التقدير الطيفي للنحاس(II) باستخدام كاشف الاليزارين الاحمر نوع (S) في نماذج بيئية وبيولوجية

خلف فارس السامرائي

قسم الكيمياء ، كلية تربية سامراء ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

(تاريخ الاستلام: ٢٩ / ٥ / ٢٠٠٨ ، تاريخ القبول: ٢٩ / ١٠ / ٢٠٠٨)

الملخص

تضمنت الدراسة تقدير النحاس الثنائي بالطريقة الطيفية باستخدام كاشف الاليزارين الاحمر نوع (S) ((1, 2-dihydroxyanthraquinone sulfonate, ARS بعد ان تم تحديد ظروف التفاعل كالدالة الحامضية (pH) وتاثير كمية الكاشف . كما تم دراسة تاثير الايونات المختلفة المتداخلة على عملية التقدير. وكان اقصى امتصاص لمعقد ايون النحاس الثنائي– اليزارين عند طول موجي قدره 510 نانوميتر وعند دالة حامضية = ٥ و كانت المطاوعة لقانون بير ضمن مدى التراكيز من ١,١×١٠$^{-٥}$ – ٣,٢×١٠$^{-٥}$ مولاري وبحد كشف قدره ٠,٠٣٧ مايكروغرام /مل عند ($S/N = 3$) وبانحراف معياري نسبي قدره ١,٠٣% عند 30 مايكروغرام /مل (n=5).وكانت الامتصاصية المولارية 9.41× 10^3 لتر.مول$^{-١}$.سم$^{-١}$ ومعامل الارتباط 0.9998 . طبقت هذه الطريقة بنجاح على نماذج بيئية وبيولوجية مختلفة تم اخذها من البيئة العراقية.

المقدمة:

يتواجد النحاس بشكل واسع في الاطعمة الحيوانية والنباتية على حد سواء ويعد من العناصر النزرة الاساسية، لكنه في الوقت نفسه يكون من العناصرذات التاثير السمي على الكائنات الحية ، لذلك فاننا بحاجة الى دراسات عدة من اجل الحصول على افضل الطرائق التحليلية الكمية لتقدير النحاس في النماذج الاحيائية والبيئية [١] .

ومن اجل ذلك استخدمت تقنيات عدة لتقدير النحاس، كتقنية كروماتوغرافيا الايون [3-2] وتقنية البريق[4] وتقنية التحليل الكهربائي[7–5] وتقنية البلازما المزدوجة الحثية[11–8]، وتقنية طيف الامتصاص الذري[12–] , [14] وتقنية طيف الاشعة السينية التفلورية[15] ، وتقنية التقدير الطيفي المرئي التي استخدم فيها العديد من الكواشف الكيميائية Tripyridyl TPTZ Triazine[١٦] و PAN 1-2(2-Pyridylazo)-2-naphtho[١٧] و 2-carboxy-2A-hydroxy-5A-sulfoforMacylbenzol ZINCON[١٨] و PAR 4-(2-pyridylazo)resorcinol[١٩] و DDTC Diethyldithiocarbamate[٢٠] و 4, 5-dimercapto-1, 3-dithyol-2-tionate PDTT[٢١] الا انها من الناحية التحليلية تحتاج الى بعض التحسينات .

استخدمت مشتقات الانثروكوينون كعوامل معقدة مخلبية في تقدير العناصر بشكل حساس وانتقائي[٢٢] لذلك تم اختيار كاشف الاليزارين الاحمر نوع (S) كاحد مشتقات الانثروكوينون لتقدير ايون النحاس الثنائي من خلال تكوين المعقد الاحمر اللون (النحاس– اليزارين) الذائب في الماء.

طريقة العمل:

المواد الكيمياوية:

جميع المواد الكيمياوية المستخدمة في البحث ذات نقاوة عالية(analytical grade) ومجهزة من شركة سكما(Sigma) كما تم استخدام الماء الخالي من الايونات في جميع المحاليل المحضرة.

– المحلول المنظم، حامض الخليك – خلات الصوديوم ذو pH=5.0 .

–محلول كاشف الاليزارين الاحمر نوع (S) بتركيز (4.0× 10^{-4}) مولاري والمحضر من اذابة (0.1457 غرام) من المادة النقية في١٠٠٠ مل من الماء الخالي من الايونات.

– محلول الخزين القياسي لايون النحاس الثنائي ذو تركيز (10^{-} 1.3×^{3})مولاري والمحضر من اذابة (0.332 غرام) من $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ في 1000مل من الماء الخالي من الايونات والمجهز من الشركة العامة لصناعة الادوية والمستلزمات الطبية في سامراء .

