التقدير الطيفي لأيون الكوبلت (II) باستخدام الكاشف العضوي 2-(3- بروموفنيل ازو)-5,4-ثنائي فنيل اميدازول

قاسم حسن كاظم
جامعة بابل- كلية العلوم

الخلاصة

حضر الكاشف 2-(3- بروموفنيل ازو) -5,4- ثنائي اميدازول(3-BrPAI) واستخدم في التقدير الطيفي لكميات مايكروغرامية من أيون الكوبلت الثنائي بطريقة تحليلية بسيطة وسريعة وحساسة .المعقد المتكون مع الكاشف3-BrPAI يمتص عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم 445 نانوميتر وبنسبة 2:1 من الكوبلت إلى الكاشف وعند pH = 5، معامل الامتصاص المولاري =9359.470 لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$، مدى التراكيز التي تطاوع قانون بير في الامتصاص (0.1 -6.5) جزء بالمليون كوبلت (II) وبحد كشف D.L= 0.056 جزء بالمليون، قيمة ثابت الاستقرارية Kst=X7.407 1o^{9}.لتر^{2} مول$^{-2}$. دقة وضبط الطريقة التحليلية المتبعة حددت باستخدام محلول قياسي من الكوبلت تركيزه (3) جزء بالمليون فكانت قيمة R.S.D %، Erel%، Rec % مساوية إلى 0.162 ,0.750- ، 99.25 على التوالي .

تم دراسة تأثير الأيونات المتداخلة $Ag^{+}, Hg^{+2}, Zn^{+2}, Ni^{+2}, Cd^{+2}, Pd^{+2}$ والتي تتفاعل مع الكاشف عند استخدامه لتقدير أيون الكوبلت في محاليله المائية وقد تم حجبها باستخدام عوامل حجب مناسبة. تم إجراء تطبيق للطريقة الطيفية المتبعة بتقدير أيون الكوبلت في مصل دم الإنسان ومقارنة النتائج مع طريقة الامتصاص الذري اللهبي.

المقدمة

الكوبلت فلز ابيض مائل للزرقة ويمتلك صفات فيرومغناطيسيه ، وله حالات تأكسد عديدة هي +2،3+ ،4+ ، +5 ،واكثر هذه الحالات شيوعا هي الثنائية، ويترسب على هيئة هيدروكسيد $Co(OH)_2$ عند pH=7.5،ويكون معقدات ذائبة مع الأمينات والهاليدات والثارترات وEDTA[1] يستعمل الكوبلت في صناعة الزجاج الملون ويد خل في صناعة أنواع الفولاذ ذات الخصائص المغناطيسية كما يدخل في تركيب فيتامين B_{12}[2] .

ولمعقدات الكوبلت الثنائية والتي تصنف ضمن عناصر السلوك الوسطي بين سلوك الحوامض الصلبة (a) والحوامض اللينة (b) soft and hard acids ولكنها اقرب إلى السلوك (a) ، ولذلك لوحظ له آلفه عالية تجاه ذرات النيتروجين الواهبة ويكون معقدات مستقره ولو بدرجه اقل مع ذرات أخرى مثل الأوكسجين والهاليدات المتواجدة في الكواشف العضوية [3].

استخدمت عدة طرق لتقدير أيون الكوبلت الثنائي وبتراكيز الأجزاء بالمليون آو بالأجزاء بالبليون منها طريقة الامتصاص الذري الكهروحراري لتقديره في نماذج مختلفة منها الحياتية[4] ورواسب البحار[5] ومياه الانهار[6] كما استخلص الكوبلت إضافة إلى أيون النحاس والنيكل باستخدام تقنية الاستخلاص بالطور الصلب بوجود polytetrafluro ethylene ومن ثم تقديره طيفيا بالكاشف

1-(2-pyridyl azo) 2-naphthol ا لمدى من التراكيز(0.3 - 29.3) جزء بالمليون وعند مدى واسع من الدالة الحامضية [7]كما استخلص الكوبلت من محاليله المائية ومن ثم تقدير طيفيا باستعمال الكاشف Benzyl mono oxime وبمدى تركيزي(0.08 -2.2) جزء بالمليون وحد كشف يصل إلى0.01 جزء بالمليون [8]وقام Gioks [9] وجماعته باستعمال بعض الطرق الالكتروتحليلية مثل الفولتامتري والبولاروغرافي لتقدير الكوبلت ولمدى خطي من التراكيز يتراوح (0.01_40-) مليغرام/مل .وبحد كشف مساويا إلى 80 بيكوغرام/مل .

كما استخدام الأقطاب مختارة الأيونات في تقدير الكوبلت بتصنيع أغشية بوليمرية حاوية على ناقلات ايونية متعادلة متعددة حيث وصل حد التحسس فيها الى 1×10^{-7} مولاري وذات ازمان استجابة مختلفة [10-12] كما استخدمLU [13]وجماعته و Cannizzaro[14] وجماعته من تقدير الكوبلت الحقن الجرياني المتحدة مع طريقة الامتصاص الذري الكهروحراري ولتراكيز تصل الى 0.03 جزء بالمليون.

واستخدمت الكواشف العضوية بصورة واسعة في التقدير الطيفي للكثير من الأيونات الفلزية وبضمنها الكوبلت حيث تعتبر أصباغ الازو من اكبر أصناف الكواشف المستخدمة في التقديرات الطيفية واللونية[15-17] حيث تعد الطرق التي تعتمد على استخدام كواشف الازو من الطرق الحساسة جدا.

فقد استخدمت مشتقات الثيازول ازو والاميدازول ازو ومعقداتها في تقنيات متعددة [18-19] زيادة إلى استعمالاتها المعروفة بوصفها كواشف عضوية مولدة للصيغة Chromogenic reagent [20] . يتضمن هذا البحث تحضير الكاشف العضوي 2-(3- برموفنيل ازو) -5,4- ثنائي مثيل اميدازول ومن ثم استخدامه في تقدير كميات مايكروغرامية من أيون الكوبلت الثنائي في محاليلة المائية في مصل د م الإنسان بطريقة طيفية Spectrophotometric method حساسة وسهلة وسريعة وانتقائية . هذا الكاشف سبق أن حضر من قبل سعاد[21] واستخدم في تحضير معقدات عناصر المجموعة (IIB).

الجزء العملي

الأجهزة المستخدمة

- مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ثنائي الإشعاع وذو خلايا من الكوارتز

Uv.visible Spectrophotometer-160, Shimadzu, Japan.

Uv.visible Spectrophotometer, Sp8-100, pye Unicam. England.

