طريقة طيفية سريعة وحساسة وانتقائية لتعيين الموليبدنيوم (VI) والتنكستن (VI) في عينات ملحية محلية بأستخدام كاشف عضوي جديد 2-(6-برومو-2-بنزوثيازوليل ازو)-4-كلوروفينول

قاسم حسن كاظم / جامعة بابل – كلية العلوم – قسم الكيمياء

الخلاصة :

حضر الكاشف العضوي الجديد 2-(6-برومو-2-بنزوثيازوليل ازو)-4-كلوروفينول (6-BrBTACl) واستخدم في التقدير الطيفي للموليبدنيوم (VI) والتنكستن (VI) ، هذا الكاشف يتفاعل مع الموليبدنيوم ويكون معقد اصفر عند pH = 2 –4.5 ومع التنكستن يعطي معقد وردي عند pH =5.0 – 7.0 .

مدى التراكيز التي تطاوع قانون بير(0.01 – 1.6) جزء بالمليون و(0.05 – 4) جزء بالمليون للموليبدنيوم والتنكستن على التوالي ، قيم معامل الامتصاص المولاري وحساسية ساندل وجدت انها تساوي 1.352×10^5 ، 9.422×10^4 لتر مول $^{-1}$.سم$^{-1}$ و 0.00012 ، 0.00027 مايكروغرام.سم$^{-2}$ لكل من معقد الموليبدنيوم والتنكستن على التوالي .

حد الكشف ، ثابت الاستقرارية ، الانحراف القياسي المئوي ، الخطأ النسبي والاسترجاع بالمئة لهذه الطريقة الطيفية ولتركيز (1.5) جزء بالمليون من محلول قياسي لكلا الايونين المدروسين قد تم تحديدها .

تم دراسة تأثير الايونات المتداخلة Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^{+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , CrO_4^{2-} على معقدي الموليبدنيوم والتنكستن ، وتم حجبها باستخدام عوامل حجب مناسبة .

طبقت هذه الطريقة الطيفية في تعيين كلا الايونين في عينات ملحية محلية مثل الصخور الملحية والبراين ومقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع طريقة الامتصاص الذري اللهبي بالنسبة الى الموليبدنيوم ومع طريقة الثايوسيانات بالنسبة الى التنكستن .

Abstract:

A new chromogenic reagent , 2-(6-Bromo-2-benzothiazolylazo)-4-chlorophenol (6-BrBTACl) was synthesized . A sensitive , selective and rapid method was used for the determination of molybdenum (VI) and tungsten (VI). 6-BrBTACl reacts with Mo(VI) in the pH range (2.0 – 4.5) to form yellowish complex and reacts with W (VI) in the pH range (6.0 – 7.5) to form pink complex . Beer`s law is obeyed in the concentration range 0.01 – 1.6 ppm and 0.05 – 4 ppm for Mo(VI) and W(VI) , respectively . The molar absorptivity and Sandell`s sensitivity values of Mo (VI) and W (VI) complex were found to be 1.352×10^5 , 9.422×10^4 $l^2.mol^{-1}.cm^{-1}$ and 0.00012 , 0.00027 $\mu g.cm^{-2}$ at λ_{max} 392 , 508 nm , respectively .

The detection limit , stability constant , relative standard deviation , relative error , and recovery for this spectrophotometric method were estimated for (1.5) ppm standard solution of Mo (VI) and W (VI) complexes .

The most important interferences were due to Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^{+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , CrO_4^{2-} , were studied , and suitable masking agents were used . This method was applied for the

determination of Mo (VI) and W (VI) in samples of local common salts , such as brines and rocks salt. The results obtained were compared with flame atomic absorption method for Mo (VI) , and with thiocyante method for W (VI) .

المقدمة :

يستخدم كل من الموليبدنيوم والتنكستن وسبائكهما في تطبيقات صناعية كثيرة خاصة عندما يتطلب مقاومة عالية لدرجات الحرارة ، ابتدءاً من سلك المصباح الى الفولاذ شديد الصلابة . اذ يدخلان هذين الفلزين في تكوين سبائك عديدة مع مختلف العناصر مثل تصنيع سلك الانبوب المضاعف الالكتروني وفي تصنيع المزدوجة الحرارية التي تتحمل درجات حرارية عالية خاصة اذا تم سبك كل منهما مع عنصر الرينيوم [2,1] . يستعمل التنكستن في صناعة المصابيح شديدة التوهج اضافة الى دخوله لوحده او مع عناصر اخرى مثل الموليبدنيوم في صناعة سبيكة الفولاذ او السبائك غير الحديدية الشديـــدة الصلابة [3-4] .

كذلك الموليبدنيوم فأنه يمكن ان يستخدم مع اليورانيوم في المفاعلات النووية ومركباته تستخدم كمحفزات للتخلص من الكبريت في صناعة المنتجات النفطية [5] .

يتواجد الموليبدنيوم بكميات كبيرة في خاماته مثل الموليدنيت MoS_2 والبولونيت $CaMoO_4$ والولفينيت $PbMoO_4$ [6] ويتواجد مع التنكستن بكميات اثرية في التربة والماء والنبات وله الدور الاساس في تثبيت النتروجين في التربة بايولوجياً[7-8] وفي الحيوان والانسان حيث وجد له تأثيراً ملازماً لاكسدة الزاينثين وتحويل النحاس [9] ، كما انه يمنع تسوس الاسنان [10] .

ونظراً للاهمية الصناعية والتطبيقات الواسعة والتأثيرات البيئية لهذين الفلزين جعلت الكيميائيين التحليليين يهتمون بتعيينهما طيفياً وبطرق متعددة منها الامتصاص الـذري الكهروحراري [11-14] والتفلور [15-17] والانبعاث الذري [18-19] .

استخدمت الكواشف العضوية في التقدير الطيفي لكميات ضئيلة لهذين الفلزين في عينات ذات منا شيء مختلفة [20-22]

فقد استخدم Sosaki [23] وجماعته الكاشف O,O`-bis(2-Methylhexyl)dithio phosphoric acid بتقدير الموليبدنيوم في السبائك عند الطول الموجي 503 نانوميتر وبمعامل امتصاص مولاري (ε) يساوي 9.6×10^{-3} لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$، كما قُدر نفس الفلز في التربة والماء باستخدام الكاشف isothiphenolyl hydrochloride من قبل Metwanki [24] وجماعته اذ يتكون معقد ملون يمتص عند الطول الموجي 461 نانوميتر و (ε) تساوي 3.28×10^{4} لتر.مول-1.سم-1 . واستخدمت صبغة المليخايت الخضراء في تقدير التنكستن في الفولاذ بطريقة طيفية مطورة [25-26] نتيجة لتكون معقد ارتباط ايزو متعدد الايون – موليبدوتنكستن و (ε) تساوي 7.1×10^{3} لتر.مول-1.سم-1 ، كما قام Kasim [27] وجماعته من تقدير التنكستن السداسي في المحاليل المائية باستخدام الكاشف 2-Aminophenyl-4-(3,4-dihydroxyphenyl)thiazol hydrochloride حيث يعطي معقد يمتص عند الطول الموجي 344 نانوميتر و (ε) تساوي 17.4×10^{3}لتر.مول-1.سم-1 وبحد كشف يصل الى 0.01 جزء بالمليون .

