التقدير الطيفي للبزموث (III) باستعمال الكاشف بريديل ازو ريزوسينول - تطبيق في نماذج مائية وفي مستحضر بيطري

*ناجح حسن شيخو** *ايناس سمير ننون**

استلام البحث 25، ايلول، 2012
قبول النشر 4، كانون الاول، 2012

الخلاصة:

يتضمن البحث تطوير طريقة طيفية لتقدير البزموث في الوسط المائي، تعتمد على مفاعلة البزموث مع الكاشف 4-(2-pyridylazo) Resorcinol (PAR)- بوجود CPC عند pH5 لتكوين معقد ملون Bi(III)-PAR الذي يعطي أعلى امتصاص عند الطول الموجي 532 نانوميتر وكانت حدود بير في مدى التركيز 5-200 مايكروغرام من البزموث في حجم نهائي 25 مللتر (0.2-8 جزء/مليون)، وكانت الامتصاصية المولارية 3×10^4 مول.لتر$^{-1}$.سم$^{-1}$ ودلالة ساندل للحساسية (0.0069) مايكروغرام.سم$^{-2}$. تم تطبيق الطريقة بنجاح لتقدير البزموث في نماذج مائية مختلفة وفي مستحضر بيطري.

الكلمات المفتاحية: آيون البزموث (III)، التقدير الطيفي، بريديل ازو ريزوسينول.

المقدمة:

البزموث هو احد عناصر الجدول الدوري يقع في الدورة السادسة منه، وهو عنصر حساس، يكون الأبيض منه هشاً وقد يكون فضيا أو حبري اللون ومتقزحا، يفقد بريقه عند الأكسدة ويتراوح لونه بين الأصفر و الأزرق. يمتلك البزموث شكلا بلورياً وهذا ناتج من ارتفاع معدل تكون الطبقات الخارجية أكثر من الطبقات الداخلية له، وإن اختلاف سمك طبقة الأوكسيد على سطح بلورة البزموث يسبب أيضاً اختلاف الأطوال الموجية للضوء المتداخل المنعكس وهذا يؤدي إلى ظهوره بألوان مختلفة ومتنوعة[1].

ان البزموث موجود في القشرة الارضية بنسبة 0.0002 % ويصنف ضمن العناصر الثقيلة القليلة السمية[2] يمتلك البزموث درجة انصهار واطئة فضلاً عن سميته القليلة لذلك دخلت بلوراته في المجالات الصناعية اذ يدخل في صناعة الالوان الصناعية والدهانات ،كذلك الالوان الخاصة بالبلاستيكات، ونظراً لامتلاكه صفات دايامغناطيسية فانه يعد شبه موصل جيد وناقل جيد لليورانيوم U_{233}، U_{235} في مزودات الوقود في المفاعلات النووية[3]، يستعمل البزموث في صناعة بعض مستحضرات التجميل، وكذلك يستعمل في المجال الطبي اذ يستعمل(Bismuth subsalicylate) ($C_7H_5BiO_4$) في صناعة الأدوية المضادة للإسهال والديزانتري اذ لوحظ امتلاكه فعالية عالية في علاج هذه الامراض[4]، و تظهر أملاح البزموث نسبياً خواص حوامض لويس ، لذلك فقد دخلت في بعض التفاعلات الكيمياوية مثال ذلك استعمل (Bismuth triflate) ($Bi(OTF)_3$) بوصفه حفازاً في تحضير أشكال متعددة للـ α-aminophosphonates من الالديهايدات و الامينات[5]، كما يستعمل (Bismuth nitrate) ($Bi(NO_3)_3.5H_2O$) بوصفه عامل نيترة في تحضير وتشخيص مركبات methyl nitramino-2,4,6-trinitrobenzenes بوجود ثلاثي هايدروفيوران في التفاعلات العضوية[6]، ونظرا للصفات المتميزة التي يمتلكها البزموث ، فقد دخل في صناعة بعض الاقطاب الحساسة لتقدير العناصر، منها تقدير الرصاص بطريقة حساسة وانتقائية في المياه الصالحة للشرب باستعمال قطب من البزموث معتمداً على تقانة (فولتامتري الانتزاع الانودي) (anodic stripping voltammetry) اذ يعمل هذا القطب على زيادة الحساسية والانتقائية للطريقة[7]، ونظرا لاهمية عنصر البزموث فقد تم تقديره بعدة طرائق تحليلية منها تقدير البزموث في أدوية القرحة والمرئ باستعمال طريقة حركية طيفية، تستند هذه الطريقة إلى التأثير الحفازي للبزموث لأكسدة Phenyl - fluorone (PF)، [8] كما تم تقدير البزموث باستعمال تقانة المجسات الفعالة في المستحضرات الصيدلانية ، إذ تستند الطريقة الى تثبيت الكاشف 4-(4-nitrophenylazo)-1-napthol على سطح من مادة Triacetyl cellulose التـي تعمل بوصفها

*قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة الموصل

غشاء مثبتاً للمادة السابقة، اذ يكون تحسس الكاشف السابق لأيونات البزموث بوجود هذا الغشاء عاليا، وذا استجابة ممتازة[9]، و امكن تقدير البزموث (III) في السبائك بوجود الكاشف Gallacetophenone phenyl hydrazone (GPPH) الذي يستعمل للتقدير الكمي للبزموث بالطريقة الامبيرومترية [10]، كما قدر البزموث بامتزازه على سطح قطب البلاتين باستعمال تقانة Cyclic Voltammetry إذ أن البزموث يسحح مع الـ EDTA في وسط حامضي باستعمال 0.1 مولاري من حامض النتريك عند pH 1 وباستعمال قطب البلاتين تم التعرف على امتزاز البزموث[11].

وفي ضوء التدرج في اكتشاف الطرائق الاكثر دقة وحساسية في التقدير فقد تم التوصل إلى استعمال طريقة حساسة، دقيقة، سهلة وسريعة لتقدير البزموث في المستحضرات الصيدلانية والمتمثلة بتقنية Resonance light (RLS) Scattering بوجود حامض الفوسفوريك الذي يعمل بوصفه مجسات دقيقة في هذه التقنية، اذ يتفاعل PO_4^{3-} مع البزموث (III) في الوسط الحامضي ليكون أيونات التجمع الأيوني التي تعمل على زيادة وتحسين الكثافة للـ(RLS)، طورت هذه الطريقة لتقدير البزموث بهذه التقنية بالنانوغرام[12]. وفي هذا البحث تم تطوير طريقة طيفية لتقدير البزموث مع الكاشف 4-(2-pyridylazo)resorcinol للحصول على معقد ذي حساسية عالية.

المواد وطرائق العمل:

الاجهزة المستعملة

تم إجراء القياسات الطيفية وقراءات الامتصاص باستعمال جهاز المطياف ذي الشعاع المزدوج نوع UV-160 Shimadzu UV-Visible Recording Spectrophotometer واستعملت خلايا من البلاستيك والكوارتز ذوات مسار ضوئي مقداره 1 سم وقيست الدالة الحامضية للمحاليل باستعمال جهاز قياس الدالة الحامضية نوع HANNA (pH –211) واستعمل ميزان حساس نوع Sartorius – BL 2105 لإجراء عملية الوزن.

المواد الكيمائية المستعملة

كانت المواد الكيماوية المستعملة جميعها على درجة عالية من النقاوة.

محلول البزموث الاحتياطي (1000 مايكروغرام. مللتر$^{-1}$)

تم تحضير المحلول بإذابة 0.2321 غرام من $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ المجهز من شركة (Fluka) بـ 3 مللتر من حامض HNO_3(5 مولاري) ومن ثم بكمية من الماء المقطر ثم يكمل الحجم إلى 100 مللتر في قنينة حجمية بالماء المقطر.

محلول البزموث العامل (100 مايكروغرام. مللتر$^{-1}$)

يحضر هذا المحلول بتخفيف 10 مللتر من المحلول السابق إلى 100 مللتر بالماء المقطر في قنينة حجمية.

محلول الكاشف 2-(Resorcinol (PAR) 4-(pyridylazo) (1×10^{-3}) مولاري

حضر هذا المحلول بأذبة 0.0237 غرام من الكاشف المجهز من شركة (Himedia) بكمية من الماء المقطر ثم خفف المحلول إلى 100 مللتر في قنينة حجمية بالماء المقطر وحفظ المحلول في قنينة معتمة ويكون هذا المحلول مستقراً لمدة اسبوعين على الاقل من تاريخ تحضيره.