الاجهزة:

– جهاز قياس الطيف Shimadzu spectrophotometer UV/vis Model 6405 ذو خلية قياس1سم من انتاج شركة Shimadzu اليابانية .

– جهاز قياس الدالة الحامضية pH meter model 3310 من انتاج شركةJeneway الانكليزية.

طريقة تحضير معقد النحاس في النماذج:

نماذج الحليب:

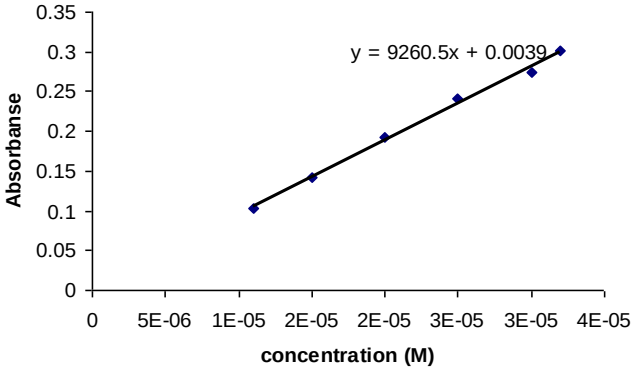
اخذ 50 مل من نموذج حليب البقر من ريف مدينة سامراء وسخن حتى الجفاف واحرق الراسب المتبقي عند درجة حرارة 450° م باستخدام الفرن الحارق الى ان اصبح الرماد ابيضا، برد واذيب في 10 مل من حامض الهيدروكلوريك ذو تركيز 10 % ثم سخن باستخدام حمام بخاري لغرض اتمام اذابة النموذج بشكل تام, نقل المحلول كميا الى قمع فصل سعة 50 مل واضيف اليه 1 مل من حامض الترتريك ذو تركيز 4 عياري[٢١] و٥مل من محلول الخزين لكاشف الاليزارين الاحمر نوع (S) المحضر توا و٥ مل من الكلوروفورمواضيف اليه كمية كافية من هيدروكسيد الصوديوم ذو تركيز ٤ عياري الى ان اصبح المحلول قاعديا ثم رج قمع الفصل بقوة مرات عدة الى ان تم الفصل الكمي للمعقد Cu (II) : ARS الى الطبقة المائية ونقل المحلول الى قنينة حجمية سعة ١٠٠ مل وأكمل الحجم بالماء الخالي من الايونات حد العلامة.

نماذج الماء:

اخذ 50 مل من كل نموذج من نماذج الماء (ماء الحنفية في مدينة سامراء وماء نهر دجلة) واضيف اليه ٥ مل من محلول الخزين لكاشف الاليزارين الاحمر نوع (S) .

منحني المعايرة :

وضع في سلسلة من القناني الحجمية سعة ١٠٠ مل احجام من محلول الخزين(II) Cu تراوحت مابين (٠,٥-٣) مل و٦ مل من محلول الكاشف بتركيز (4.0×10^{-4}) مولاري و ٥ مل من المحاول المنظم ذو الدالة الحامضية ٥ وترك المحلول ليستقر لمدة ٥ دقائق بعد تخفيف المحلول بالماء الخالي من الايونات حد العلامة وقيست الامتصاصية عند ٥١٠ نانوميتر مقابل المحلول الخلب واظهرت نتائج التحليل مطاوعة التراكيز لقانون بير مابين ١.١×١٠^{-٥} - $٣,٢٠\times١٠^{-٥}$ مايكروغرام/ لتر كما في الشكل رقم (١) وان الامتصاصية المولارية 9.41×10^{3}. لتر. مول$^{-١}$. سم$^{-1}$ ومعامل الارتباط 0.9998 .



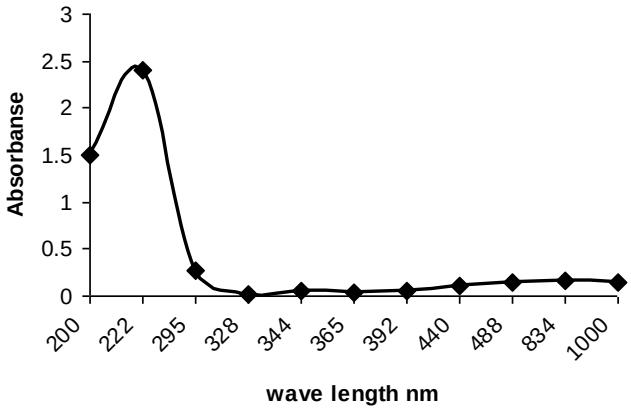
الشكل رقم(١) منحني المعايرة لطريقة تقدير النحاس

