

طريقة طيفية استخلاصية لتعيين الكاديوم باستخدام 1 ، 5 - ثنائي فينيل كاربازيد

الدكتور محمد معروف *

الدكتور بشير الياس **

بسام كحيلة***

(تاريخ الإيداع 11 / 5 / 2008. قُبِلَ للنشر في 24/6/2008)

□ الملخص □

دُرست إمكانية تشكيل معقد ملون بين Cd وكاشف دي فينيل كاربازيد (DPCH) لتطوير طريقة طيفية استخلاصية لتعيين الكاديوم ، إذ وجد أن الكاشف المذكور لا يشكل مع الكاديوم معقداً مستقراً في الوسط المائي بل في الطور العضوي ، وهو ذو لون أحمر بنفسجي يظهر بعد استخلاصه بمزيج كلوروفورم : بيريدين (3 : 1) وذلك في الأوساط الحمضية الضعيفة والقلوية بمرود أعظمي عند $pH = 9 - 11$ ، ويمتص الإشعاع الكهروضوئي في المجال المرئي عند $\lambda_{max} = 530 \text{ nm}$. حُددت كافة القرائن الكمية المتعلقة بهذا المعقد وبأكثر من طريقة كالنسبة المولية للتفاعل $DPCH : C_{Cd} = (1:1)$ ، والتي بلغت (1:1) ، ومعامل الامتصاص المولي $\epsilon = 1.9 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ، ثابت تشكل المعقد $\beta_K = 2.6 \cdot 10^3$. كما دُرست كافة العوامل المؤثرة في تشكل المعقد وثبات امتصاصيته. كان قانون بير - لامبرت محققاً ضمن المجال $(0.05 - 1.5) \text{ mg/L}$. جُربت الطريقة المطوّرة على عينات تجريبية مأخوذة من محاليل قياسية لشوارد Cd. ولم يتجاوز الانحراف المعياري النسبي المئوي القيمة % 6 ولم تقل الاسترجاعية عن 87.5 % مما يؤكد إمكانية استخدام الطريقة المطورة للأغراض التحليلية .

الكلمات المفتاحية:

- ثنائي فينيل كاربازيد
- الاستخلاص
- المجال الطيفي الضوئي
- ثابت التشكل
- الانحراف المعياري النسبي
- تعيين الكاديوم

* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سورية.

*** طالب دراسات عليا (دكتوراه) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Extraction Spectrophotometric Method for Determination Cadmium by the Use of 1, 5- Diphenyl Carbazide

Dr. Mohammad Maarouf^{*}
Dr. Dr. Basheer Elias^{**}
Bassam Kahila^{***}

(Received 11 / 5 / 2008. Accepted 24/6/2008)

□ ABSTRACT □

The possibility for the formation of a colored chelate between Cd and 1, 5- diphenyl carbazide was studied to develop an extraction spectrophotometric method for the determination of cadmium, the reagent reacts in weak acidic and alkaline media to give a red-violet chelate, pH = (9- 11) which has an absorption maximum at 530 nm. The stoichiometric composition of chelate is $C_{Cd}: DPCH = (1:1)$. The molar absorptivity and chelate constant formation were found to be $1.9 \cdot 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ and $2.6 \cdot 10^3$ respectively. And we have studied all factors which affect the complex formation and stability of its absorbance. Beer- Lambert law was obeyed within the rang (0.05-1.5) mg/l. The method developed was examined on cadmium standard solutions (RSD < 6 %, recovery > 87.5 %). All results ensure the analytical possibility of the method developed.

Key words: Diphenyl Carbazide, Extraction, UV – Vis, Formation Constant, Relative Standard Deviation, determination cadmium

^{*}Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria

^{**}Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Al-Baath University, Homs, Syria

^{***}Postgraduate student: Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria

مقدمة:

يعدّ التلوث ظاهرة بيئية نالت قسطاً كبيراً من اهتمام حكومات دول العالم منذ النصف الثاني من القرن العشرين. وهو أحد أهم المشاكل البيئية الملحة التي بدأت تأخذ أبعاداً اقتصادية واجتماعية خطيرة ، وذلك بسبب شمولية انتشاره في كل من التربة ومياه البحار والأنهار والبحيرات والمياه الجوفية ، والتي تنتج عن مخلفات المصانع وعن المواد الكيميائية التي تستخدم لأغراض مختلفة زراعية وصناعية.