المحلول المنظم pH5

تم تحضير المحلول المنظم بمزج 6.95 مللتر من محلول 2 مولاري خلات الصوديوم مع 3 مللتر من 2 مولاري حامض الخليك ثم يكمل الحجم إلى 100 مللتر بالماء المقطر باستعمال قنينة حجمية.

محلول Cetylpyridinium Chloride (CPC) (1×10^{-3} مولاري)

يحضر هذا المحلول بإذابة 0.0358 غرام من ألـ CPC (المجهز من شركة Fluka) بكمية من الماء المقطر ثم يكمل الحجم إلى 100 مللتر من الماء المقطر في قنينة حجمية.

محاليل المستحضر البيطري مغلفات Diaclean

تم تحضير 1000 مايكروغرام. مللتر$^{-1}$ من مغلفات Diaclean من انتاج شركة Avico الأردنية، إذ يحتوي كل مغلف على 2000 ملغم من Bismuth subnitrate وذلك بوزن 6 أكياس ومزجها بشكل جيد ووزن ما يكافئ 0.1 غم من البزموث (III) وإذابتها بـ 5 مللتر في حامض النتريك 5 مولاري وكمية كافية من الماء المقطر ثم ترشيح المحلول ويؤخذ الراشح ويكمل الحجم الى العلامة في قنينة حجمية سعة 100 مللتر. ثم حضر محلول مخفف بتركيز 100 مايكروغرام.مللتر$^{-1}$ وذلك بأخذ 10 مللتر من المحلول السابق وتخفيفه الى 100 مللتر بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة 100 مللتر.

النتائج والمناقشة:

الدراسة التمهيدية

تضمنت الدراسة التمهيدية التفاعل مابين البزموث(III) مع الكاشف PAR ولوحظ تكون معقد برتقالي غامق عند طول موجي 510 نانوميتر، في حين اعطى المحلول الصوري اعلى امتصاص عند طول موجي 465 نانوميتر ذو لون أصفر .

دراسة الظروف المثلى لتكوين معقد الـ PAR-Bi (III)

تمت دراسة الظروف التي تؤثر في شدة امتصاص واستقرارية المعقد المتكون بين Bi^{3+} وPAR لغرض الحصول على تفاعل لوني حساس ومستقر لاستعماله في التقدير الطيفي.

تأثير الدالة الحامضية pH

تم تحضير عدد من المحاليل تحتوي 1 مللتر بتركيز (100 مايكروغرام/مللتر) من البزموث واحجام مختلفة من 0.01 مولاري حامض النتريك و0.01 مولاري محلول هيدروكسيد الصوديوم و2 مللتر من ألـ PAR ، وخفف المحلول إلى 25 مللتر بالماء المقطر، وتم قياس شدة الامتصاص لكل محلول مقابل محلوله الصوري مع قياس الدالة الحامضية النهائية لكل محلول باستعمال جهاز الدالة الحامضية والنتائج اوضحت ان التفاعل يجري في وسط حامضي ويلاحظ انه اعطى اعلى شدة للامتصاص عند طول موجي 510 نانوميتر تم الحصول عليه عند دالة حامضية قدرها 5 لذلك اختيرت هذه الدالة في التجارب اللاحقة.

تأثير المحاليل المنظمة

تم تحضير انواع مختلفة من المحاليل المنظمة ذات دالة حامضية 5 وتمت دراسة تاثيرها في شدة الامتصاص والجدول(1) يوضح تاثير كميات مختلفة من المحاليل المنظمة في شدة الامتصاص للمعقد المتكون وقيمة الدالة الحامضية لمزيج التفاعل النهائي وكانت المحاليل المنظمة المحضرة بالتعاقب كالاتي:

(B_1) Sodium acetate - acetic acid, (B_2) Tris - maleicacid - NaOH,(B_3) Succinic acid - NaOH, (B_4) Khphthalate –NaOH