النتائج والمناقشة:

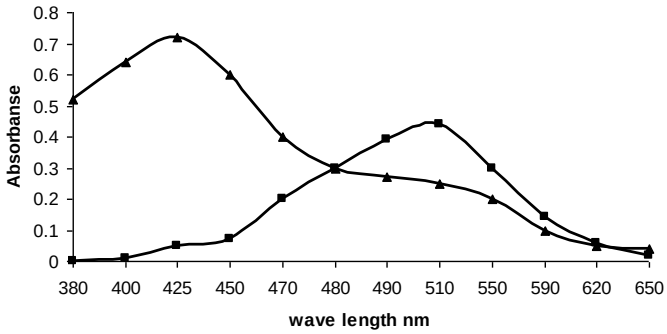
طيف الامتصاص:

وضع ٥ مل من كل من المحلول المنظم ومحلول كاشف الاليزارين الاحمر نوع (S) ومحلول ايون النحاس الثنائي في قنينة حجمية سعة 25 مل واكمل الحجم بالماء الخالي من الايونات حد العلامة وترك المحلول لمدة 5 دقائق وبعد ذلك اجري مسحا للاطوال الموجية مابين ٣٨٠- 660 نانوميتر مقارنة بالمحلول الخلب (blank solution).

يتفاعل ايون النحاس الثنائي مع كاشف الاليزارين الاحمر نوع(S) مكونا المعقدARS : Cu (II) شديد الحمرة في الوسط الحامضي،واعطى هذا المركب امتصاصا اقصى عند الطول الموجي٥١٠ نانوميتر كما في الشكل رقم (2b).



شكل رقم (٢a) طيف الامتصاص لكبريتات النحاس المائية



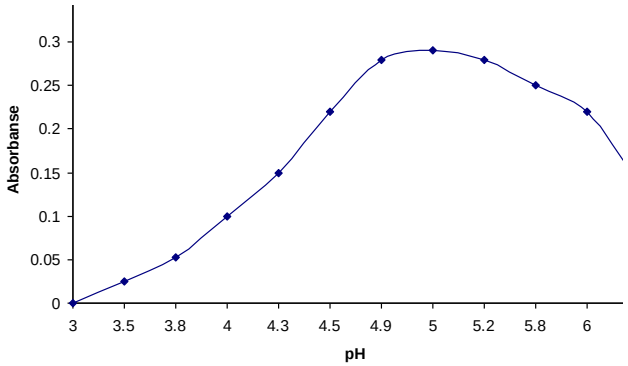
شكل رقم (b ٢) طيف الامتصاص▲ لكاشف الاليزارين و■للمعقد Cu (II):ARS

التوافقية وحد الكشف :

تم حساب توافق هذه الطريقة لتركيز(II) Cu الذي يبلغ 25 مايكروغرام /مـل (باعـادة تحليلـه خمسـة مـرات) فكـان الانحـراف القياسـي النسـبي 1.03%عند (n = 5) مايدل على ان الطريقة ذات توافق عالي. اما حد الكشف للطريقة فكان 0.037 مـايكروغرام /مـل (عند حساب معدل الانحراف القياسي ثلاث مرات للمحلول الخلب)[23,25,26] .

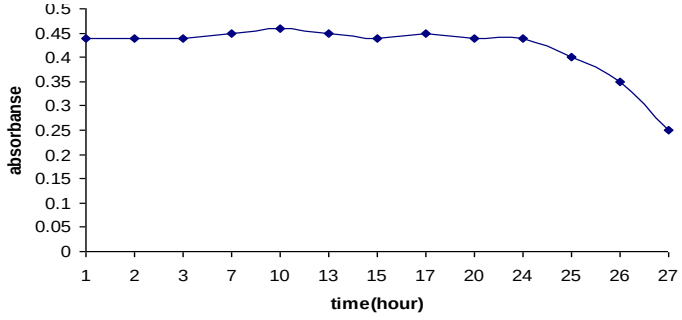
تأثير pH على تعيين Cu (II):

يوضح الشكل رقم(٣) إن الوسط ألحامضي ذو قيمة pH =٥ هو الوسط المناسب لإجراء عملية تعيين(II) Cu ،وان الامتصاص يقل في المحاليل ذات الحامضيه أو القاعدية العالية وذلك لعدم اكتمال تكون المركب المعقد اوتحلله مائيا.