يتضمن هذا البحث تقدير المولبيدنيوم (VI) والتنكستن (VI) في عينات ملحية محلية مأخوذة من مملحة السماوة ومملحة الفاو في العراق وبطريقة طيفية سريعة وحساسة وانتقائية باستخدام الكاشف العضوي الجديد 2-(6-بروموـ2- بنزوثيازوليل ازو)-4-كلوروفينول والذي سبق ان حضر حديثاً في مختبرنا [28] اذ درست صفاته الفيزيائية والطيفية ومن ثم استخدم في التقدير الطيفي لكميات ضئيلة من النيكل والنحاس في عينات لمصل دم الانسان والماء . وهذا الكاشف هو احد مشتقات الثيازوليل ازو والتي تعتبر من الكواشف المولدة للصبغة Chromogenic reagent ومن الدلائل الفلزية الملونة [29] Metallo chromic indicators .

الجزء العملي

الاجهزة المستخدمة

- مطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية ثنائي الاشعاع وذو خلايا من الكوارتز

Uv-visible spectrophotometer -160, Shimadzu, Japan

Uv – visible spectrophotometer – Sp8-100, Pye Unicam, England.

حيث استخدم الاول لرسم اطياف كل من محاليل الكاشف ومعقدي الموليبدنيوم (VI) والتنكستن (VI) مع الكاشف ، بينما الثاني استخدم في بقية التجارب لقياس الامتصاصية عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم (392) نانوميتر و (508) نانوميتر لكل من معقد الموليبدنيوم والتنكستن على التوالي

- جهاز قياس الدالة الحامضية pH-Meter PW 9421 ,Philips, England
- جهاز قياس التوصيلية المولارية Digital conductivity Meter (Alpha-800), England
- جهاز قياس درجة الانصهار Electrothermal Melting point, Gowllands, England
- جهاز الامتصاص الذري اللهبي

Flame Atomic Absorption spectrophotometer, Perkin – Elmer, U.S.A

- ميزان حساس الكتروني ذي اربعة مراتب عشرية

Balance BP 3015 , Sartorius, Germany

المواد الكيمياوية وطرق العمل

المواد الكيمياوية المستخدمة في هذا البحث مجهزة من شركات مختلفة هي Fluka, Merck, B.D.H وبدرجة عالية من النقاوة وقد استخدم الماء المقطر اللاايوني في تحضير كل المحاليل المحضرة في هذا البحث .

تحضير الكاشف 2-(6-برومو-2-بنزوثيازوليل ازو)-4- كلوروفينول (6-BrBTACl)

حضر حديثاً هذا الكاشف (6-BrBTACl) سنة 2005 في مختبرنا [28] وبأتباع طريقة Huseyinli[30] وجماعته مع بعض التعديلات عن طريق ديدزة 2- امينو-6-بروموبنزوثيازول مع بارا كلوروفينول. اذ تم اذابة (1.145) غرام (0.005) مول من مشتق الثيازول في مزيج مكون من 5 مليلتر من حامض الهيدروكلوريك المركز و (20) مليلتر من حامض الخليك الثلجي و 25 مليلتر ماء مقطر لاايوني وبرد المزيج الى درجة الصفر المئوي ، ثم اضيف الى هذا الناتج محلول نتريت الصوديوم المحضر من اذابة (0.345) غرام (0.005) مول من نتريت الصوديوم في 5 مليلتر ماء مقطر قطرة فقطرة مع التحريك المستمر مع ضمان عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق الصفر المئوي ، بعد ذلك تُرك المحلول لمدة 10 دقائق ليستقر واتمام عملية الديدزة، ثم اضيف محلول الدايزونيوم هذا قطرة فقطرة الى محلول حجمه 50 مليلتر مكون من 0.642 غرام (0.005) مول بارا كلوروفينول و 1 غرام هيدروكسيد الصوديوم المذابان في الماء المقطر والمبرد الى درجة الصفر المئوي ، عندها تلون المزيج للتفاعل باللون البرتقالي بعد ذلك اضيفت كمية من الماء المبرد وجعل الوسط ذي pH=6 وترك المزيج لمدة 6 ساعات ترسب الكاشف العضوي

(6-BrBTACl) ذي اللون البرتقالي ، رشح وغسل عدة مرات بالماء المقطر واعيدت بلورته بالكحول الاثيلي المطلق وجفف وتم التأكد من نقاوته بـ TLC وقياس درجة انصهاره وكانت مساوية الى (181 مْ) وتحليل العناصر الدقيق C.H.N .

تحضير المحاليل القياسية

- محلول الكاشف (6-BrBTACl) بتركيز 0.01 مولاري

حضر بأذابة 0.921 غرام من الكاشف المحضر النقي في 50 مليلتر من الكحول الاثيلي المطلق واكمل الحجم الى 250 مليلتر باستخدام الكحول الاثيلي المطلق .

(1000 ppm) محلول الموليبدنيوم (VI) : حضر باذابة 0.5303 غرام من $(NH_4)_2MoO_4$ بالماء المقطر واكمل الحجم الى 250 مليلتر وحضرت منه سلسلة من المحاليل ذات التراكيز المخففة القياسية .

(1000 ppm) محلول التنكستن (VI) : حضر بأذابة 0.4470 غرام من $Na_2WO_4.2H_2O$ بالماء المقطر واكمل الحجم الى 250 مليلتر ومن هذا المحلول حضرت سلسلة من المحاليل ذات التراكيز المخففة القياسية .

طيف الامتصاص لمعقد الموليبدنيوم (VI) والتنكستن (VI) مع الكاشف (6-BrBTACl)

تم اجراء مسح طيفي للكاشف المذاب في الكحول الاثيلي المطلق ذي تركيز 1×10^{-3} مولاري في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية مقابل المذيب (الكحول الاثيلي) كمرجع ، بعد ذلك اخذ 1 مليلتر من محلولي الموليبدنيوم والتنكستن وبتركيز 5 جزء بالمليون كلاً على انفراد في قنينتين حجميتين سعة 10 مليلتر واضيف لكل محلول 3 مليلتر من محلول الكاشف ذي التركيز 1×10^{-3} مولاري واكمل الحجم بالماء المقطر اللايوني ، ثم اجري مسح طيفي لمحلولي المعقدين مقابل محلول الكاشف المحضر بنفس الطريقة كمرجع وذلك لغرض تحديد الطول الموجي للامتصاص الاعظم λ_{max} لكل من معقدي الموليبدنيوم والتنكستن مع الكاشف (الشكل 1).

تحديد الظروف الفضلى للمعقد

لقد تبين من الفقرة السابقة ان λ_{max} لمعقد الموليبدنيوم تساوي 392 نانوميتر ولمعقد التنكستن تساوي 508 نانوميتر ، بعد ذلك اجريت التجارب التالية لتحديد الظروف الفضلى لتكون كل معقد وهي :

1- تأثير تركيز (حجم) الكاشف المضاف

أ- اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر ووضع في كل منها (1) مليلتر من محلول ايون الموليبدنيوم (VI) ذي تركيز (3) جزء بالمليون ثم اضيف على التوالي حجوم تراوحت مابين (0.5 - 5) مليلتر من محلول الكاشف ذي التركيز 1×10^{-3} مولاري ثم اكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وقيست الامتصاصية لها عند λ_{max} 392 نانوميتر مقابل محلول الكاشف المحضر بنفس الطريقة كمرجع ولكل المحاليل المقاسة .