جدول (1): تأثير المحاليل المنظمة في شدة الامتصاص لمعقد البزموث (III) - PAR

mL. of Buffer solution	Absorbance/mL. of Buffer added			
	B_1	B_2	B_3	B_4
0.5	0.451	0.376	0.403	0.337
1.0	0.455	0.363	0.372	0.245
1.5	0.457	0.287	0.343	0.254
2.0	0.459	0.252	0.321	0.214
2.5	0.461	0.258	0.343	0.212
3.0	0.472	0.255	0.296	0.210
4.0	0.464	0.240	0.165	0.196
5.0	0.465	0.235	0.161	0.177
7.0	0.462	0.231	0.156	0.171
Δλ(nm)	517-532	489-501	500-510	490-500
Final pH of the reaction mixture	4.81-5.11	4.15-5.11	4.92-5.05	4.44-5.20

يتبين من الجدول السابق ان المحلول المنظم B_1 يعطي أفضل قيمة للامتصاصية، وتم استعمال 3 مللتر منه لأنه أعطى أعلى شدة للامتصاص مقارنة ببقية المحاليل المنظمة، لذلك تم اعتماد هذا الحجم في التجارب اللاحقة.

تأثير المواد الفعالة سطحياً

لبيان تأثير المواد الفعالة سطحياً في شدة الامتصاص المعقد تم اختيار أنواع مختلفة من المواد الفعالة سطحياً (الموجبة والسالبة والمتعادلة) والنتائج اوضحت ان ألـ CPC أعطى اعلى شدة للامتصاص فضلاًعن ظهور زيادة كبيرة في قيمة التباين اللوني من 45 الى 131 نانوميتر مقارنة بعدم وجود ال CPC لذلك تم استعماله في التجارب اللاحقة. ولاجل اختيار أفضل حجم من محلول ألـ CPC بتركيز 1×10^{-3} مولاري، تمت دراسة تأثير اضافة حجوم مختلفة من هذا المحلول في شدة الامتصاص لمعقد البزموث -PAR عند طول موجي 532 نانوميتر. وقد تبين ان حجم 2 مللتر من محلول ألـ CPC أعطى أعلى قيمة لشدة

الامتصاص وقيمة واطئة للمحلول الصوري ولذلك تم اختيار هذا الحجم في التجارب اللاحقة.

تأثير كمية الكاشف:

تمت دراسة تأثير كمية الكاشف PAR في شدة امتصاص المعقد المتكون بتحضير سلسلة من المحاليل تحتوي على حجوم مختلفة 1-3 مللتر من الكاشف PAR بتركيز 1×10^{-3} مولاري ولتراكيزمختلفة من البزموث (25 - 200) مايكروغرام / مللتر، وأظهرت النتائج المبينة في الجدول (2) أن حجم 2 مللتر من محلول الكاشف PAR أعطى أعلى شدة امتصاص للمعقد المتكون وأعلى قيمة لمعامل الارتباط، فضلاً عن ان قيمة الامتصاص للمحلول الصوري قليلة.

جدول (2): تأثير كمية الكاشف على المعقد

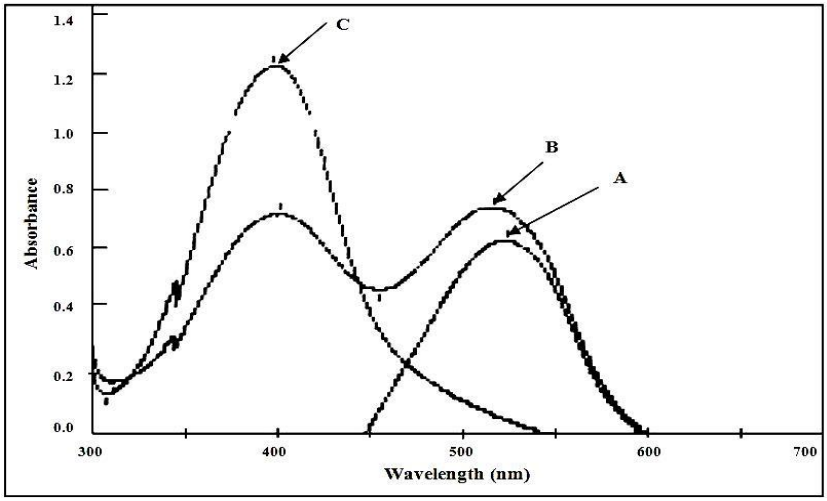
mL. of 1×10-3 M PAR solution	Absorbance/µg of Bi^{+3}/ 25 mL							
	25	50	75	100	150	200	r	Blank
1	0.155	0.269	0.333	0.486	0.608	0.691	0.980	0.056
1.5	0.181	0.273	0.398	0.524	0.782	0.852	0.985	0.054
2	0.213	0.314	0.469	0.632	0.798	0.985	0.992	0.051
2.5	0.232	0.351	0.482	0.685	0.830	0.982	0.984	0.052
3	0.267	0.438	0.616	0.736	0.889	0.981	0.966	0.089