الشكل رقم (٣) تأثير pH علىتغيرامتصاصيةالمعقدCu(II):ARS

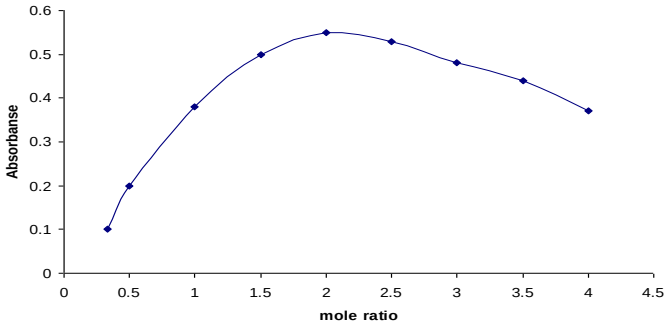
تاثير الزمن على امتصاص المعقد :كان التفاعل بين Cu (II) و كاشف الاليزارين الاحمر نوع (S) سريعا جدا اذ امكن قياس الامتصاص الاعظم مباشرة بعد التخفيف واستمر المركب مستقرا لمدة اربع وعشرين ساعة كما في الشكل رقم (٤).



الشكل رقم (٤) اسقرارية المعقد Cu (II):ARS

نسبة الكاشف: النحاس

تم تعيين نسبة الكاشف: النحاس في المعقد Cu (II) : ARS [23] تحت الظروف المثلى التي تم التوصل إليها فكانت النسبة هي Cu (II) : 2 ARS 1 كما في الشكل رقم (٥)



الشكل رقم(٥) نسبة الكاشف: النحاس في معقدهما

تأثير المتداخلات:

تم دراسة تاثير بعض الايونات المتوقع وجودها في المحلول على تعيين تركيز Cu (II) فوجد ان نسبة التداخل التي تحدث بسبب وجود تلك الايونات لاتتجاوز ±5.0% اذ تم مزج تراكيز مختلفة من هذه الايونات مع محلول Cu (II) ذوتركيز 30 مايكروغرام.لتر$^{-1}$ فكانت الحدود العليا التي يمكن ان تؤثر فيها هذه الايونات على تعيين تركيز النحاس في محاليله كما موضحة في الجدول رقم (1) .كما ان بعض الايونات المتداخلة امكن حجب تاثيرها باستخدام 1مل من الترترات ذات تركيز 1000 مايكروغرام.لتر$^{-1}$ والتي يمكن ان تحجب 500 مايكروغرام.لتر$^{-1}$ من كل من Co (II) و Mn (II) و Fe (II) [24] لذلك فان انتقائية هذه الطريقة تعد جيدة جدا.

تطبيق الطريقة :

لمعرفة امكانية تطبيق هذه الطريقة على المحاليل المختلفة فقد تم تحليل ثلاثة نماذج هي:

ماء الحنفية من مدينة سامراء وماء نهردجلة وحليب بقري والنتائج مبينة في(الجدول رقم ٢) ،كما تم تعيين نسبة الاستردادية والتي تراوحت مابين(٩٩-١٠٢,٥) % الجدول رقم (٣) فتبين ان الطريقة كمية و ذات امكانية تطبيق جيدة جدا عند مقارنتها مع الطريقة المرجع[٢١, 25,٢٧]

جدول رقم (1) الحدود العليا المؤثرة للايونات المتداخلة بوحدات مايكروغرام /مل

Ions	Concentration مايكروغرام /مل
Na^{+}, K^{+} Mn^{2+},Zn^{2+} Mg^{2+},Ba^{2+}, Ca^{2+}, Cd^{2+} ,Sn^{+4}	900
Ni^{2+}	600
Pb^{2+}, Co^{2+} Fe^{3+}, Cr^{3+}	450

جدول رقم (٢) تعيين كمية Cu (II) مايكروغرام /مل في المحاليل

Sample	Standard method	current method*
Tap water	57.17	56.28 ± 0.08
River water	51.75	51.62 ± 0.05
Cow milk	50.34	51.30±0.06

*معدل خمسة قراءات ± الانحراف القياسي النسبي

جدول رقم (٣) تعيين نسبة استردادية Cu (II) المضاف الى المحاليل مايكروغرام /مل

Sample	added	measured	Recovery %
Tap water	10	9.9	99.0
	20	20.2	101.0
	40	40.6	101.5
River water	10	10.25	102.5
	20	20.3	101.5
	40	40.8	102.0
Cow milk	10	9.98	99.8
	20	29.92	99.6
	40	40.08	100.2

الاستنتاجات:

يعد كاشف الاليزارين الاحمر نوع (S) من الكواشف الجيدة في تعيين النحاس بالطريقة الطيفية كما ان هذه الطريقة سهلة وذات حساسية وانتقائية عاليتين مقارنة بالطرائق الاخرى،اضافة الى ان النتائج بينت ان الطريقة متفقة بشكل كبير مع نتائج التحليل للطريقة المرجع ونرى ان الطريقة مناسبة لتعيين النحاس في النماذج الصناعية والبيئية والاحيائية لذلك نوصي باستخدامها في هذا المجال.