ب- اعيدت نفس طريقة العمل المتبعة في (أ) لتحديد حجم الكاشف اللازم لاتمام التفاعل ولكن باستخدام (3) جزء بالمليون من محلول ايون التنكستن (VI) وقياس الامتصاصية لجميع المحاليل المحضرة عند λ_{max} 508 نانوميتر مقابل محلول الكاشف كمرجع .

2- استقرارية المعقدين قيد الدراسة مع الزمن وتاثير درجة الحرارة

اخذت قنينتان حجميتان سعة (10) مليلتر ووضع في الاولى (1) مليلتر من ايون الموليبدنيوم ذي تركيز (3) جزء بالمليون وفي الثانية وضع (1) مليلتر من ايون التنكستن ذي التركيز (3) جزء بالمليون واضيف لكل قنينة حجم (3) مليلتر من الكاشف واكمل الحجم بالماء المقطر وقيست الامتصاصية لمحلول القنينة الاولى عند λ_{max} 392 نانوميتر ولمحلول القنينة الثانية عند λ_{max} 508 نانوميتر مقابل محلول الكاشف كمرجع وعند فترات زمنية مختلفة (5 دقائق الى 48 ساعة) .

وحضرت نفس المحاليل اعلاه ووضعت مع قنينة المحلول المرجع في حمام مائي ذي درجات حـــــرارة (5 – 50) مئوي وقيست الامتصاصية لها بعد عشرة دقائق عند نفس λ_{max} لكل معقد مقابل محلول الكاشف كمرجع .

3- تاثير الدالة الحامضية Effect of pH

أ- اخذت مجموعتان من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر ووضع في كل منها (1) مليلتر من محلول ايون الموليبدنيوم (VI) ذي تركيز (3) جزء بالمليون ، ثم اضيف الى المجموعة الاولى حجوم مختلفة من محلول 0.01 مولاري هيدروكسيد الصوديوم وللمجموعة الثانية من القناني اضيف حجوم مختلفة من 0.01 مولاري حامض HCl وبذلك تم الحصول على مدى واسع من الدالة الحامضية يتراوح مابين (2-10) ، بعد ذلك اكمل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر وقيست الامتصاصية لجميع هذه المحاليل عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم لمعقد الموليبدنيوم 392 نانوميتر مقابل محلول الكاشف كمرجع .

ب- اعيدت نفس طريقة العمل المتبعة في الفقرة (3-أ) ولكن باستخدام (3) جزء بالمليون من محلول ايون التنكستن (VI) وقيست الامتصاصية عند λ_{max} 508 نانوميتر .

4- تأثير المذيب على معقد الموليبدنيوم

أ- تم دراسة تأثير المذيب على معقد الموليبدنيوم باستعمال اربعة مذيبات عضوية مختلفة هي الكلوروفورم ورابع كلوريد الكاربون ونايتروبنزين والسايكلوهكسان .

حيث اخذت ثلاثة قناني حجمية سعة (10) مليلتر ووضع في كل واحدة منها (1) مليلتر من محلول ايون الموليبدنيوم (VI) بتركيز (3) جزء بالمليون ثم اضيف الى كل منها (3) مليلتر من الكاشف ذي التركيز (1×10^{-4}) مولاري ثم اكمل الحجم لجميعها بالكلوروفورم لحد العلامة واخذت قنينة رابعة ووضع فيها فقط (3) مليلتر من نفس الكاشف واكمل الحجم ايضاً بالكلوروفورم . بعد ذلك نقل كل محلول الى قمع فصل سعة (50) مليلتر خاص به ، وتم مزج المحاليل جيدا ثم فصلت الطبقات العضوية عن المائية وجففت بكبريتات الصوديوم الجافة ، ثم قيست الامتصاصية عند λ_{max} 392 نانوميتر للطبقات العضوية الثلاثة مقابل الكاشف المستخلص بنفس الطريقة كمرجع .

ثم اعيدت نفس طريقة العمل المذكورة ولكن باستخدام مذيبات رابع كلوريد الكاربون والنايتروبنزين والسايكلوهكسان وقياس الامتصاصية للمعقد .

ب- تأثير المذيب على معقد التنكستن

اتبعت نفس طريقة العمل التي استخدمت في (أ) لمعقد الموليبدنيوم وبنفس المذيبات ولكن قياس الامتصاصية للمعقدات المفصولة يكون عند λ_{max} (508) نانوميتر .

5- منحني المعايرة

أ- اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر ووضع فيها الحجوم المحسوبة لمحلول ايون الموليبدنيوم (VI) القياسي بما يحقق تراكيز تراوحت مابين (0.01 – 1.6) جزء بالمليون ، ثم اضيف لكل منها (3) مليلتر من محلول الكاشف ذي تركيز (1×10^{-3}) مولاري مع اتباع بقية الظروف الفضلى لتكون المعقد ثم اكمل الحجم بالماء المقطر وقيست الامتصاصية لجميع هذه المحاليل عند λ_{max} 392 نانوميتر مقابل محلول الكاشف كمرجع .

ب- اتبعت نفس طريقة العمل في (أ) ولكن باستخدام التراكيز (0.05-4) جزء بالمليون لمحلول ايون التنكستن القياسي وقياس الامتصاصية لجميع المحاليل عند λ_{max} 508 نانوميتر مقابل محلول الكاشف كمرجع .

التطبيقات

لغرض اجراء تطبيق للطريقة المتبعة في هذا البحث في تقدير الموليبدنيوم والتنكستن في صخور ملحية مأخوذة من مملحة السماوة ومملحة الفاو وفي المحلول الملحي (البراين) والمحضر في معمل الحرير الصناعي في الهندية / العراق والمستخدم للاغراض الانتاجية .

حضرت هذه العينات وفقاً لطريقة العمل في ادناه وبعد ذلك تم تعيين العنصرين المذكورين بالطريقة الطيفية قيد البحث باستخدام الكاشف العضوي 6-BrBTACl اضافة الى مقارنة النتائج المستحصلة مع طريقة الامتصاص الذري اللهبي بالنسبة الى عنصر الموليبدنيوم ومحلول البراين وبطريقة الثايوسيانات [30] بالنسبة الى التنكستن .

1- عينة المحلول الملحي (البراين) :

حفضت هذه العينة في قنينة زجاجية نظيفة خاصة محكمة السد وتم معايرتها مع محلول نترات الفضة ووجد ان عيارتها تساوي (6) عياري .

2- عينات الصخور الملحية :

جلبت عينتان احداهما مأخوذة من مملحة السماوة والاخرى ماخوذة من مملحة الفاو ، وأذيبت كل منها وعلى انفراد في (250) مليلتر من الماء المقطر اللايوني في بيكر زجاجي وتركت لفترة زمنية لكي تترسب الاطيان العالقة والشوائب غير الذائبة في القعر . ترك الراسب الطيني واخذ المحلول الملحي الى فرن التجفيف ليجف وبدرجة حرارة (100)°م ولمدة (24) ساعة . ثم سحقت العينتان الجافتان بمطحنة لضمان تجانسهما وحضرت منهما المحاليل الملحية بالعيارية المكافئة للمحلول الملحي (البراين) وهي (6) عياري

3- قدرت نسبة الموليبدنيوم والتنكستن في المحاليل المحضرة من هاتين العينتين وكذلك في محلول البراين باستخدام منحني المعايرة غير المباشرة (الاضافات القياسية) وبمذيب الماء المقطروبعد اضافة حامض النتريك المركز لاكسدة الموليبدنيوم والتنكستن الى الحالة السداسية وباستخدام الكاشف العضوي BrBTACl بعد تطبيق الظروف الفضلى لكل معقد مع اضافة عوامل الحجب ولكل محلول لغرض زيادة انتقائية الطريقة التحليلية وهي (1) مليلتر من محلول (2%) حامض الاسكوربك لحجب ايونات