حيث إن الأول استخدم لرسم أطياف كل من محاليل الكاشف والأيون الفلزي المعقد ، بينما الثاني استخدم في بقية ا لتجارب لقياس الامتصاصية للمعقد عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم .

- جهاز قياس الدالة الحامضية pH Meter,pw 9421,philips,England
- جهاز قياس التوصيلة المولارية.Electrothermal Melting point ,Gowllands.England
- حمام مائي. Water bath-90, Hambury. England
- مطياف الأشعة تحت الحمراء Infra re Spectrophotometer,philips (pu 9714).
- مطياف الامتصاص الذري اللهبي

Atomic Absorption Spectrophotometer-500, perkin-Elmer, U.S.A

المواد الكيميائية وطرق العمل

المـواد الكيميائيـة المـستخدمة فـي هـذا البحـث مجهـزة مـن شـركات مختلفـة هـي B, D ,H, Fluka, Merck وبدرجات عالية من النقاوة ،وقد استخدم الماء المقطر فـي تحـضير كـل المحاليل اللازمة في هذا البحث.

-تحضير الكاشف 2 -(3- بروموفنيل ازو)-4،-5 ثنائي فنيل اميدازول (3-BrPAI)

هذا الكاشف حضر سابقا سنة 2004 من قبل سعاد [21] واعيد تحضيره في هذا البحث لعـدم تـوفره باتباع طريقة Shibata [22] وجماعته عن طريق ديدزة المركب 3- بروموانيلين مـع المـشتق 5,4- ثنائي فنيل اميدوازول، حيث أذيب 1.7203 غرام من المركـب الأول فـي مـزيج مكـون مـن (2) ملليترمن (12) مولاري حامض الهيدروكلوريك ،(10) و ملليتر من الماء المقطر ،بعد ذلك برد المزيج الـى درجة حرارة (5-) مْ ،ثم أضيف أليه (10) ملليتر من محلول 10% بيكاربونات الـصوديوم قطـرة فقطرة ،ثم ترك مزيج التفاعل ليستقر لمدة(20) دقيقة لاتمام عملية الديدزة. أضيف مزيج التفاعل بعد التبريد الى محلول حجمه (200) ملليتر يحتوي على 2.600 غرام مـن مـشتق 5,4- ثنـائي فنيـل اميدازول المذاب في الكحول الاثيلي المطلق مع جعل المحلول قاعديا بإضافة محلـول 10٪ هيدروكـسيد الصوديوم و 10 % بيكاربونات الصوديوم مع التبريد لدرجة حرارة(5-) مْ . عندها يترسب الكاشـف 3-BrPAI ذي اللون البرتقالي ، رشح الراسب وغسل عدة مرات بالماء المقطر واعيـد بلورتـه بـالكحول الاثيلي المطلق وبنسبة (1:1) ثم ترك ليجف في الهواء وقيست درجة انصهاره فكانت مساوية الـى 165 مْ وهي مغايرة لدرجة انصهار المركبين الأوليين المستعملين في تحضيره .

-تحضير المحاليل القياسية

- محلول الكاشف 3-BrPAI بتركيز 1×10^{-3} مولاري

أذيب (0.0403) غرام في الكاشف المحضر النقي في الكحول الاثيلي المطلق واكمل الحجم الى (100) ملليتر ،وبالتخفيف المتعاقب تم تحضير بقية التراكيز المخففة منة وبنفس المذيب.

-تحضير محلول أيون الكوبلت (II) القياسي بتركيز (1000) جزء بالمليون

أذيب (0.0403) غرام من كلوريد الكوبلت سداسي المائي في الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى (100) ملليتر ومن هذا المحلول ثم تحضير بقية المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالماء المقطر

- دراسة طيف امتصاص محلول أيون الكوبلت(II)

في البداية تم أجراء مسح طيفي لمحلول الكاشـف لوحـده وبتراكيـز مختلفـة تراوحـت مـا بـين 10^{-5} - 10^{-3} مولاري في المنطقتين فوق البنفسجية.والمرئية مقابل المذيب (الكحول الاثيلي) كمرجع، بعد ذلك اخذ(1) ملليتر من محلول أيون الكوبلت ذي تركيز (10) جزء بالمليون في قنينة حجم سـعة ملليتـر واضيف ليه (3) ملليتر من الكاشف ذي تركيز(1×10^{-4}) مولاري واكمل الحجم بالماء المقطر ،ثم اجـري مسح طيفي للمحلول مقابل محلول الكاشف المحضر بنفس الطريقة كمرجع وذلـك لغـرض تحديـد الطـول الموجي للامتصاص الأعظم λ max للمعقد المتكون ما بين الكوبلت والكاشف.

تحديد الظروف الفضلى للمعقد

قد تبين من الفقرة السابقة إن λ max للمعقد هي 445 نانوميتر، بعد ذلك أجريت التجـارب التاليـة لتحديد الظروف الفضلى للمعقد وتشمل :

- حجم الكاشف المضاف :

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) ملليترو أضيف إلى كل منها حجم (1) مليلتر من محلول الكوبلت(II) بتركيز (5) جزء بالمليون ثم اضيف اليها على التوالي حجوم مختلفة من محلول الكاشـف ذي تركيز(1×10^{-4}) مولاري تراوحت ما بين (0.5 - 4) مليلتر ثم اكمل الحجم الى حد العلاقة بالماء المقطر وقيست الامتصاصية لها عند λ max للمعقد مقابل محلول الكاشف كمرجع ولكل المحاليل المقاسة.

- استقرارية المعقد المتكون مع الزمن وتأثير درجة الحرارة

أخذت قنينة حجمية سعة (10) ملليتر ووضع فيها (1) مليلتر من أيون الكوبلت ذي تركيز (5) جـزء بالمليون واضيف لها (3) مليلتر من الكاشف ذي تركيز (1×10^{-4}) مولاري واكمل الحجم بالماء المقطر ثم قيست الامتصاصية للمحلول عند λ max للمعقد مقابل محلول الكاشف كمرجع وبعـد فتـرات زمنيـة تراوحت من 5 دقائق إلى 24 ساعة.بعد ذلك وضعت قنينة المعقد مع قنينة المحلول المرجع في حمام مـائي ذي درجات حرارة تتراوح (5 - 50) مْ ولمدة عشرة دقائق ومن ثم قيـست امتـصاصية المعقـد عنـد نفسλ max مقابل محلول الكاشف كمرجع .