تأثير الزمن

تمت دراسة تأثير الزمن في شدة امتصاص المحلول الملون عند اوقات زمنية متعددة، ولتراكيز مختلفة من البزموث (III) (100,50,25) مايكروغرام وقيست الامتصاصية للنموذج مقابل محلوله الصوري عند طول موجي 532 نانوميتر، و النتائج اوضحت ان المعقد الملون يتكون مباشرة ويبقى مستقراً بأعلى امتصاص لمدة لا تقل عن ساعة، تم اعتماد مدة 10 دقائق مدة تكوينية للقياسات اللاحقة.

طيف الامتصاص النهائي

تم رسم طيف الامتصاص النهائي لمعقد البزموث -PAR تحت الظروف المثلى تجريبياً، إذ يتكون معقد ذو لون احمر يعطي أعلى شدة للامتصاص عند طول موجي 532 نانوميتر والشكل (1) يبين طيف الامتصاص للمعقد المتكون مقابل المحلول الصوري وطيف الامتصاص للمعقد مقابل الماء المقطر وطيف الامتصاص للمحلول الصوري مقابل الماء المقطر



شكل (1): طيف الامتصاص لـ 100 مايكروغرام / 25 مللتر من البزموث (III) (المعامل على وفق الطريقة المعتمدة) مقاساً: (A) مقابل المحلول الصوري. (B) مقابل الماء المقطر. (C) المحلول الصوري مقابل الماء المقطر.

طريقة العمل المعتمدة والمنحني القياسي

بعد تثبيت الظروف المثلى لتقدير البزموث تم تحضير المنحني القياسي لطريقة العمل كما يأتي:

تمت إضافة حجوم متزايدة من محلول البزموث القياسي بحيث تحتوي (5-250) مايكروغرام من البزموث (III) إلى مجموعة من القناني الحجمية سعة 25 مللتر ثم أضيف 3 مللتر من المحلول المنظمpH5 و2 مللتر من محلول CPC بتركيز1 × 10^{-3}مولاري و2 مللتر من محلول الكاشف PAR بتركيز1 × 10^{-3} مولاري وأكمل الحجم بالماء المقطر إلى حد العلامة، والانتظار لمدة 10 دقائق ثم القياس عند الطول الموجي 532 نانوميتر مقابل المحلول الصوري ومن خلال رسم العلاقة الخطية بين كمية البزموث وقيم الامتصاصية تم الحصول على المنحني القياسي الذي يتبع قانون بير بمدى التركيز من5 الى 200 مايكروغرام/25 مللتر. وظهر انحراف سلبي عن قانون بير للتراكيز الأعلى من 200 مايكروغرام/ 25 مللتر وكانت قيمة الامتصاصية المولارية (3×10^4) لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$ وقيمة دلالة ساندل (0.0069) مايكروغرام.سم$^{-2}$.

دقة الطريقة وتوافقها

تم حساب دقة الطريقة وتوافق نتائجها تحت الظروف المثلى من خلال حساب نسبة الاسترجاع وقيم الانحراف القياسي النسبي (RSD) Relative Standard Deviation لثلاثة تراكيز مختلفة (25، 50، 100) مايكرو غرام /25 مللتر من البزموث وتشير النتائج في الجدول (3) إلى ان الطريقة ذات دقة وتوافق جيدين.