ليس غريباً أن يوجه اهتمام الباحثين لعنصر الكاديوم ، هذا العنصر السام الذي يسهل الإصابة بسرطان الرئة ويبطل عمل الكليتين ويسبب هشاشة العظام ويخفض استجابة مناعة الجسم. إذ أكدت الدراسات على أن تزايد تركيز الكاديوم في الدم يؤدي إلى تزايد نشاط الهرمون الدرقي Thyroid stimulating hormone (TSH) وبصورة خاصة عند الأطفال وإلى تناقص التيروكسين الحر (FT4) [1]. وقد أكدت أعمال أخرى بشكل واضح بأن الكاديوم يسبب إزالة المعادن من العظام، وبالتالي ترققها عند النساء وقصرها عند الرجال [2]. وقد تبين أن تركيز الكاديوم يتزايد مع تزايد عمر الإنسان وأن هبوط نسبة كاديوم/زنك يمكن أن يفسر سبب زيادة حدوث القصور الدرقي مع التقدم بالعمر [3]. كما أن الكاديوم يمنع تشكل الشحم نتيجة ارتباطه مع مجموعة الثيول (SH) للأنزيم A وبذلك ينقص تركيز المصل في الحموض الدسمة الحرة والدهون البيروكسيدية. وله تأثيرات مختلفة على الذكور والإناث وهذا مايفسر سبب إصابة النساء بمرض الغدة الدرقية أكثر منه عند الرجال [4]. ولا بد من الإشارة إلى أن الإيتانول يسهل عملية امتصاص الكاديوم إلى داخل أنسجة الجسم ، ومن ثم التأثير على تركيز بعض العناصر المعدنية (Zn , Cu) ، وهو مايفسر انتشار مرض الغدة الدرقية عند المدخنين المدمنين على تناول الكحول [5]. من هنا كان لابد من العمل على إيجاد أفضل الطرائق لتحديده في العينات البيئية والبيولوجية ، إذ تم تحديده طيفياً بواسطة حمض رباعي فينيل- بورفين رباعي الكبريت (TPPS) عند 434 nm بوجود 2'-2- بيبيريدين [6]. وفي عمل آخر [7] بواسطة 1- (2, 6 - ثنائي برومو- 4 - كربوكسي فينيل) -4- فينيل آزو بنزن -1- تريازين في وسط واقي بوراتي pH = 11 ($\lambda_{max} = 526 \text{ nm}$). كما حُدد الكاديوم في المياه العادمة بواسطة الكاشف 5 - كلورو - 2 - هيدروكسي- بنزن - ديازو امينو آزو بنزن مشكلاً معقداً ثابتاً مع الكاديوم بوجود محلول واق من البوراكس وآخر بوجود التريتون X-100 [8]. وفي المياه العادمة والشعر باستخدام 1- (2, 6 - ثنائي كلورو - 4 - نيترو فينيل -3- (4 - نيترو فينيل) - تريازين بوجود محلول واق من البوراكس / ماءات الصوديوم ومحلول مائي من تريتون X-100 وآخر ايتانولي من الكاشف [9]. هذا وقد استخدمت كواشف عضوية متعددة أخرى في أعمال مختلفة [10 - 13] لتحديد الكاديوم في المحاليل المائية بواسطة الطريقة الطيفية التي أعطت نتائج جيدة تتبع قانون بير ، بخطاً معياري نسبي يقع ضمن مجال الخطأ الذي تتميز به طريقة التحليل الطيفي في المجال المرئي. اعتمدنا في عملنا هذا استخدام الكاشف العضوي 1, 5- ثنائي فينيل كاربازيد (DPCH) والذي حُددت ثوابت تشرده في دراسة سابقة [14-16] من أجل تعيين الكاديوم في عينات بيئية بتركيز منخفضة جدا تميزه عن الكواشف الأخرى.