- تأثير الدالة الحامضية

آخذت مجموعتين من القناني الحجمية سعة(10) مليلتر ووضع فيها حجم (1) مليلتر من أيون الكوبلت ذي تركيز (5) جزء بالمليون ثم اضيف الى المجموعة الأولى حجوم مختلفة من محلول (1 .0) مـولاري هيدروكسيد الصوديوم والى الثانية حجوم مختلفة من محلول (0.1) مولاري حامض الهيدروكلوريك وبذلك تم الحصول على مدى واسع من الدالة الحامضية تراوحت

من (2 – 9) تقريبا ،بعد ذلك اضيف لكـل القنـاني حجـم (3) مليلتـر مـن الكاشـف ذي تركيـز (1×10^{-4}) مولاري واكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة وقياس الامتصاص لكل المحاليل عند λ max للمعقد بعد اتباع الظروف الفضلى للمعقد مقابل محلول الكاشف كمرجع.

<u>- منحني المعايرة</u>

آخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10) مليلتر ووضع فيها حجوم مختلفة مـن تراكيـز تراوحت ما بين (0.1 - 10) جزء بالمليون من محلول أيون الكوبلت (II) . ثم اضيف الى كل منها (3)مليلتر من محلول الكاشف ذي تركيز(1×10^{-4}) مولاري مع اتباع بقية الظروف الفضلى للمعقد ثـم اكمل الحجم بالماء المقطر وقيس الامتصاص لها عند الطول الموجي 445 نانوميتر مقابل محلول الكاشف كمرجع.

التطبيقات

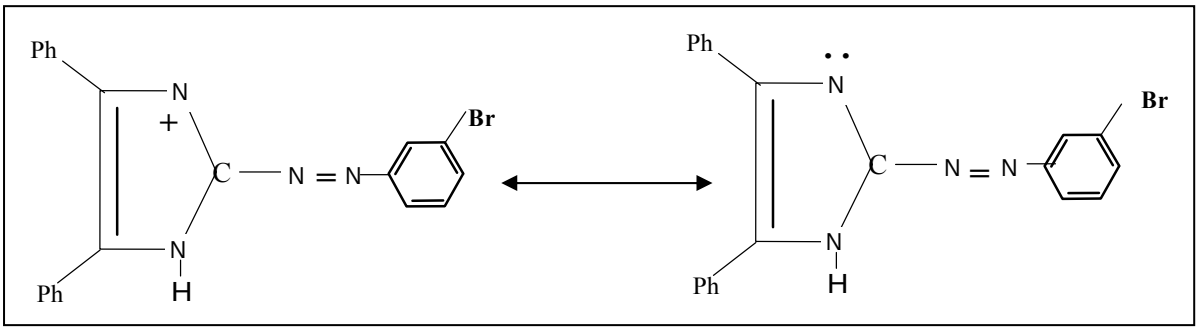
تم أجراء تطبيق للطريقة الطيفية المتبعة في هذا البحث عن طريق تقدير أيون الكوبلت في عينتين مـن مصل دم الإنسان ومقارنة النتائج المستحصلة بتحليل نفس العينتين باستخدام تقنية الامتصاص الذري اللهبـي (ذي لهب من الاستيلين –هواء)، إذ اخذ 1 مل من المصل كلا على انفراد في

قنينتين حجمين سعة (10) مليلتر،ثم أضيف لها قطرة من حامض النتريك المركز لغرض الهضم ، ثم اضيفت الحجوم الفضلى من عوامل الحجب وهي Ascorbic acid ومزيج من 0.1 مولاري من كل من NaFو Sulphosalicylic acid – 5 يتبعها إضافة (3) مليلتر من الكاشف ذي تركيز 1 x 10^{-4} مولاري واكمل الحجم بالماء المقطر وقياس الامتصاصية للمحاولين عند 445 نانوميتر مقابل محاول الكاشف كمرجع ثم قياس تركيز أيون الكوبلت في نفس المصل بعد عملية الهضم باستخدام مطيافية الامتصاص الذري اللهبي.

النتائج والمناقشة

تشخيص الكاشف المحضر

شخص الكاشف المحضر BrPAI – 3 بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية – المرئية . إذ يبين من الشكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف المحضر ، إذ يعطي حزم الامتصاص الرئيسية والمبينة في الجدول 1 والتي تشير كل منها إلى عائدية هذه القمم [23]



Protonated form Neutral form

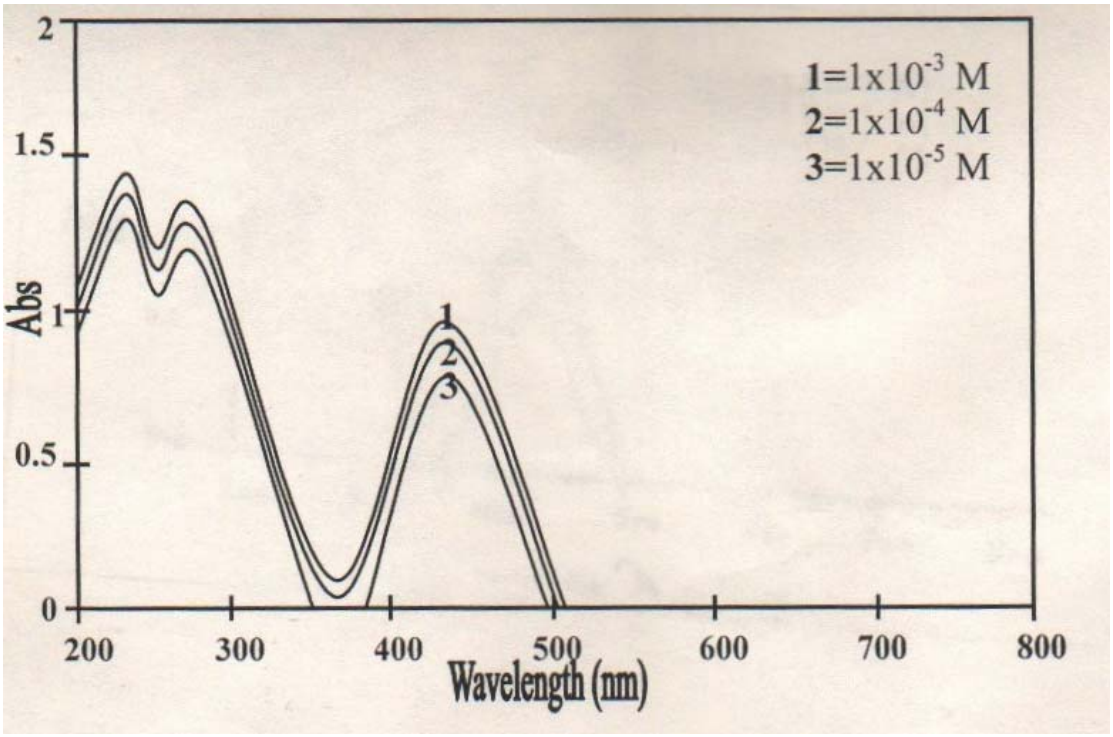
الشكل (1) طيف الامتصاصIR للكاشف BrPAI – 3 .