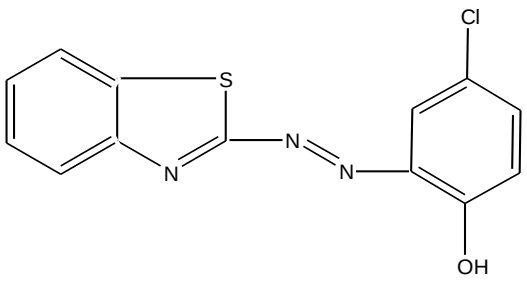
Ag^{+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , CrO_4^{2-} .كما انه تم حجب التنكستن عن الموليبدنيوم عند تقديره بهذه العينات باضافة (2) مليلتر من (1%) ترترات الصوديوم بينما حُجب الموليبدنيوم عن التنكستن باضافة (1) مليلتر من (0.1) مولاري حامض الاوكزاليك .

النتائج والمناقشة

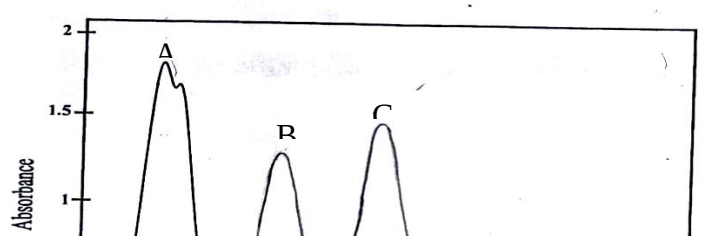
يتفاعل الكاشف (6-BrBTACl) مع الموليبدنيوم (VI) ويكون معقد اصفر مستقر يعطي قمة امتصاص عند λ_{max} 395 نانوميتر بينما يعطي هذا الكاشف مع التنكستن (VI) معقداً وردي محمر مستقر يعطي قمة امتصاص عند λ_{max} 508 نانوميتر . دُرست الظروف الفضلى لتكوين هذين المعقدين مع الكاشف مثل حجم (تركيز) الكاشف ، الفترة الزمنية ، درجة الحرارة ، الدالة الحامضية ، تأثير المذيب المستخدم ، تأثير ايونات العناصر الاخرى التي يمكن ان تتفاعل مع هذا الكاشف ضمن نفس ظروف التجربة المنتخبة وتسبب تداخلات مع المعقدين قيد الدراسة . كل هذه العوامل حُددت في هذه الدراسة لغرض زيادة سرعة وحساسية وانتقائية الطريقة الطيفية المتبعة في تقدير الموليبدنيوم (VI) والتنكستن (VI) بهذا الكاشف .

طيف الكاشف

يبين الشكل (1) الصيغة التركيبية للكاشف 6-BrBTACl والشكل (2) اطياف الامتصاص لكل من الكاشف (BrBTACl) بمذيب الكحول الاثيلي ولمعقدي Mo(VI)-BrBTACl و W(VI)-BrBTACl مقابل الكاشف كمرجع . اذ يعطي الكاشف ثلاثة قمم رئيسية الاولى عند 266 نانوميتر والثانية عند 334 نانوميتر وهذه القمم تمثل الاثارات الموضعية ($\pi \rightarrow \pi*$) للحلقات الاروماتية ، اما القمة الثالثة فظهرت عند 428 نانوميتر وهذه تمثل الانتقالات الالكترونية ($\pi \rightarrow \pi*$) العائدة للحلقة المقترنة من خلال مجموعة الازو الجسرية $(-N=N-)$ الخاصة بانتقال الشحنة charge transfer والمعروف عن هذه الانتقالات انها تحدث بصورة رئيسية من حلقة البنزين الى الحلقات غير المتجانسة [30] . وقد وجد بالتجربة عدم تأثر مواقع هذه القيم عند تغير قيمة الدالة الحامضية لمحلول الكاشف من (2.0 – 7.5) ، بينما يعطي الموليبدنيوم (VI) مع الكاشف قمة عظمى عند الطول الموجي 392 نانوميتر والتنكستن (VI) قمة عظمى عند الطول الموجي 508 نانوميتر وهما قمم مغايرة لقمم امتصاص الكاشف والتي عندها يعطي الكاشف امتصاصية قليلة جداً ولذلك لايمكن ان تتداخل هذه القمم مع قمم الكاشف عند استخدامها في تقدير هذين الايونين في محاليلهما المائية وعند اجراء التطبيق لهذه الطريقة الطيفية في عينات ذات مناشيء مختلفة . وكل قياسات الامتصاصية لهذين المعقدين اجريت عند 392 ، 508 نانوميتر لكل من الموليبدنيوم والتنكستن على التوالي .



شكل (1) : يوضح الصيغة التركيبية للكاشف 6-BrBTACl



شكل (2) طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية A/ للكاشف 6-BrBTACl بتركيز 1×10^{-3} مولاري في الايثانول B / لمعقد الموليبدنيوم (VI) بتركيز 5 جزء بالمليون ، C / لمعقد التنكستن (VI) بتركيز 5 جزء بالمليون

تأثير حجم (تركيز) الكاشف

تمت دراسة تأثير تركيز الكاشف المضاف على المعقدين الناتجين قيد الدراسة وذلك من خلال تثبيت حجم محلول ايون الموليبدنيوم والتنكستن (1) مليلتر ذي تركيز (3) جزء بالمليون لكل منهما وتغيير في حجم الكاشف 6-BrBTACl المضاف ذي تركيز (1×10^{-3}) مولاري من (0.5 – 5) مليلتر وذلك لغرض الحصول على تكون معقد ذي لون اكثر وضوحاً وثباتاً ومن ثم قياس الامتصاصية لجميع المحاليل المحضرة وعند λ_{max} لكل معقد فأظهرت النتائج ان افضل حجم من الكاشف لاستكمال التفاعل يساوي (3) مليلتر والذي عنده نحصل على معقدين ذي لون اكثر وضوحاً ويعطيان اعلى امتصاصية .

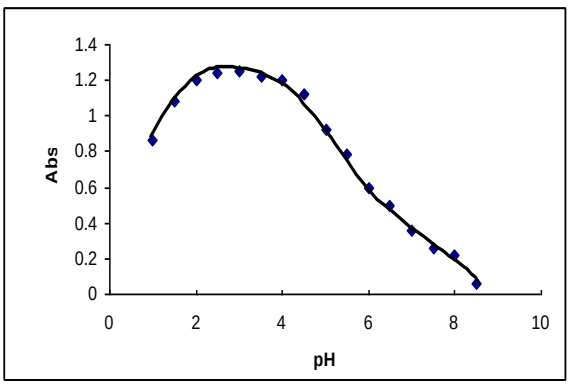
تأثير الفترة الزمنية ودرجة الحرارة

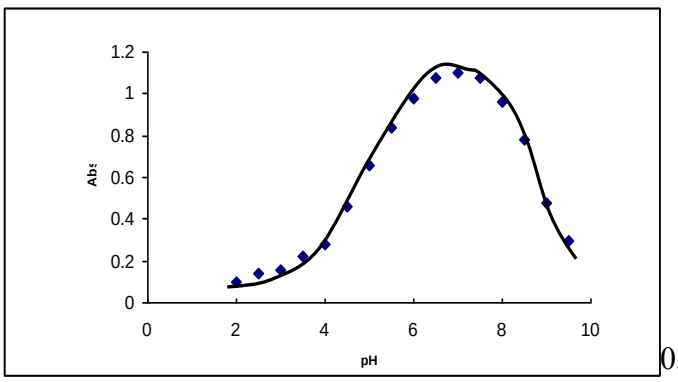
وجد من خلال التجربة ان المعقدين المدروسين مع الكاشف مستقرين لفترة زمنية تصل الى (48) ساعة وذلك نتيجة لبقاء الامتصاصية لهما ثابتة خلال هذه الفترة ، وثبتت فترة خمسة دقائق بأعتبارها الوقت الافضل لاكمال التفاعل مابين الكاشف وهذين المعقدين .