أنجز هذا البحث في مخبر البحث العلمي - كلية العلوم - قسم الكيمياء - جامعة تشرين خلال فترة زمنية قدرها 7 أشهر تقريباً.

أهمية البحث وأهدافه:

تركز هدف البحث على تطوير طريقة بسيطة وسريعة وذات تكلفة بسيطة ، تمتاز بدقة وصحة عاليتين لتحديد التلوث بعنصر الكاديوم. وهذا يشكل مساهمة فعالة في إيجاد نظام وطني لمراقبة التلوث الذي يهدد السكان بكثير من الأمراض. وتلخصت أهدافه في نقطتين:

1. استخدام 1, 5- ثنائي فينيل كاريبيد لتشكيل معقد ملون مع الكاديوم.
2. دراسة الخصائص الطيفية للمعقد المتشكل والاعتماد عليها في تطوير طريقة لتعيين الكاديوم.

طريقة البحث ومواده:

أُعدت أسلوب البحث العلمي التطبيقي القائم على دراسة آلية تشكل المعقدات وتحديد الشروط المثلى لتشكيلها سواءً في الوسط المائي أو في الطور العضوي، بالإضافة إلى إمكانية الاستفادة من المسح المرجعي الذي أجريناه في هذا المجال والتواصل مع ما يستجد في هذا الموضوع من خلال شبكة الانترنت وبعض الدوريات المتخصصة المتاحة.

الأجهزة والأدوات المستخدمة:

1- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية إنتاج شركة جاسكو اليابانية نموذج 503 - V ثنائي الحزمة يغطي المجال (200 – 1100 nm) مزود بحامل يتسع لست خلايا دفعة واحدة ، ومنظم حراري ينظم درجة حرارة المحلول المدروس في المجال C° (100-20) وقد وصل هذا الجهاز بكمبيوتر مزود ببرنامج خاص يتحكم به لإجراء كافة الاختبارات الممكنة، كما زود الجهاز بطابعة ليزيرية لإخراج النتائج ، 2- مقياس pH إنتاج شركة Cyberscan نموذج pH-1000 مزود بمسرى زجاجي جمعي مع مجس حراري ، 3- ميزان تحليلي بدقة 0,0001 gr من نوع Scalter نموذج (SPB-31) ألماني الصنع ، 4- جهاز تقطير يعمل وفق مبدأ التناضح العكسي Reverse Osmosis وبناقلية للماء قدرها $0,06 \mu s$ وبطاقة إنتاج قدرها (10 Liter / H).

المحاليل والمواد المستخدمة:

استخدمت مجموعة من المواد الكيميائية النقية لإنجاز هذا البحث هي : 1- الكاشف 1 ، 5 - ثنائي فينيل كاريبيد $(C_6H_6 \cdot NH \cdot NH)_2CO$ إنتاج شركة BDH البريطانية % 98 ، 2- الاسيتون من الصنف Analar إنتاج شركة BDH البريطانية % 99.5 ، 3- الإيثانول وثنائي ميثيل فورم اميد من الصنف GPR إنتاج شركة BDH البريطانية % (100 – 99.7) و % 99 على التوالي ، والميثانول من إنتاج شركة MERCK الألمانية % 99,8 ، 4- محاليل عيارية قياسية من إنتاج شركة BDH من نترات المعادن التالية :

Mo , Cr , Pb , Mn , Zn , Na , K , Mg , Al , Cd , Cu , Co , Fe , Ni
1000 mg/L .