جدول (1) حزم الامتصاص وموافعها للكاشف بطيف IR .

ν / cm^{-1}	Group
3400 – 3500	Str. N – H
2910	Str .N – H
3035	C – H aromatic
1570 – 1600	C=N
1510	N=N
1425	C=C
600 –700	C-Br
1200 – 1400	C=N-N=C,C-N=N-C

كما وبين الشكل (2) طيف الامتصاص لمحاول الكاشف في مذيب الكحول الاثيلي في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية وبتراكيز مختلفة (1 x 10^{-5} - 1 x 10^{-3}) مولاري ، حيث اظهرالكاشف ثلاث حزم رئيسية عند الأطوال الموجية 426،254،222 نانوميتر ،وتشير الحزمة الأولى والثانية إلى الانتقالات

الموضعية $\pi - \pi^*$ للحلقات الاروماتية بينما الحزمة الثالثة فتشير إلى الانتقالات $\pi - \pi^*$ والعائدة للحلقات المقترنة عبر مجموعة الازو الجسرية -N=N- والخاصة بانتقال الشحنة charge transfer [24] ، وقد وجد بالتجربة عدم تأثر مواقع هذه القمم عند تغير قيمة الدالة الحامضية لمحلول الكاشف عند pH = 1-9 .



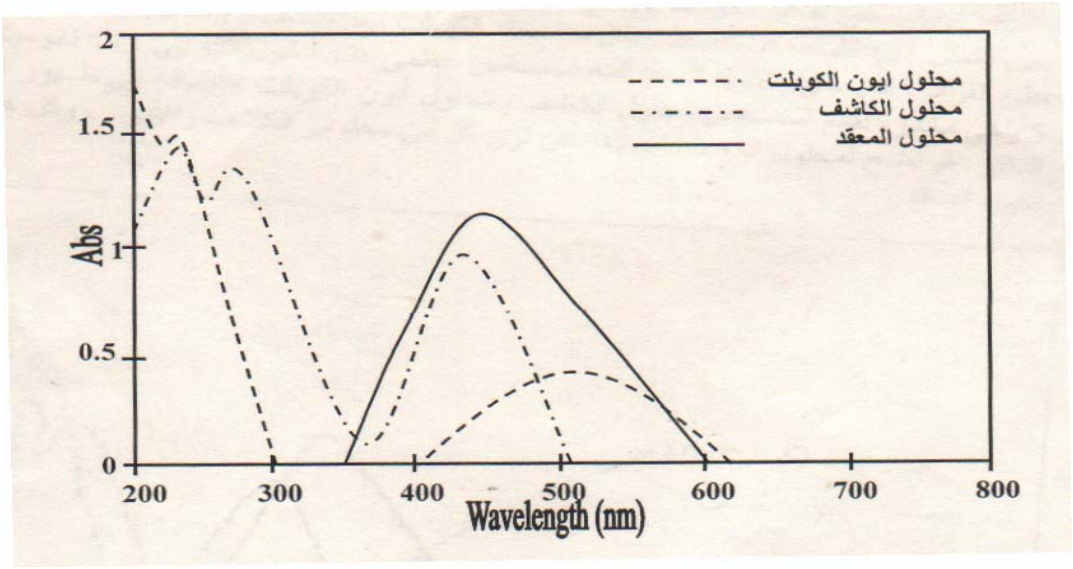
Yellow, $\lambda_{max} = 426$ pH = 1

Yellow, $\lambda_{max} = 426$ pH = 9

الشكل (2) طيف الامتصاص لمحلول الكاشف وبتراكيز مختلفة

- طيف الامتصاص لمعقد الكوبلت II مع الكاشف 3 – BrPAI

يبين الشكل (3) أطياف الامتصاص لكل من معقد الكوبلت مع الكاشف ، ومحلولي الكاشف والكوبلت كلا على انفراد ، إذ يعطي محلول المعقد قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي 445 نانوميتر عند pH = 5 وهي مغايرة لقمم امتصاص محلول الكاشف ومحلول أيون الكوبلت ، إضافة إلى ظهور اللـون الأحمـر الـداكن الواضح لمحلول المعقد واختلافه عن لون كل من محلولي الكاشف والأيون ، وكل هذا يشير إلى تكون المعقد.



الشكل 3 أطياف امتصاص المعقد والكاشف والأيون الفلزي والكاشف

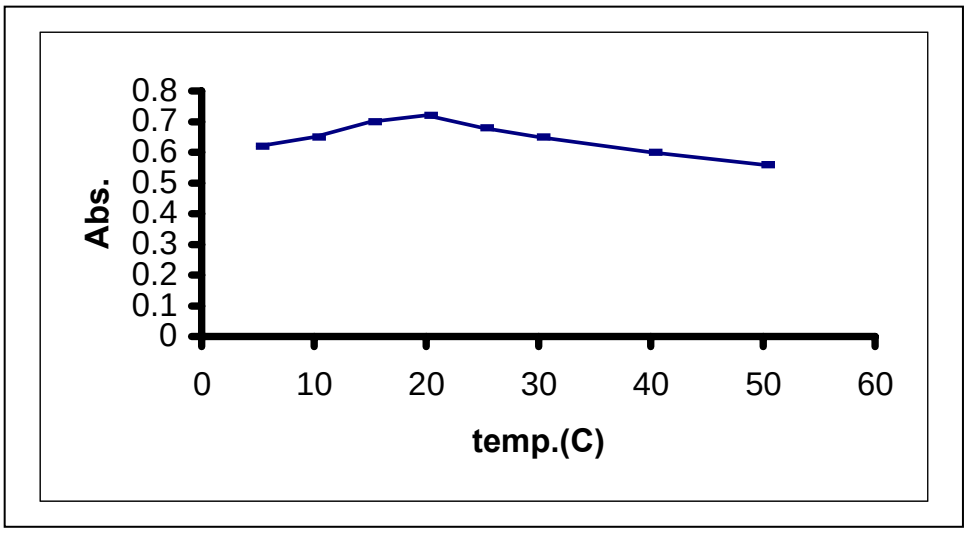
- تحديد الظروف المثلى للمعقد

حجم الكاشف المضاف

تم دراسة تأثير حجوم مختلفة تتراوح (0.5 – 4) مليلتر من الكاشف ذي التركيز (1×10^{-4}) مـولاري إلى حجم ثابت 0.5 مليلتر من أيون الكوبلت ذي التركيز 5 جزء بالمليون وقياس الامتصاصية عند , λ_{max} للمعقد (445 نانوميتر) فوجد إن افضل حجم من الكاشف لاستكمال التفاعل يساوي 3 مليلتر والـذي عنده نحصل على أعلى امتصاصية للمعقد .