كذلك درس تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقدين مع هذا الكاشف ، اذ اظهرت النتائج ان معقدي الموليبدنيوم (VI) والتنكستن (VI) مستقرين بدرجة حرارة (15 – 30)°م بعدها تقل الامتصاصية لهما وهذا يمكن ان يعزى الى تفكك المعقدين او تبخرهما بدرجات حرارة اعلى من 30°م ولذلك يفضل دراسة هذين المعقدين عند هذا المدى من درجات الحرارة .

تأثير الدالة الحامضية

تمت دراسة تأثير الدالة الحامضية على معقدي الموليبدنيوم والتنكستن مع الكاشف وذلك لغرض تحديد مدى الـpH المناسب لتعيين هذين الايونين . إذ يبين الشكلين (3 و4) تأثير pH المحلول على امتصاصية المعقدين وعند λ_{max} لكل منهما . إذ يلاحظ من الشكل (3) ان معقد الموليبدنيوم يمكن دراسته عند مدى من pH = 2.0 – 4.5 وافضل pH عند 3 ، بينما معقد التنكستن فأنه يمكن دراسته عند مدى من pH = 6.0 – 7.5 وافضل pH عند 7.0 (الشكل 4) .





الشكل (3) : تأثير الدالة الحامضية على معقد الموليبدنيوم **الشكل (4) : تأثير الدالة الحامضية على معقد التنكستن**

ان سبب نقصان الامتصاصية لكلا المعقدين المدروسين عند الحامضية العالية للمحلول (pH <2) يمكن ان يعزى الى نقصان في فعالية الكاشف تجاه التفاعل مع هذين الايونين نتيجة لتكون آيون الازوليوم الموجب والناتج من ارتباط البروتون مع المزدوج الالكتروني غير المتأصر والموجود على نايتروجين حلقة الثايوزول مما يسبب نقصان في تركيز المعقدين الناتجين ، اما سبب نقصان الامتصاصية عند القاعدية العالية (pH>7.5) للمعقدين وخاصة معقد التنكستن فأنه يعزى الى حصول ازاحة نحو اطوال موجية اعلى للكاشف بسبب ظهور مجموعة كروموفورية جديدة في الكاشف وتغير لون محلوله عند هذه القيمة من الدالة الحامضية وكذلك حصول منافسة مابين ايون الهيدروكسيد والكاشف للتفاعل مع هذين الايونين [32] مما يسبب نقصان كمية المعقدين الناتجين وبالتالي نقصان الامتصاصية .

تأثير المذيب

تم استخلاص وفصل معقدي الموليبدنيوم والتنكستن مع الكاشف بمذيبات عضوية مختلفة هي الكلوروفورم ورابع كلوريد الكاربون والنايتروبنزين والسايكلوهكسان وقد لوحظ للمذيب العضوي دوراً كبيراً في عملية الاستخلاص للمعقدات الفلزية المتعادلة من خلال تحسن قيمة الامتصاصية للمعقدين قيد الدراسة وارتفاعها في المذيب العضوي مما هو عليه من المذيب المائي ويعود سبب ذلك الى كون الكاشف العضوي المستخدم 6-BrBTACl ذات طبيعة كارهة للماء وبأحاطته لايون الفلز الموجب وهو يسلك سلوك بقية العضيدات الكارهة للماء التي تفضل التمذوب في المذيب العضوي على المذيب المائي [33] .

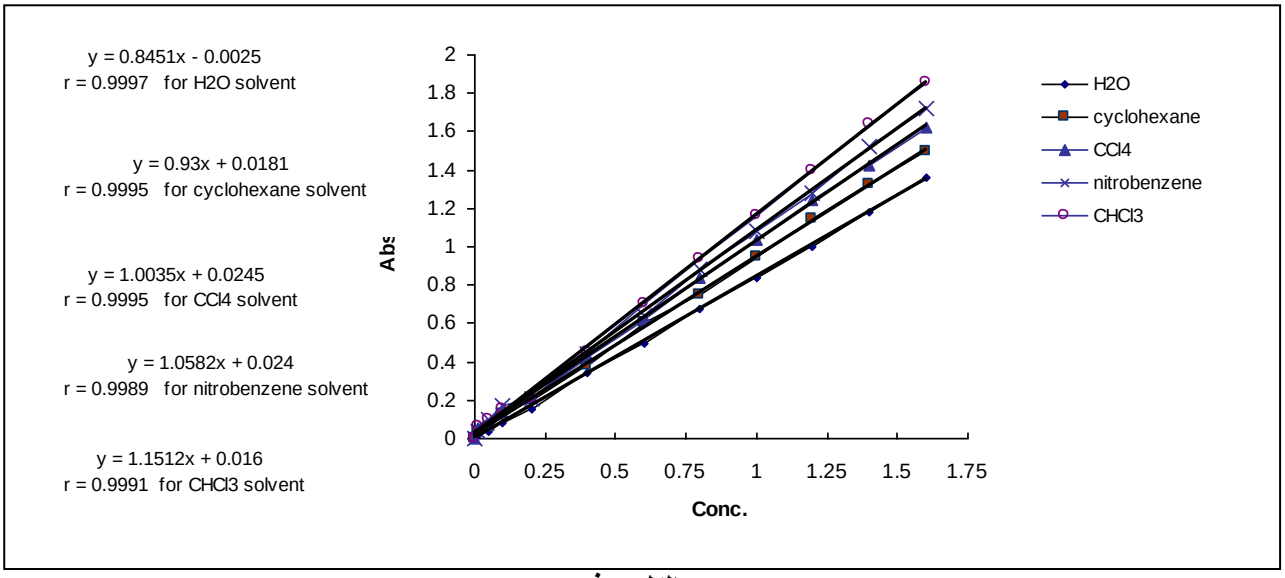
إذ وجد ان امتصاص المعقدين والمستخلصين بالكلوروفورم اعلى مما هو عليه من بقية المذيبات المستخدمة (الشكل 3،4) وهذا يمكن ان يعود الى ثابت العزل الكهربائي العالي للكلوروفورم من ناحية ، ومن ناحية اخرى الى قابليته في تكوين الاواصر الهيدروجينية بينه وبين المعقد الايوني المستخلص للفلز بدرجة اكبر من بقية المذيبات المستخدمة .