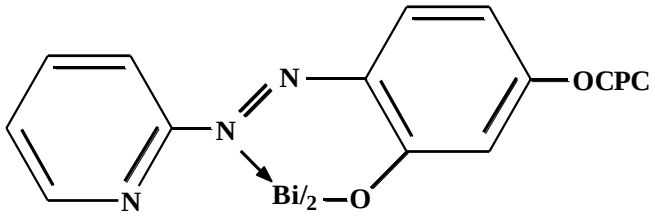
جدول (3): دقة الطريقة وتوافق النتائج

Amount of Bismuth taken(µg)	Recovery*(%)	RSD(%)
25	97.4	±2.14
50	98.4	±1.88
100	99.1	±0.43

*Average of five determinations.

طبيعة المعقد

تمت دراسة النسبة التركيبية للمعقد المتكون بين البزموث والكاشف (PAR) باستعمال طريقة التغيرات المستمرة (Job's method) وطريقة النسبة المولية (mole ratio)[13] واوضحت النتائج ان نسبة تفاعل البزموث الى الكاشف PAR هي 2: 1 وتم حساب معدل ثابت استقرار المعقد[14] وكان (2.45×10^{10}) لتر^2.مول^2.لذلك تكون الصيغة المقترحة للمعقد على النحو الاتي:



Bi-4-(2-pyridyl azo) Resorcinol-CPC Complex

تأثير المتداخلات

لغرض فحص انتقائية الطريقة تمت دراسة تاثير تداخل العديد من الايونات الموجبة (Cu^+, Cu^{+2},Ca^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Be^{2+},Ba^{2+},Ag^+,Al^{3+} Te^{+4}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Na^+, Mn^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Zr^{4+}, Zn^{2+}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, Br^-، والسالبة (SO_4^{2-}, HCO_3^- PO_4^{3-} $C_2O_4^{2}$) في تقدير البزموث بالطريقة المقترحة وتبين ان الطريقة تتمايز بانتقائية جيدة باستثناء بعض الايونات الموجبة مثل Al^{3+}، Fe^{2+}، Mn^{2+}، Ni^{2+}، Zr^{4+}، Cu^{+2}، Zn^{+2} ,Co^{+2} بسبب تفاعلها مع الكاشف،

أما ايونات الفوسفات فان تداخلها يعزى الى حجبها للبزموث.

وتمت دراسة عدد من المضافات (Gum Arabic, Glucose Starch, Lactose) التي يتوقع وجودها في المستحضرات الصيدلانية،اذ حضرت محاليل هذه المضافات بتركيز (1000مايكروغرام/مللتر) لتقدير100 مايكروغرام /25 مللتر من البزموث (III) تحت الظروف المثلى التي تم التوصل اليها مسبقاً وبينت النتائج عدم حدوث تداخل ملحوظ وهذا يعني إمكانية تقدير البزموث (III) في حالة وجود إحدى أو المضافات كافة في المستحضر البيطري.

تطبيق الطريقة

1- التطبيق على نماذج مائية

تم تطبيق الطريقة المقترحة لحساب نسبة استرجاع البزموث (III) بتراكيز مختلفة (25، 50، 100) في نماذج مائية مختلفة مثل ماء الصنبور، وماء النهر ،وماء البئر، وماء الشرب المصنع، وماء الشلال. وأعطت هذه الطريقة نسباً استرجاعية جيدة لكل النماذج المائية في تقدير البزموث (III).

2- التطبيق على المستحضر الدوائي البيطري.

طبقت الطريقة المقترحة في تقدير البزموث (III) على المستحضر البيطري وذلك بأخذ تراكيز مختلفة (25، 50، 100) مايكرو غرام من محاليل المستحضر البيطري المحضرة وبعد تكملة الإضافات بالظروف المثلى التي تم الحصول عليها مسبقاً وتكملة الحجم بالماء المقطر إلى العلامة تم قياس شدة الامتصاص عند الطول الموجي 532 نانوميتر وثم حساب نسبة الاسترجاع وكما موضح بالجدول (4).

جدول (4): نتائج الجزء التطبيقي لتقدير البزموث في المستحضر البيطري

Veterinary Preparation	Bi^{3+} / 25 mL. gμ	Recovery%*
Diaclean2000mg $Bi_5O(OH)_9(NO_3)_4$/Sachet Avico, Jorden	25	100.0
	50	99.0
	100	99.3

Average of five determinations.*

من الجدول السابق يتبين نجاح الطريقة المقترحة في تقدير البزموث (III) في المستحضر البيطري.