تأثير الفترة الزمنية ودرجة الحرارة

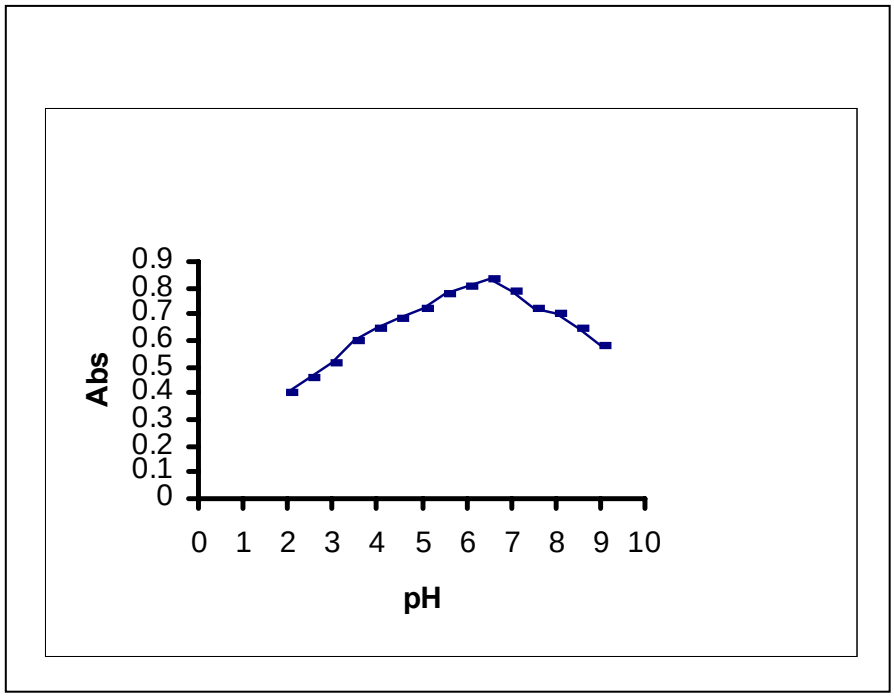
وجد من خلال التجربة إن المعقد الذي يكونه الكاشف مع أيون الكوبلت(II) مستقرا لفترة زمنية تصل إلـى 24 ساعة وذلك نتيجة لبقاء الامتصاصية ثابتة خلال هذه الفترة ، وثبتت فترة عشرة دقائق باعتبارها الوقـت الأفضل لاستكمال التفاعل بين الكاشف وأيون الكوبلت . كذلك درس تأثير درجة الحرارة علـى اسـتقرارية المعقد كما في الشكل 4 ، إذ يتبين منه إن المعقـد مـستقر بدرجـة حـرارة (15 – 20) مْ بعـدها تقـل الامتصاصية وهذا يمكن ان يعزى الى تفكك المعقد بدرجات حرارية أعلى من 20 مْ ، ولذلك يفضل دراسـة هذا المعقد بدرجات حرارية منخفضة.



الشكل ٤ تأثير درجة الحرارة على امتصاصية المعقد

- تأثير الدالة الحامضية

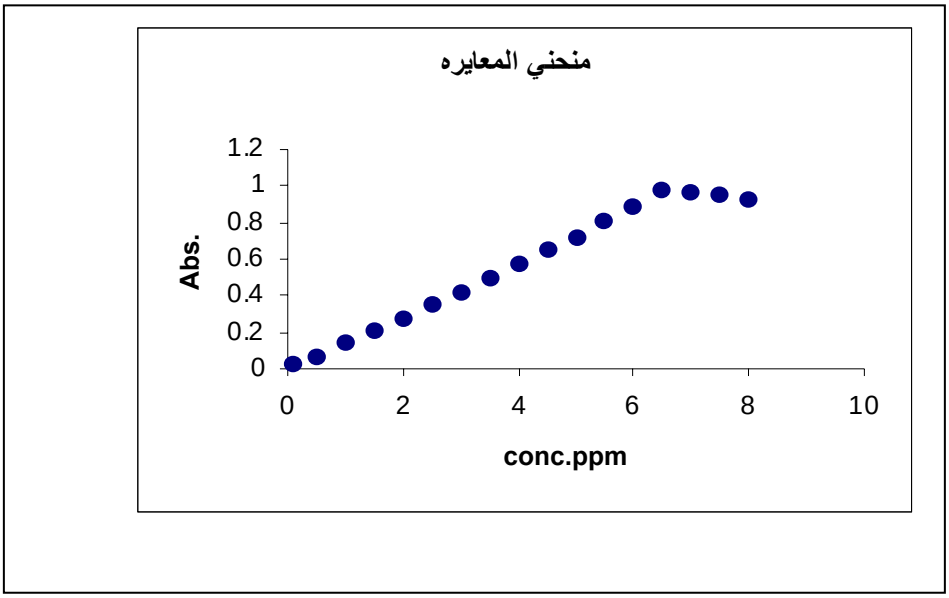
يبين الشكل (5) تغير امتصاصية المعقد بتغير pH المحلول وعند λ_{max} للمعقد ، إذ يلاحظ نقصان في قيمة الامتصاصية باتجاه الزيادة في حامضية المحلول ،وهذا يعزى إلى تكوين أيون الازوليوم الموجب والناتج من ارتباط بروتون الحامض القوي مع المزدوج الإلكتروني غير المتأصر والموجـود علـى نتـروجين حلقـة الاميدازول مما يقلل من فعالية الكاشف (قاعديته) للتفاعل مع أيون الكوبلت وبالتالي نقصان في تركيز معقد الكوبلت الناتج ، آما النقصان في الامتصاصية عند pH > 8 فهذا يعزى إلى حدوث منافسة ما بين أيـون الهيدروكسيد والكاشف للتفاعل مع أيون الكوبلت .