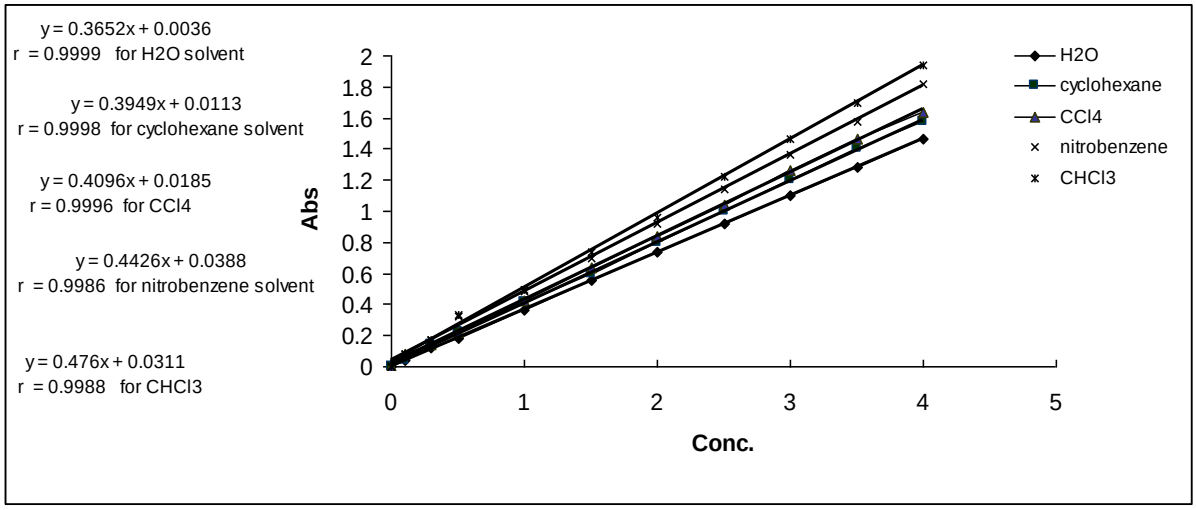
منحني المعايرة والحساسية

يبين الشكلين (5، 6) منحني المعايرة لمعقد الموليبدنيوم والتنكستن مع الكاشف على التوالي بالمذيب المائي وبالمقارنة مع المذيبات العضوية المستخدمة . إذ يتبين من الشكل (3) ولمعقد الموليبدنيوم إنه يظهر انطباقه لقانون بير ضمن المدى (0.01 – 1.6) جزء بالمليون وعند pH = 3.0 وبمعامل ارتباط r=0.9997 وحد كشف D.L= 0.009 جزء بالمليون ومعامل الامتصاص المولاري ε = 1.352 × 10^5 لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$. وحساسية ساندل S = 0.00012 مايكروغرام .سم$^{-2}$ هذه النتائج باستخدام المذيب المائي .

بينما الشكل (4) ولمعقد التنكستن فأنه يظهر انطباقه لقانون بير ضمن المدى (0.05 - 4) جزء بالمليون وعند pH = 7.0 و r =0.9999 و D.L= 0.04 جزء بالمليون و ε = 9.422 ×10^4 لتر .مول$^{-1}$.سم$^{-1}$ و S=0.00027 مايكروغرام .سم$^{-2}$ باستخدام المذيب المائي . من خلال قيمة معامل الامتصاص المولاري نجد ان هذه الطريقة الطيفية ذات حساسية جيدة ومن الممكن استخدامها في تعيين التراكيز الضئيلة من ايوني الموليبدنيوم والتنكستن السداسيين وبهذا الكاشف العضوي 6-BrBTACl .

شكل (5) : منحني المعايرة لمعقد الموليبدنيوم بالمذيب المائي والسايكلوهكسان ،رابع كلوريد الكاربون ، نايتروبنزين ، والكلوروفورم





شكل (6) : منحني المعايرة لمعقد التنكستن بالمذيب المائي والسايكلوهكسان ،رابع كلوريد الكاربون ، نايتروبنزين ،الكلوروفورم

طبيعة واستقرارية المعقدين **Composition and Stability of Complexes**

تم التعرف على طبيعة المعقدين الذائبين في الماء المتكونين مابين ايوني الموليبدنيوم (VI) والتنكستن (VI) مع الكاشف 6-BrBTACl من خلال تعيين نسبة الفلز / الكاشف (L:M) وباستخدام طريقتي التغيرات المستمرة وطريقة النسب المولية فكانت مساوية الى (1 : 2) وعند pH = 3.0 و pH= 7.0 لكل من الموليبدنيوم والتنكستن على التوالي.

كما تم حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية وبموجب المعادلات (1 – 4) [34] في ادناه فكانت بالنسبة لمعقد الموليبدنيوم α = 0.052 و $K_{sta.} = 4.214 \times 10^8$ لتر^2 . مول$^{-2}$ وبالنسبة الى معقد التنكستن α = 0.072 و$K_{sta.}=6.218 \times 10^8$ لتر ^{2}.مول$^{-2}$.
من هذه القيم لدرجة التفكك وثابت الاستقرارية يلاحظ ان المعقدين يتمتعان بأستقرارية عالية ويمكن دراستهما بسهولة

$$\alpha = \frac{Am - As}{Am} \quad \text{.....(1)}$$

As= الامتصاصية عند λ_{max} للمعقد وبحالة تفكك جزئي (بوجود كمية قليلة من الكاشف)
Am = الامتصاصية عند λ_{max} للمعقد وبحالة غير متفككة (بوجود زيادة من الكاشف)

$$ABn \leftrightarrow A + nB \quad \text{.....(2)}$$

C	0	0	التركيز قبل التفكك
C(1-α)	αc	nαc	التركيز عند التوازن

C تمثل التركيز الكلي للمعقد معبراً عنه بوحدات مول .لتر$^{-1}$

$$K_{inst.} = \frac{(\alpha c)(n\alpha c)^n}{c(1-\alpha)} \quad \text{.....(3)}$$

$$K_{stb.} = \frac{1}{K_{inst.}} \quad \text{.....(4)}$$

لكلا المعقدين n = 2 و C = 1×10^{-3} مولاري لكل من الكاشف والايون و α = 0.052 لمعقد الموليبدنيوم و α = 0.072 لمعقد التنكستن .

دقة وضبط الطريقة التحليلية المتبعة

لتعيين دقة وضبط الطريقة الطيفية المتبعة في هذا البحث ، اخذ محلولين قياسيين بتركيز (1.5) جزء بالمليون ولكل من الموليبدنيوم والتنكستن وبالمذيب المائي وبعد تطبيق الظروف الفضلى لكل معقد تم حساب كل من الانحراف القياسي S.D والانحراف القياسي النسبي المئوي R.S.D% لعشرة محاليل محضرة بنفس التركيز . كما حسب الخطأ النسبي المئوي Erel% والاسترجاع بالمئة Re% كما مبين في الجدول (1) :

جدول (1) يبين دقة وضبط الطريقة التحليلية لكلا المعقدين

Complex	S.D	R.S.D%	Erel	Re%
Mo(VI)BrBTACl	0.0074	0.902	-0.22	99.78
W(VI)BrBTACl	0.0059	1.036	-0.17	99.83

إذ يلاحظ من قيم S.D و R.S.D % و Erel% و Re% من ان هذه الطريقة التحليلية ذات دقة وضبط عاليتين ويمكن استخدامها في التقدير الكمي لكل من الموليبدنيوم والتنكستن بهذا الكاشف .

