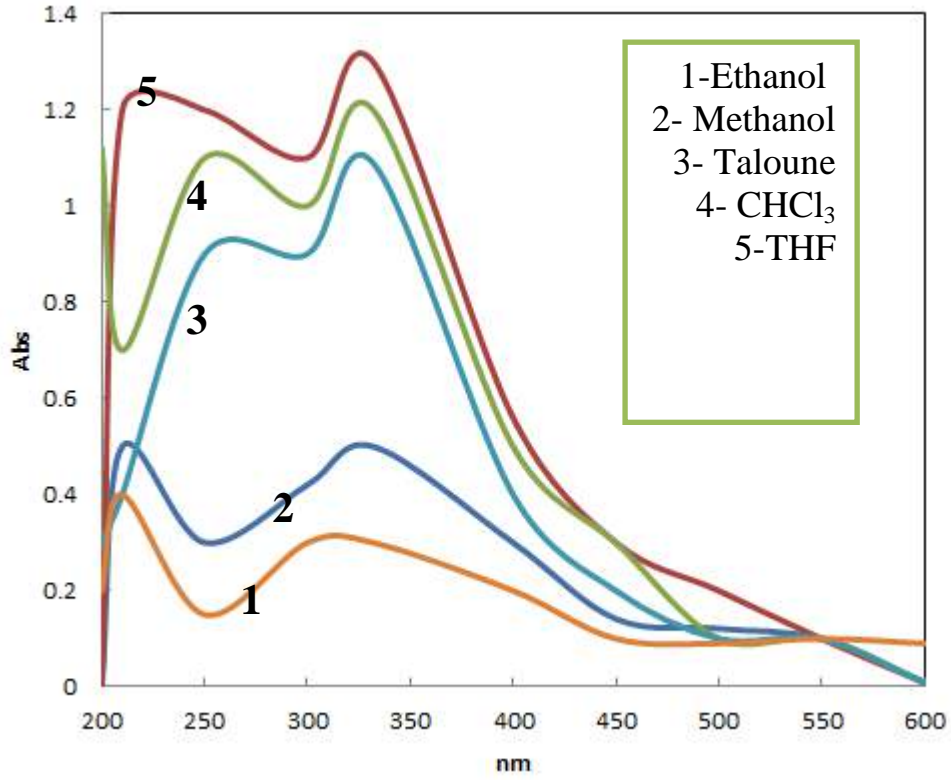


الشكل (2-3) : طيف الاشعة المرئية- فوق البنفسجية للكاشف NPAI

بعدها أجريت مجموعة من التجارب ، لتحديد الظروف الفضلى للكاشف قيد الدراسة ستوضح بالتسلسل ادناه :

### 1- تحديد المذيب الأفضل للكاشف NPAI

استعملت عدة مذيبات قطبية وغير قطبية لمعرفة المذيبات التي لها القدرة على اذابة الكاشف ومن ثم تحديد أي من المذيبات التي يذوب فيها الكاشف والتي تعطي افضل طيف في المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية من الطيف ، فوجد ان الكاشف يمكن ان يذوب في مذيبات ( الكحول الأيثلي ، ثلاثي هيدرو فورمايد ، ثلاثي كلوريد الكربون ، ثلويين ,الكحول الميثيلي ) اذ لوحظ أن المذيبات الاخرى تتأثر مع الكاشف وذلك لتغير طيف الكاشف وظهور قمم جديدة وانعدام قمم أخرى، أما بالنسبة لمذبيبي الكحول الأيثلي و الميثيلي ، فلوحظ عدم تغير شكل طيف الكاشف ، وتم اختيار الكحول الأيثلي بوصفه مذيباً للكاشف ، لإعطائه قمم إمتصاص أفضل من الكحول الميثيلي بالإضافة إلى سمية الكحول الميثيلي غير المفضلة ، كما مبين بالشكل (3-3):-