الشكل (5) تأثير تغير قيم pH على امتصاصية محلول المعقد

منحنى المعايرة والحساسية

يبين الشكل (6) منحني معايرة معقد الكوبلت مع الكاشف ، ويظهر انطباقه لقانون بير ضمن المدى (0.1 – 6.5) جزء بالمليون من أيون الكوبلت عند الطول الموجي 445 نانوميتر وعند pH = 7.2 وبمعامل ارتباط r = 0.9985 وحد كشف 0.056جزء بالمليون ومعامل امتصاص مولاري $\varepsilon = 0.9359 \times 10^4$ لتر. مول $^{-1}$. سم$^{-1}$ وحساسية ساندل 0.00062 مايكروغرام .سم$^{-2}$ ، ومن خلال هذه النتائج يتبين ان هذه الطريقة حساسة فضلا على إمكانية استخدامها في تعيين التراكيز الواطئة من ايون الكوبلت .



الشكل (6) منحني معايرة محلول معقد الكوبلت مع الكاشف

طبيعة واستقرارية المعقد

تم التعرف على طبيعة المعقد الذائب المتكون ما بين أيون الكوبلت(II) والكاشـف BrPAI – 3 مـن خلال تعيين نسبة الفلز / الكاشف (M : L) وباستخدام طريقة التغيرات المستمرة والنـسبة المولـية فكانـت مساوية إلى 2:1 وعند pH = 7.2كما تم حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية وبموجب المعادلات (1 - 4) [25] المبينة في أدناه فكانت $\alpha = 0.150$ و Kst. = 7.407×10 لتر^{2} . مول $^{-2}$ مما يـدل على ان المعقد عالي الاستقرارية ، ويمكن دراسته بسهولة.

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \quad \text{.....} \quad 1$$

A_s = الامتصاصية عند λ_{max} للمعقد وبحالة تفكك جزئي (بوجود كمية قليلة من الكاشف)

A_m = الامتصاصية عند λ_{max} للمعقد وبحالة غير متفككه (بوجود زيادة من الكاشف)

$$AB_n \rightleftharpoons A + n\,B \quad \text{.....} \quad 2$$

C	0	0	التركيز قبل التفكك
C (1 – α)	αC	nαC	التركيز عند التوازن

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

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

$$K_{st.} = 1 / K_{inst.} \quad \text{.....} \quad 4$$

للمعقد n = 2 و α = 0.150 آما C = 1 x 10^{-4} مولاري (لكل من الكاشف والأيون)

دقة وضبط الطريقة التحليلية

تم تعيين دقة وضبط الطريقة التحليلية المتبعة في هذا البحث من خلال حساب كل من الانحراف القياسي النسبي المئوي و الخطأ النسبي المئوي والاسترجاع بالمئة لمحلول قياسي من الكوبلت II تركيزه 3 جزء بالمليون فكان يساوي R.S.D % = 0.126 و E_{rel} % = -0.750 و Re % = 99.250 % ومن هذه النتائج يمكن ان نستدل على ان هذه الطريقة التحليلية ذات دقة وضبط جيدين .

شحنة المعقد

تم تعيين شحنة المعقد الذائب بأمرار محلوله بعمودين يحتوي إحداهما على المبادل السالب Amberlite Resin IRA – 400 (Cl) والآخر يحتوي على مبادل موجب من النوع Amberlite Resin IRA – 120 (Na) وبعد أجراء عملية الانتفاخ للمبادل مع اتباع بقية الظروف الأخرى لتحضير المبادل ومن ثم قياس الامتصاصية لمحلول المعقد بعد خروجه من هذين العمودين عند 445 نانوميتر مقابل محلول الكاشف فوجد ان المعقد لم يحتجز على كلا المبادلين الموجب والسالب دلالة على ان معقد الكوبلت مع الكاشف يكون عديم الشحنة (متعادلا) .

ترسيب المعقد ودراسة بعض الخواص الفيزيائية

تم ترسيب معقد الكوبلت IIمع الكاشف 3- BrPAI عن طريق تحضير معقد الكوبلت الصلب وبنسبة مولية 2:1من خلال مزج محلول يحتوي على 0.2015 غرام من الكاشف المذاب في الكحول الاثيلي مع محلول يحتوي على 0.05549غرام من كلوريد الكوبلت سداسي الماء المذاب في محلول منظم الخلات ذي pH = 7.6تقريبا ، وعندها يترسب المعقد ذي اللون الأحمر الداكن ، رشح الراسب وغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالكحول الاثيلي وترك ليجف ، ثم قيست درجة الانصهار له فكانت مساوية إلى 226.0 مْ ، كما تم فحص قابلية ذوبانه في المذيبات القطبية وغير القطبية ، فوجدانه يذوب في مذيبات CCl_4 ، $CHCl_3$ ،

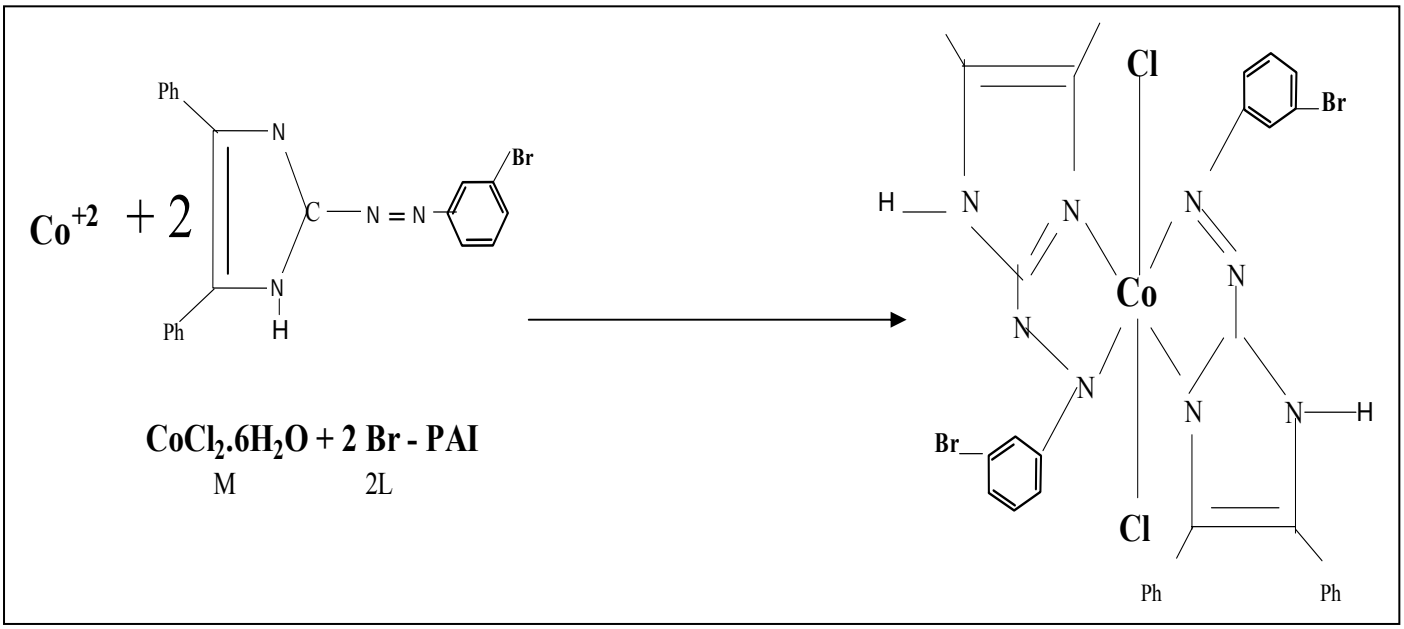
C_2H_5OH ، $C_2H_4Cl_2$ ،DMSO والأسيتون ولا يذوب في مذيبات الفورمالديهايد والدايوكسان والماء ، وهذا يعتمد على العديد من العوامل منها عزم ثنائي القطب للمذيب ، إضافة إلى خواصه الحامضية والقاعدية وقدرته على تكوين الأواصر الهيدروجينية [26].