ترسيب المعقدين ودراسة بعض خواصهما الفيزيائية

تم ترسيب معقدي الموليبدنيوم (VI) والتنكستن (VI) مع الكاشف 6-BrBTACl عن طريق تحضير هذين المعقدين كلاً على انفراد وبنسبة مولية (1 : 2) عن طريق مزج محلول الكاشف المذاب بالكحول الاثيلي مع الايون الفلزي المذاب في محلول منظم الخلات ذي pH = 7.6 تقريباً ، عندها ترسب المعقدين ، ثم رشح الراسبين وتم غسلهما بالماء المقطر عدة مرات ثم بالكحول الاثيلي ثم جففا وقيست درجة الانصهار لهما فكانت مساوية الى (217 – 215)°م و (333 – 331)°م لكل من معقد الموليبدنيوم والتنكستن على التوالي .

كما فحصت قابلية ذوبان هذين المعقدين في المذيبات القطبية وغير القطبية ، فوجدا انهما يذوبان في مذيبات CCl_4 , $CHCl_3$, C_2H_5OH , $C_2H_2Cl_2$, DMSO و الاسيتون , إلا إنهما لايذوبان في مذيبات الفورمالديهايد والدايوكسان والسايكلوهكسان ، وهذا يعتمد على العديد من العوامل منها عزم ثنائي القطب للمذيب ، اضافة الى خواصه الحامضية والقاعدية ومدى قدرته على تكوين الاواصر الهيدروجينية [35] .

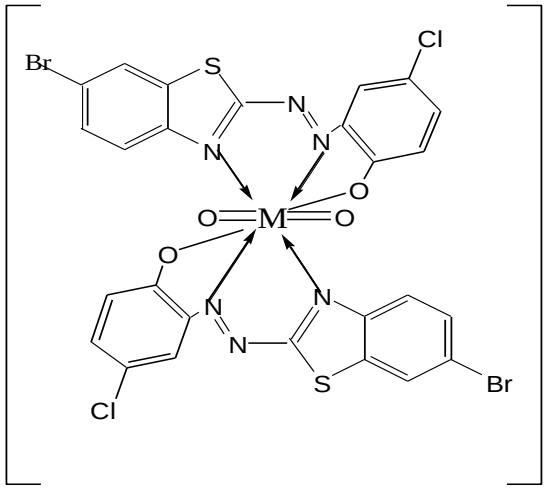
كما قيست التوصيلية المولارية للمعقدين الصلبين حيث انها تستعمل وبشكل واسع في الكيمياء التناسقية لمعرفة الصيغة (او الصيغ) الايونية للمعقد في الحالة الصلبة [35] .

إذ تمت اذابة وزن محدد من المعقدين الصلبين كلاً على انفراد في مذيبين مختلفين في القطبية هما الاسيتون والكحول الاثيلي وقياس قيمة التوصيلية المولارية لكل معقد باستخدام جهاز التوصيلية (الجدول 2)

جدول (2) قيم التوصيلية المولارية للمعقدين بمذيبي الكحول الاثيلي والاسيتون

Complex	Molar Conductivity , $cm^2 . ohm^{-1} . cm^{-1}$	
	Ethanol	Acetone
Mo(VI) – BrBTACl	73.20	120.30
W(VI) – BrBTACl	82.70	131.50

من ملاحظة قيم التوصيلية المولارية في هذين المذيبين ولكلا المعقدين يتبين من ان هذين المعقدين مع الكاشف 6-BrBTACl عبارة عن الكتروليتين ضعيفين تنعدم فيهما الصفة الايونية ، وهذه النتيجة تعطي دعماً لتكافؤية المعقد (نسبة الفلز/الكاشف) والتي تقع ضمن المدى (1 : 2) وهذا يتفق مع ماتم التوصل اليه في الادبيات في دراسات سابقة ومماثلة [37-38] . اخذين بنظر الاعتبار التوافق في النتائج والتي تم الحصول عليها من حساب نسبة (L:M) ونتائج التوصيلية المولارية لذلك يمكن ان نقترح الصيغة التركيبية لهذين المعقدين كما مبين في الشكل (7) :



xH_2O

M(VI) = Mo , W

شكل (7) : الصيغة المقترحة لمعقدي الموليبدنيوم والتنكستن مع الكاشف 6-BrBTACl

التداخلات

دُرس تداخل عدد من الايونات السالبة والموجبة مع معقدي الايونين قيد الدراسة لمعرفة مدى تأثير هذه الايونات على امتصاصيتهما ، واعتبر مقدار $0.005 \mp$ كحد مسموح للتغير في قيمة الامتصاصية لهذين المعقدين بوجود الايونات المتداخلة . الايونات السالبة مثل الاسكوربات ، البروم ، الكلور ، السترات ، الفلور ، اليود ، الكلورات ، الكبريتات لاتعطي أي تأثير على امتصاصية معقدي الموليبدنيوم والتنكستن متى ماتواجدت هذه الايونات السالبة اكثر بمئة مرة من تركيز كل ايون قيد الدراسة .

اما الايونات الموجبة K^+ , Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Sr^{+2} , Al^{+3} , As^{+3} فأنها كذلك لاتتداخل متى ماتواجدت بكمية اكثر بمئة مرة من تركيز كل ايون قيد الدراسة .

أما ايونات Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , CrO_4^{-2} فأنها تتفاعل مع الكاشف المستخدم BrBTACl ضمن ظروف التجربة المنتخبة ومتى ماتواجدت ولو بكميات ضئيلة trace amounts مع ايوني الموليبدنيوم والتنكستن السداسيين عند تقديرهما بهذا الكاشف .

لذلك تم اجراء عدة تجارب لغرض حجب هذه الايونات الموجبة المتداخلة مع المعقدين المذكورين وتم التوصل الى ان ايونات Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} يمكن ان تحجب بأضافة (1) مليلتر من 2% حامض الاسكوربك متى ماتواجدت بكمية اكبر من 250 مرة من كمية ايون الموليبدنيوم والتنكستن .

وايونات Ag^+,Cd^{2+},Hg^{2+}, Pb^{2+}, CrO_4^{2-} يمكن ان تحجب بأضافة (2) مليلتر من 0.01 مولاري 5-sulfosalicylic acid متى ماتواجدت بكمية اكثر من مئة مرة على كمية ايون الموليبدنيوم والتنكستن .

ان ايوني الموليبدنيوم (VI) والتنكستن (VI) يتداخلان مع بعضهما عند استخدام هذا الكاشف لتعيينهما لذلك تم حجب ايون التنكستن عن الموليبدنيوم باضافة (2) مليلتر من 1% من ترترات الصوديوم لحجب (10) جزء بالمليون تنكستن متواجد مع (1) جزء بالمليون موليبدنيوم وحجب ايون الموليبدنيوم عن التنكستن باضافة (1) مليلتر من 0.1 مولاري حامض الاوكزاليك او من حامض التارتريك بكمية (30) جزء بالمليون موليبدنيوم متواجد مع (1) جزء بالمليون تنكستن . علماً ان الدالة الحامضية لجميع المحاليل المدروسة في التداخلات نظمت بحيث تكون مساوية الى 3.0 بأعتبارها هي المفضلة عند دراسة معقد الموليبدنيوم و 7.0 باعتبارها هي المفضلة عند دراسة معقد التنكستن .

التطبيقات

تم تعيين الموليبدنيوم والتنكستن السداسيين باستخدام الطريقة الطيفية المتبعة في هذا البحث في عينات ملحية مأخوذة من مملحة السماوة ومملحة الفاو والتي يستفاد منها معمل الحرير الصناعي في الهندية / العراق لغرض الحصول على ملح كلوريد الصوديوم والذي يستخدم لاغراض صناعة الكلور وكلوريد الهيدروجين والصودا الكاوية ، هذه العينات ثبت في بحوث سابقة [2، 15] انها تحوي على كميات ضئيلة تقدر ببضع اجزاء المليون من الموليبدنيوم والتنكستن .