مقارنة الطريقة

اعتمد في مقارنة الطريقة على اختبار t [15] وذلك من خلال حساب النسبة المئوية لاستعادة خمسة نماذج من المستحضر البيطري (25، 50، 100) مايكروغرام بزموث (III) باستعمال الطريقة المقترحة والطريقة المذكورة بالادبيات وتشيرالنتائج المبينة في الجدول (5) الى عدم وجود فروق ذات دلالة معنوية بين الطريقة المقترحة والطريقة المعتمدة لتقدير البزموث (III).

جدول (5): مقارنة الطريقة المقترحة لتقدير البزموث (III) بالطريقة المعتمدة

Veterinary preparation	g /Bi^{3+}μ	Recovery,%*		t.exp
		Present method	Literature method[16]	
Diaclean,2000 mg $Bi_5O(OH)_9(NO_3)_4$ /Sachet Avico, Jorden	25	100.0	99.6	0.15
	50	99.0	100.2	0.21
	100	99.3	96.4	1.98

كما تم اجراء مقارنة بين بعض المتغيرات الطيفية للطريقة المقترحة لتقدير البزموث (III) بطرائق طيفية اخرى والنتائج موضحة في الجدول (6).

جدول (6): مقارنة الطريقة

Analytical Parameter	Present Method	Literature Method[18]*	Literature Method**[17]
Reagent	4-(2-pyridylazo) Resorcinol	Benzophenone	Bromopyrogallol Red
Surfactant	CPC	-	Triton X-114
pH	5	-	3.8
Buffer	Sodium acetate-acetic acid	-	Acetic acid – acetate buffer
λ_{max}(nm)	532	485	542
Beer's law rang	0.2-8.0 ppm	0-20 ppm	4.60-120.0 ppb
Molar absorptivity ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$)	3×10^4	8.9×10^3	-
Correlation coefficient (r^2)	0.998	-	0.998
Application of the method	Determination of bismuth in waters, veterinary preparation	Determination of bismuth in pharmaceutical products	Determination of bismuth in human urine sample

* Involves extraction as tetrabutyl ammonium tetraiodobismuthate (III).
** Involves flash point extraction.

يتبين من الجدول السابق أن الطريقة المقترحة لتقدير البزموث بسيطة وحساسة ودقيقة ويمكن تطبيقها بنجاح في نماذج مائية وفي مستحضر بيطري.

الاستنتاجات

تم تطوير طريقة طيفية بسيطة وسريعة وذات حساسية عالية لتقدير البزموث (III) وذلك بتكوين معقد مستقر وحساس بين البزموث (III) والكاشف (PAR) بوجود CPC عند دالة حامضية 5.0 باستعمال محلول منظم، عند الطول الموجي 532 نانوميتر.

وتم الحصول على المنحني القياسي المستقيم الذي يتبع قانون بير بمدى التركيز (5-200) مايكروغرام/ 25 مللتر أي (0.2 – 8) جزء / مليون، بعدها يحصل انحراف سالب (حيود عن قانون بير)، واظهرت النتائج الإحصائية ان الطريقة ذات دقة وتوافق جيدين، وقيمة الامتصاصية المولارية (3×10^4) لتر. مول$^{-1}$. سم$^{-1}$ ودلاله ساندل للحساسية (0.0069) مايكروغرام.سم$^{-2}$. تبين ان الطريقة ذات حساسية عالية ولا تحتاج إلى معالجات أولية للنموذج ولا إلى عملية استخلاص بالمذيب وطبقت الطريقة بنجاح في تقدير البزموث (III) في نماذج مائية و في مستحضر بيطري.

المصادر:

1. Hammond C. R.2004. The Element, in Handbook of chemistry and physics, edition, CRC Press, 81st ,ISBN 0849304857.
2. Gaikwad SH., Mahamuni SV. and Anuse, MA. 2005. Extractive Spectrophotometric determination of bismuth (III) in alloy samples Using 1-amino-4, 4, 6-trimethyl (1H, 4H) Pyrimidine-2-thiol", Indian J. Chem. Tech., 12: 365-368.