المصادر:

1. M. Nejati- Yazdinejad, *Anal .Sci.,* 2006,22,617.
2. C. Lu, J. Lin, C, Huie, and M. Yamada, *Anal .Sci.* ,2003, 19, 557.
3. L. Edmund, J. Alexis, and A. Robert, *The Analyst.,* 1999, 124, 245.
4. N. V. Pechishcheva and K. Yu. Shunyaev. *J. of Anal Chem*., 2008, 63, 412.
5. K. Shiu and F. Song, *Electroanalysis* ., 1998, 10, 256.
6. J. Ruzicka and E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta.*, 1978, 99, 37.
7. A. Hu, R. E. Dessy, and A. Graneli, *Anal. Chem*., 1983, 55,320.
8. P.Ya. Radchenko, V.V. Panivhkiro, and V.V. Skorokhod. *Metalllurgy and metal CeraMics.*, 2000, 39, 18.
9. N. Nishida, M. Kimata, and Y. Arakawa, *Naturwissenchaften.,* 1994,81,498.
10. T.hui, and J.iang,*anal and biological cheM.,* 2003, 375,306.
11. B.WilliaM, and L.Herbert.*Clini Chem*.,1972,18,923.
12. O. Platteau and M. Carillo, *Feul*., 1995, 74, 761.
13. W. R. Wolf and K. K. Stewart, *Anal. Chem*., 1979, *51*, 1201.
14. I. Novozamsky, V.J.G. Houba, H.J. Vander Lee, R. Vaneck and M.D. Mignorance, Commun., *Soil. Sci. Plant Anal*., 1993, 139, 105.
15. Z. Fang, S. Xu, and S. Zhang, *Anal. Chim Acta*., 1984, 164, 41.
16. J. Wei, N. Teshima, S. Ohno and T.Sakai, *Anal Sci*., 2003 ,19, 731.
17. M. Thakur and M. K. Deb, *Talanta*., 1999, 49, 561.
18. J. Ghasemi, Sh. Ahmadi and K. Torkestani., *Anal. Chem. Acta*.,2003,487 , 181.
19.A .Heronides S. O. N. , Ênio , V .Valeria, R. R. C. Sara, C. B. Teresa ,C.U. Mário, K. H. Roberto .,*Braz. Chem. Soc*., 2005,16 .1 .
20. J. F. van Staden and A. Botha *Talanta.,* 1999, 49, 1099.
21. V.J. Karapetian, and A.B. Swetliana, *J Dairy Sci*., 1981, 64.
22. A. N. Diaz, Talanta., 1991, 38, 571.
23. J. D. Dick, *Anal. Chem*., 1972, McGraw-HillInc., 607.
24. Z. Marczenko, *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*., 1986, Ellis Horwood, 76.
25. K. Suvardhan, K. Suresh KuMar, K.M. Reddy,and P. Chiranjeevi, *Proceedings of the Third International Conference on Environment and Health*., *Chennai, India*., 2003, 562.
26. J. N. Miller and T.C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*., 2000, Pearson Edu, Ilarlow.
27. *Annual Book of ASTM Standards.,* 2002. Vol. 11, 743.

Spectrophotometric determination of Copper (II) using Alizarin red reagent type (S) in environmental and biological samples.

Khalaf Faris Assamarrai

Department of Chemistry, College of education Samarra, University of Tikrit , Tikrit , Iraq

(Received 29 / 5 / 2008, Accepted 29 / 10 / 2008)

Abstract:

The spectrophotometric estimation of Cu(II) based on complexation reaction with alizarin red S (1, 2-dihydroxyanthraquinone sulfonate, ARS) has been studded under experimental conditions (pH of the sample and the mole ratio of Ligand: Cu (II)). The interfering effects of different foreign ions were investigated. Copper ion was determined by measuring the absorbance of the Cu (II):ARS complex at 510 nm with pH = 5. Beer's law was obeyed over the concentration range of 0.0011 – 0.0320 M, and the detection limit (S/N = 3) was 0.038 μ g/ ml. The relative standard deviation at 20 μ g/ ml was 1.02% (n = 5). This method is simple and sensitive for determination of Cu (II) ion and was applied for environmental and biological samples token from Iraqi environment.