وقد تأكد صناعياً ان التنكستن إن تواجد حتى ولو بكميات ضئيلة بشكل عقبة من شأنها خفض الكفاءة التحليلية الكهربائية للمحلول الملحي (البراين) في الخلية الكهربائية الزئبقية المستخدمة والتي تؤدي الى تبديد طاقة لاغنى عنها لذا يصبح من الضروري معرفة مستوى هذا الفلز بالملح للغرض المذكور [15] .

وبما ان الموليبدنيوم عنصر غذائي جوهري بالنسبة الى تنظيم وتحفيز بعض الفعاليات الحيوية [7 – 9] ولكونه يتواجد في الصخور الملحية والبراين والخامات الاخرى جنباً الى جنب مع التنكستن ولكونهما يتداخلان كيميائياً مع بعضهما لذلك اقتضى تعيينهما بطريقة طيفية سريعة وبسيطة وحساسة وانتقائية وذات حد كشف واطيء وباستخدام الكاشف 6-BrBTACl وبطريقة الاضافات القياسية ومقارنة النتائج مع طريقة الامتصاص الذري اللهبي ذي لهب استيلين / N_2O وطريقة الثايوسيانات (الجدول 3 و 4)

جدول (3) كمية الموليبدنيوم (VI) في عينات الصخور الملحية والبراين والمحضرة بتراكيز 6 عياري لكلوريد الصوديوم

النماذج	كمية Mo(VI) مقدرة p.p.m		R.S.D%
	طريقة الامتصاص الذري اللهبي	الطريقة الطيفية قيد البحث	
نموذج محلة السماوة	0.420	0.470	0.960
نموذج مملحة الفاو	0.630	0.610	1.220
نموذج المحلول الملحي (البراين)	0.450	0.480	1.041

جدول (4) كمية التنكستن (VI) في عينات الصخور الملحية والبراين والمحضرة بتراكيز 6 عياري لكلوريد الصوديوم

	كمية W(VI) مقدرة p.p.m	

النماذج	طريقة الثايوسيانات	الطريقة الطيفية قيد البحث	R.S.D%
نموذج مملحة السماوة	3.815	3.803	1.033
نموذج مملحة الفاو	3.542	3.610	1.120
نموذج المحلول الملحي (البراين)	3.907	3.925	1.068

من النتائج المدرجة في هذين الجدولين ، نلاحظ ان هنالك توافق جيد مابين الطريقة التحليلية المتبعة في هذا البحث وطريقة الامتصاص الذري اللهبي بالنسبة الى تعيين الموليبدنيوم (VI) وكذلك مع طريقة الثايوسيانات بالنسبة الى تعيين التنكستن (VI) . لذلك نستنتج بان الطريقة الطيفية المتبعة قيد البحث بواسطة الكاشف العضوي 6-BrBTACl يمكن ان تستخدم في تقدير التراكيز النزرة من هذين العنصرين في عينات ذات مناشيء مختلفة (صخور ، سبائك ، مياه ، ترب ..... الخ) بدقة وحساسية عاليتين .

References

1- **R.R.Asamoto and P.E.Novak , Rev. Sci. Instrum., 38, 1047(1967).**
2- **M.Affan , M.Sc. Thesis, Baghdad University (1985).**
3- **E.John "The Elements" , Oxford University , 3rd edd., NewYork , 218(1998).**
4- **F.Dosid, Fedral Register on-line , 65, 210 (2000).**
5- **M.T.Pope ,"Molybedenum Oxygen Chemistry", Prog. Inorg.Chem., 39 (1991).**
6- **F.A.Cotton, andG.Wilkinson, "Basic Inorganic Chemistry", John Wiley and Sons, 302 (1997).**
7- **L.M.Siegel , and K.J.Monty, J. Nutr., 74, 164(1981).**
8- **R.R.Eady, Adv. Inor g. Chem., 36 (1991).**
9- **J.Peive, Agrokhimiya, 61 (1969).**
10- **M.M. Jones, J.Amer. Chem. Soc., 76, 4233 (1954).**
11- **S. Terashima, Geostandards , 21, 39 (1996).**
12- **P.Marquet, B. Francois, H. Lotfi, A.Tureant, J. Debord, and G.Nedelee, J. Forensic. Scie., 42, 3 (1997).**
13- **A.M. Saltykova , N.K. Davidovich, and S.G. Melaned, Zh. Anal.khim., 27, 6 (2001).**
14- **R.W. Morrow, Technical Ref., 18, 12 (2001).**
15- **M. Affan, and F. Jasim, Microchemical J. , 38, 101 (1988)**
16- **J. Muralidhar, U. Patnaik, and S.Misra, X-Ray, Spect., Indian, 117 E120 (1998).**
17- **E.A.Hakkila, S.N. Dening, and R.G.Hurley, Los. Scie. Lab, 4007 (2001).**
18- **W.T.Elwell, and D.F.Wood, "Analytical Chemistery of Mo and W", Pergamon, Oxford(1971).**
19- **R. Ratsehke , and C.Dowe, Acta Chim. Acad. Scie. Hung., 80, 147 (1974).**
20- **B.Barrera, Analyst, 112, 477 (1987).**
21- **Y.Sun, J. Mierzwa, and C.Lan, Talanta, 52, 3 (2000).**
22- **S.Li, N.Deng , F. Zheng, and Y. Huang, Talanta, 60, 6 (2003).**
23- **Y.Sasaki, S.Tacashira, Y.Murakami, and M.Ichikawa, Anal. Scie., 14,603 (1998)**

24- M.B.Metwanki, J. Sectharamappa, and S.P.Masti, Anal. Scie., 17, 1121 (2001).
25- N.Parieza, and I.Muhammadi, Talanta, 56, 3(2003).
26- L.P.Tsiganok, A.N.Naculich, A.B.Vishnikin, E.G.Koltsova, Talanta, 65, 267 (2005).
27- H.K.Kasim, M.Affan, and A.M. Al-Salihy, Jour. Babylon Univ., 4,3 (1999).
28- H.K.Kasim, A.R.Aymen, and A.Al-Shariffy, National Journal of Chemistry, 19, 331 (2005).
29- S.Oniwaldowski, and M.Jarosz, Chem. Anal., 42, 739 (1997).
30- Z.Marcozinco, "Separation and Spectrophotometric Determination of Elements" , Allis Horood Limited (1986).
31- M.R. Muhamoud, A.M. Hammon, and S.A. Ibrahim, Z. Phy, Chem., 265, 203 (1984).
32- H.K. Kasim, J. Babylon University, 12 , 3 (2006).
33- J.A.Dean, Chemical Separation Method, Van Nostond, Reinhold Company, New York (1969).
34- A.E.Harvy, and D.L. Manning, J. Am. Chem. Soc., 72, 4488 (1950).
35- M.R. Dack, Solutions and Solubilities, Part II, vol. III (Techniques of Chemistry), Wiely Interscience, p.98 (1976).
36- W.Geark, Coord. Chem. Rev., 7, 8 (1971).
37- I.Salomi, and A.Al-daher, Iraqi J. Sci., 13, 241 (1983).
38- A.Z.Al-shirayda, P. Grenger, and S.Chapelle, J. Organometal. Chem., 4, 321 (1985).