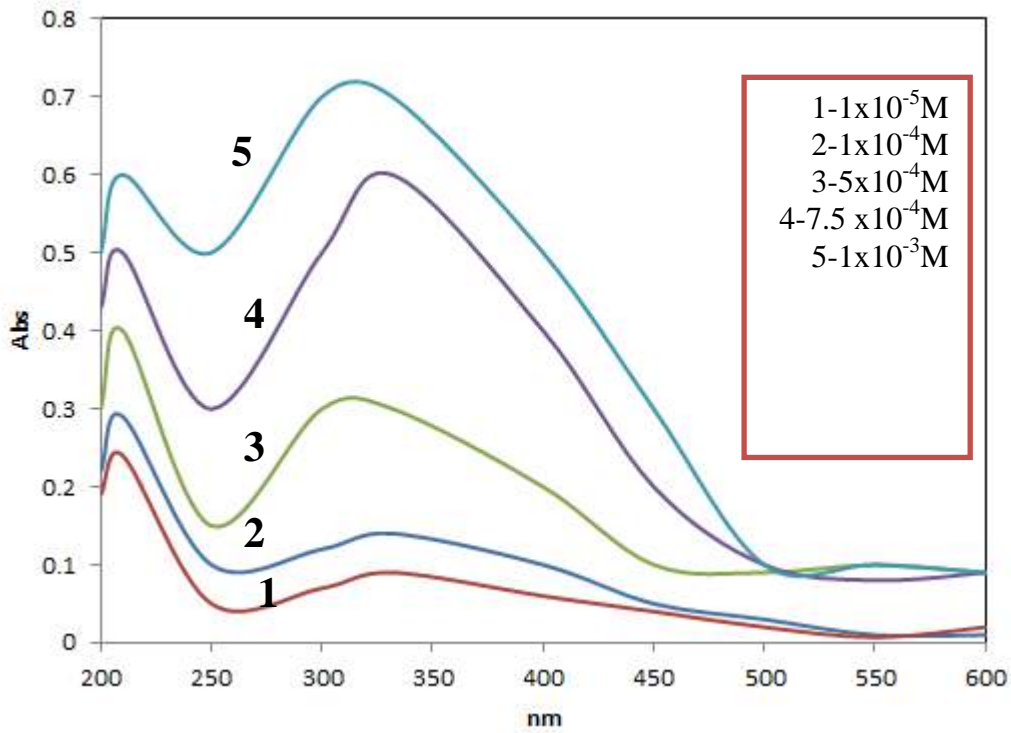


الشكل (3-3) : طيف امتصاص الكاشف NPAI في مجموعة من المذيبات

## 2- تحديد التركيز الأفضل للكاشف NPAI

خُصِّرت سلسلة محاليل وبتراكيز مختلفة للكاشف تراوحت من  $(1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-5})$  مولاري وبمذيب الكحول الأثيلي المطلق ، وأجري لهذه المحاليل مسح طيفي في المنطقتين المرئية و فوق البنفسجية ، وبعدها تمّ تحديد التركيز الأفضل للكاشف فوجد ان التركيز  $(1 \times 10^{-4})$  مولاري ، هو افضل تركيز أذ أُستخدم ، لإجراء التجارب كافة ، كما موضح بالشكل (3-4)