كما قيست التوصيلية المولارية للمعقد الصلب حيث أنها تستعمل وبشكل واسع في الكيمياء التناسقية لمعرفة الصيغة او(الصيغ) الايونية للمركب في الحالة الصلبة[27] إذ تمت إذابة وزن معين من المعقد الصلب في مذيبين مختلفين في القطبية وهما الأسيتون والكحول الاثيلي كلا على انفراد (الجدول 2) وقياس قيمة التوصيلية المولارية للمعقد باستخدام جهاز التوصيلية.

الجدول (2) قيم التوصيلية المولارية للمعقد بمذيبي الكحول الاثيلي والأسيتون

معقد	التوصيلية المولارية $Cm^2.Oh^{-1}.mol^{-1}$	
$Co[Br\text{-}PAI]_2$	الأسيتون	الكحول الاثيلي
	172	71

من ملاحظة قيم التوصيلية المولارية في هذين المذيبين تبين إن معقد الكوبلت (II) مع الكاشف BrPAI – 3 عبارة عن الكتروليت ضعيف وتنعدم فيه الصفة الايونية ، وهذه النتيجة تعطي دعما لتكافؤية المعقد (نسبة الفلز / الكاشف) والتي تقع ضمن المدى 1: 2 وهذا يتفق ما تم التوصل أليه في الأدبيات في دراسات سابقة ومماثلة[28 - 29] . اخذين بنظر الاعتبار التوافق في النتائج والتي تم الحصول عليها من حساب نسبة M : L وشحنة المعقد وأطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للكاشف ولراسب المعقد ، ولذلك يمكن آن نقترح الصيغة التركيبية للمعقد وكما يأتي :



التداخلات

خلال هذه الدراسة تم استعمال عوامل حجب مختلفة لحجب الأيونات Ag^{+} ، Cd^{+2} ، Ni^{+2} ، Cu^{+2} ، Hg^{+2} ، Zn^{+2} ، Pd^{+2} والتي يمكن ان تتفاعل مع الكاشف BrPAI – 3 ضمن ظروف التجربة المنتخبة وعند تواجدها كلاً على انفراد وبتركيز3 جزء بالمليون في محلول أيون الكوبلت وبتركيز5 جزء بالمليون ، إذ تم في البداية معرفة مدى تداخل هذه الأيونات عند تقدير أيون الكوبلت ، وكما يأتي (الجدول 3).

الجدول(3) الأيونات التي تتداخل مع أيون الكوبلت

الأيون المتداخل	الصيغة الموجود فيها	تركيز الأيون المتداخل ppm	الخطأ النسبي %
Ag^{+}	$AgNo_3$	3	-1.3
Cd^{+2}	$Cd.(NO_3)_2 4H_2O$	3	+3.9
Ni^{+2}	$NiCl_2.6H_2O$	3	-5.9
Cu^{+2}	$CuSO_4.5H_2O$	3	-2.7
Hg^{+2}	$Hg(NO_3)_2$	3	+7.8
Zn^{+2}	$ZnSO_4.7H_2O$	3	+6.2
Pd^{+2}	$Pd(NO_3)_2$	3	+1.6

كما تم دراسة تأثير استعمال عوامل حجب مختلفة (إذ تم اختبار 6 عوامل حجب مختلفة تعمل على حجب معظم الأيونات المتداخلة) على امتصاصية معقد الكوبلت مع الكاشف ، وذلك بإضافة 3 مليلتر من 0.01 مولاري من عوامل الحجب هذه وكما في الجدول (4)

الجدول(4) تأثير عوامل الحجب على امتصاصية المعقد

Conc. CO^{+2} ppm	Masking agent 3 ml , 0.01 M , pH = 5	.Abs
5	- - - - -	0.720
5	Oxalic acid	0.524
5	Ascorbic acid	0.733
5	Tartaric acid	0.401
5	Na_2- EDTA	0.235
5	NaF	0.752
5	5 - Sulphosalicylic acid	0.716

تدل النتائج من الجدول ان كلا من Oxalic acid و Tartaric acid وNa_2- EDTA تسبب حجبا لأيون الكوبلت في حين بقية عوامل الحجب لا تؤثر (أو تؤثر قليلا") على امتصاصية معقد الكوبلت. لذلك تم تكوين محلولين ، محلول رقم (1) ويتالف من 0.01 مولاري ascorbic acid ومحلول رقم (2) والذي هو عبارة عن مزيج من 0.01 مولاري NaF و Sulphosalicylic acid -5 وبقت قيمة pH = 5 ولكلا المحلولين . أجريت دراسة لمعرفة مدى تأثير إضافة حجوم مختلفة من هذين المحلولين (2،1) مع إبقاء الحجم النهائي ثابت على امتصاصية معقد الكوبلت وكما موضح في الجدول(5).