3. Bashammakh A. S. 2011. Extractive spectrophotometric determination of bismuth (III) in water using some ion pairing reagents. E- J. Chemistry. 8 (3): 1462-1471.
4. Rastegarzadeh S. and Fatahinia, M. 2011.Design of an optical sensor for determination of bismuth. J. Chin. Chemi. Soci., 58: 136-141
5. Banik A., Batta, S., Bandyopadhyay, D. and Banik, B. K. 2010. A highly efficient bismuth salts catalyzed route for the synthesis of α-aminophosphonates. Molecules. 15: 8205-8213.
6. Badgujar DM., Talawar, MB, Asthana, SN. and Mahulikar, PP. 2010. Synthesis and characterization of methyl nitramino – 2, 4, 6 – trinitrobenzenes using bismuth nitrate pentahydrate as an eco friendly nitrating agent. J. Scie. Indu. Rese.69: 208-210.
7. Pan D., Zhang, L., Zhuang, J., Yin, T., Luand, W. and Oin.W. 2011. On-line determination of lead in tap water at two-step prepared bismuth electrode. Int. J. Elec. Sci.6: 2710-2717.
8. Rancic S. M. and Mandic. S. D.2009.Kinetic spectrophotometric determination of Bi(III) based on its catalytic effect on the oxidation of phenylfluorone by hydrogen peroxide. J. Serb. Chem. Soc. 74(8-9): 977-984.
9. Niazi A. and Afshar. S. K.2011. Design optical sensor for determination of bismuth based in immobilization of 4-(4-nitrophenyl)-1-naphthol on a triacetylcellose membrance. J. Iran. Chem. Res.4: 105-111.
10. Reddy D. V. and Reddy. A. V. 2010. Amperometric determination of bismuth using gallacetophenone phenylhdrazone with the structural elucidation of complex. E-J. chemi. 7 (4): 1290-1295.
11. Leia Q. and Tongxib. Q. 2011.Oscillo-potentimetric titration of bismuth (III) using modified platinum electrode. Chin. J. App. Chemi. DOI: CNKI: SUN: YYHX. 0. 2011-05-020.
12. Yun Y. Cui, F., Genyand. S.and jin. J. 2011.Determination of bismuth (III) in pharmaceutcial products using phosphoric acid as molecular probe by resonance light scattering. Luminescence. DOI: 10. 1002/bio 1357.
13. Delevic R. 1997.Principles of Quantitative Chemical Analysis. Mcgraw-Hill, International Edn., Singapore. pp. 498.
14. Hargis L. G. 1988. Analytical Chemistry, Principles and Techniques. Prentice-Hall International, London. pp. 424-427.
15. Christian G. O. 2004.Analytical Chemistry. 6th Edn., John wiley and sons, Inc., New Yourk, pp. 90.
16. Marczenko Z. 2000. Spectrophotometric Determination of Elements. Ellis Horwood Ltd, Chichester. Chapter 10, pp. 114-120.
17. Afkami A., Madrakian, T. and Siampour.H. 2006.Cloud point extraction spectrophotometric determination of trace quantites of bismuth in urine. J. Braz. Chem. Soc. 17 (4): 797-802.

tetraiodobismuthate (III) with micro crystalline benzophenone. Analytica Chimica Acta. 419: 41-44.

18. Burns D. T. Tungkananuruk ,N. and Thuwasin.S. 2000. Spectro-photometric determination of bismuth after extraction of tetrabutylammonium

Spectrophotometric Determination of Bismuth(III) with 4-(2-pyridylazo) Resorcinol-Application to Waters and Veterinary Preparation

Najih H. Shekho* ***Enas S. Thunoon****

*Department of Chemistry - College of Science - Mosul University

Abstract:

This paper describes the development of a simple spectrophotometric determination of bismuth III with 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) in aqueous solution in the presence of cetypyridinium chloride surfactant at pH 5 which exhibits maximum absorption at 532 nm. Beer's law is obeyed over the range 5-200 µg/25 mL. i.e. 0.2-8 ppm with a molar absorptivity of 3×10^4 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ and Sandell's sensitivity index of 0.0069 $\mu g.cm^{-2}$. The method has been applied successfully in the determination of Bi (III) in waters and veterinary preparation.