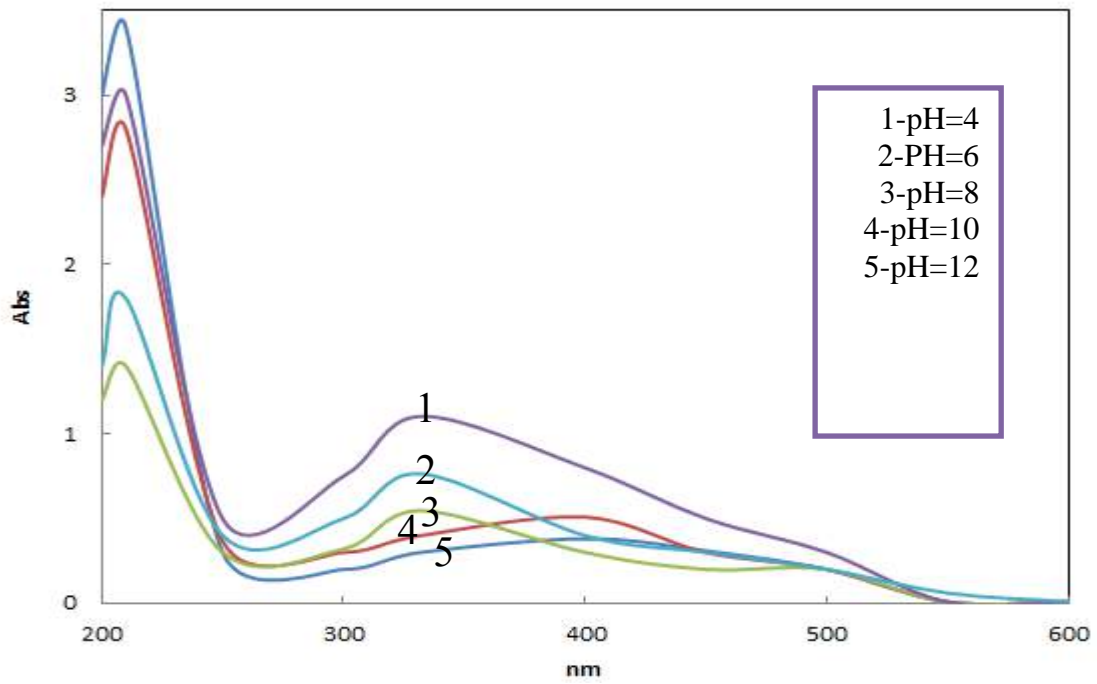
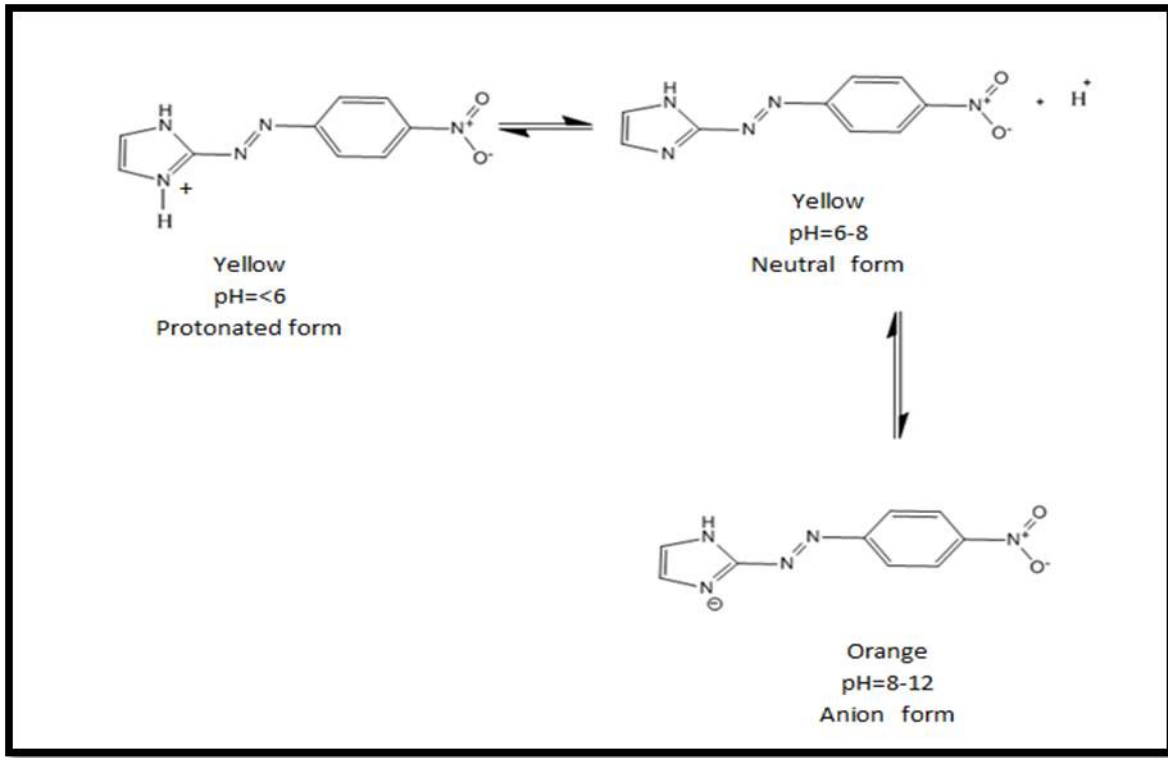
( :-



الشكل (3-4) : طيف امتصاص الكاشف لسلسلة من التراكيز ( $1 \times 10^{-5}$  إلى  $1 \times 10^{-3}$  M)

### 3- تأثير الدالة الحامضية على محلول الكاشف

يُبين الشكل (3-5) طيف الكاشف عند قيم مختلفة للدالة الحامضية (pH = 4 – 12)، إذ لم يتغير شكل الطيف ومواقع القمم عند المدى من الدالة الحامضية (pH = 4 – 6)، بينما حدث تغير في شكل الطيف وإزاحة حمراء إلى طول موجي أعلى وخاصة للقمم 346 نانومتر عند (pH = 8) و 394 نانومتر عند (pH = 10) و 402 نانومتر عند (pH = 12)، لأن محلول الكاشف ذو لون أصفر في الوسطين الحامضي والمتعادل، ويتغير إلى اللون البرتقالي في المحاليل القاعدية والقاعدية العالية (pH = 8 – 12) ويعزى السبب إلى تكون مجموعة كروموفورية جديدة<sup>(109)</sup> بسبب التغير الحاصل في تركيبة الكاشف. وهذا اللون يكون واضحاً في التراكيز العالية وغير واضح في التراكيز القليلة، لذلك تم استعمال تركيز ( $4 \times 10^{-4}$ ) مولاري لإجراء هذه التجربة، ويلاحظ تكوّن نقطة الأيزوبستك Isosbestic point عند الأطوال الموجية (252، 503 نانومتر على التوالي)، ويمكن أن تفسر هذه الحالة على ضوء التوازن الآتي<sup>(102)</sup>:



الشكل (3-5) : طيف امتصاص محلول الكاشف NPAl عند قيم مختلفة من الدالة الحامضية