الجدول (5) تأثير حجم محاليل الحجب على امتصاصية المعقد بعد إضافة الأيونات المتداخلة كلا على انفراد

حجم محلول رقم 1 بالمليلتر	حجم محلول رقم 2 بالمليلتر	.Abs
0	0	0.720
1	2	0.722
2	1	0.715
1	1	0.708
2	2	0.714

يلاحظ من الجدول حصول تغير في قيمة امتصاصية المعقد من إضافة حجوم مختلفة من محلولي الحجب (1) و(2) ما عدا الإضافة بحجم(1) مليلترمن محلول رقم (1) وحجم(2) مليلتر من محلول رقم (2)، ولذلك تعد هذه الحجوم هي الأكثر ملائمة في الاستعمال لغرض زيادة انتقائية الطريقة التحليلية والمتبعـة فـي تقـدير الكوبلت الثنائي في محاليله المائية بهذا الكاشف .

التطبيقات

تم تقدير أيون الكوبلت في عينتين مختلفتين من مصل الدم باستعمال تقنية الامتصاص الذري اللهبي ، إضافة إلى الطريقة الطيفية قيد البحث مع الكاشف BrPAI - 3 بعد تطبيق الظروف الفضلى للتحليـل كمـا فـي الجدول(6) .

جدول (6) نتائج كمية الكوبلت (II) في مصل دم الإنسان بطريقتي الامتصاص الذري اللهبي والطريقة التحليلية قيد البحث .

رقم النموذج	كمية CO^{+2} مقاسه ب ppm	
	طريقة الامتصاص الذري	الطريقة الطيفية قيد البحث
1	0.056	0.061
2	0.065	0.068

من هذه النتائج تبين ان هنالك توافق جيد بين هاتين الطريقتين التحليليتين لذلك يمكن آن نستنتج بان بالإمكان استخدام الطريقة الطيفية المنبعثة قيد البحث في تقدير التراكيز النزرة من هذا العنصر في مناشئ مختلفة بدقة وحساسية جيدين.

المصادر

1- Z.Marczenko, Spectrophotometric Determination of Elements, Halsted Press, A division of John Wiley & Sons., Inc., New York (1978),P.244
2- W.H.Nebergall, F.C. Schdmidt and H.F. Holzelaw, College Chemistry with Quantitative Analysis, John C.Bailar, University of llionrs, (1963), P.396.
3- F.A.Cotton, Basic Inorganic Chemistry, John Wiely & Sons. Inc. (1976), P369, 403.
4- Y.L.Hung, Y.F.Tsai and T.S.Lin, Anal.Sci.15 (1999), P.79.
5- T.Minami, K.Atusmi, and J.Ueda.Anal.Sci.19 (2003), P.313.
6- P.H.Lin, K.S.Danaduria, and S.D.Hung, J.Anal.At.Spectrum,16(2001)P.409.
7- L.Nejazi, D.E.Mohammadi, Y.Yamani, and R.G.Berton, Talanta, 62(2004), P.185.
8- H.O.H. Choi , Anal.Sci.,16,(2000),P183.

9- D.L. Giokas, E.Kipalealges, S.M. Karayann and M.I.Karayants, J. Anal. At. Spectrum, 16 (5), (2001), P.521.
10-A.Jain, V.K. Gnpta, L.P. Singh and U. Khuranai, Analyst, 122(1997), P.582.
11-M. Shamasiur, T. Poursaber, S. Rahani, K. Niknanam, H. Sharghz, and M.R. Ganjali, Anal. Sci, 17(2001), P.1049.
12-M.M. Alrufaie, M.Sc. Thesis, Babylon University, (2004).
13-C.Lu, J.M. Lin, C.W. H.uie and M. Yanada, Anal.Sci.,19(2003),P.557.
14-V. Cannizzaro, A.R. Bowie, A. Sax, E.P. Achterberg and P.J. Wasfold, Analyst, 125 (2000), P.51.
15-M.D. Garcas, J. Barz. Chem, Soc., 10(1999), P.46.
16-S.P. Liu and Q. Liu, Anal.Sic.17 (2001), P.239.
17-V.A. Lemes, M.D.L. Gurdia and S.L.C. Ferreira, Talanta, 58(2002), P.475.
18-H.R. Heviond, Analyst, 100(1975), P.769.
19-S. Oszwaldowski and M. Jaroz, Chem. Anal.(Warsaw) ,42(1997),P.740.
20-C. Ma and C. Wu, Lihua Janyan, Huaxue Fence, 24(1988), P.311.
21-S.T. Saad, M.Sc. Thesis, Babylon University (2005).
22-S. Shibata, M, Furukawa and R. Nakashima, Anal. Chim. Acta, 81,(1976), P.131.
23-Robert M. Silverstien, Clayton, G.Bassler, and Terence C.Morill, Spectrophotometric Identification of Organic Compounds, 3rd edition, John Wiely &Sons, Inc. (1974).
24-M.R. Mohamoud, A.M. Hammon and S.A. Ibrahim, Z.Phys. Chem., 256, (1984), P.203.
25-A.E. Harvy, and D.L. Manning, J.Am.Chem.Soc.,72,(1950),P.4488.
26-M.Dack, Solutions and Solubilities, Part II, Vol.III.(Technique of Chemistry), Wiely interscience, New York (1976),P.96.
27-W. Geark, Coord.Chem.Rev.,7,(1971),P.81.
28-I. Salomi and A.Al.daher, Iraqi J.Sci, 13(1983), P.241.
29-A.Z. Al-Rubaie, H.A.Al. Shirayda, P. Grenger and S.Chapelle, J. Orgoanomtal. Chem., 4(1985), P.321.

Abstract

2-(3-Bromophenylazo)-4-5-diimidazol (3-BrPAI) has been synthesized, and used for the spectrophotometric determination of microgram amounts of cobalt (II). This method, simple, sensitive and rapid for reaction between Co^{+2} and (3-BrPAI) to form complex having molar ratio of 1:2 (Co – 3-BrPAI) at pH = 5 . The Molar Absorptivity of the complex is (9359.470 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$) at λ = 445 nm . Beers's law is obey in the range of 0.1 – 6.5 ppm. , detection limit D.L = 0.056 ppm and the stability was found to be 70407 x 10^{9} L^{2} $.mole^{-2}$. The relative standard deviation, recovery and relative error were estimated for the (3 ppm) standard solution of cobalt (II), and were found to be 0.126 , -0.750 , 99.25 receptively. The most important interference's were due to Ag^{+} , Hg^{+2} ,Zn^{+2} , Ni^{+2} ,Cd^{+2} , Pd^{+2} . were studied , and suitable masking agents were used the method was applied for determination of cobalt in the serum of human blood and the results obtained were compared with flame atomic absorption method .