النتائج والمناقشة:

1- دراسة امكانية تشكل معقد بين الكاديوم و1,5- ثنائي فينيل كاريبيد في الوسط المائي:

تم البدء بهذه الدراسة بالتعرف على إمكانية تشكل معقد ثابت بين الكادميوم والكاشف 5,1-ثنائي فينيل كاربازيد في الوسط المائي بوجود جملة البريتون الواقية ضمن مجال pH يتراوح بين (11.5 - 2) . ولكن لم تدل القياسات الطيفية في المجالين المرئي وفوق البنفسجي على تشكل معقد بين الكادميوم والكاشف DPCH سواء بتغيير تركيز محاليل شاردة Cd أو بتغيير تركيز الكاشف. إذ أظهرت التجارب أنه بزيادة تركيز الكاشف بمقدار 100 ضعفاً أكثر من تركيز الكادميوم يتم الحصول على إشارات ضعيفة غير ثابتة في الأوساط القلوية ، أعطت مؤشراً على إمكانية تشكل المعقد المقصود وأعطتنا دفعا لمحاولات لاحقة تهدف إلى تحديد الشروط المثالية لتشكيل المعقد Cd – DPCH.

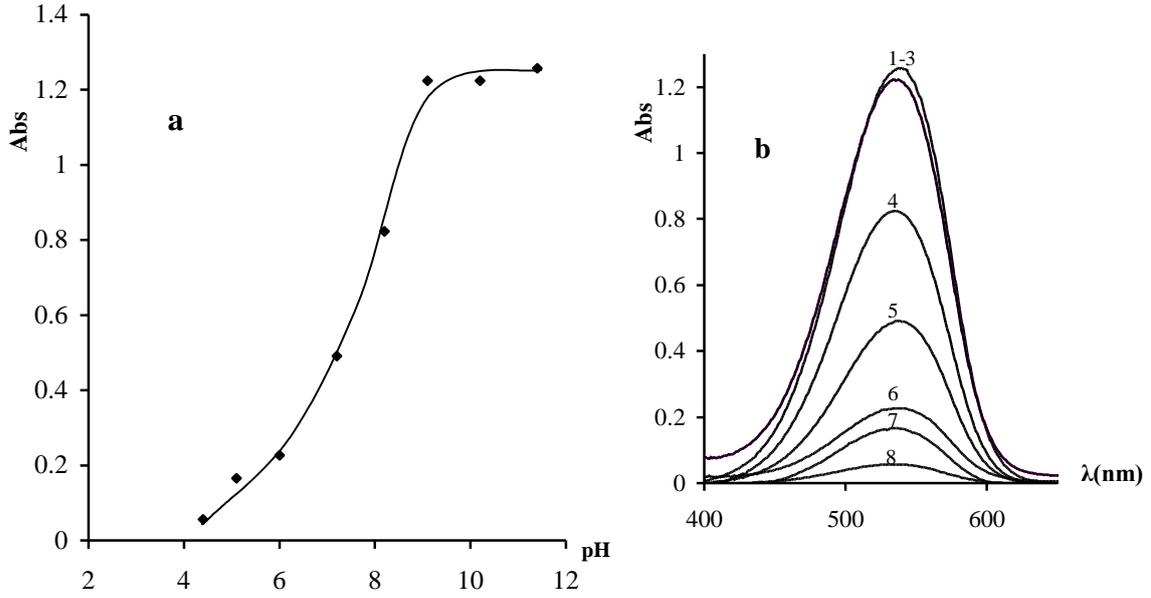
2- تأثير درجة الحرارة في تشكل المعقد DPCH-Cd(II) في الوسط المائي:

بينت الدراسة السابقة وجود إشارة ضعيفة وغير ثابتة تدل على إمكانية تشكل المعقد المطلوب في الوسط المائي. وللوقوف بدقة على تأثير درجة الحرارة والزمن على تحسين هذه الإشارة من حيث القيمة والثبات، قمنا بوضع 1 مل من شوارد الكادميوم المحضر بتركيز $M = 4.448 \cdot 10^{-4}$ في سلسلة من الدوارق الحجمية سعة 25 مل أضيف إليها 10 مل من جملة بريتون الواقية (pH = 9 - 11) ثم 1 مل من DPCH المحضر بتركيز $M = 2.2288 \cdot 10^{-2}$ ، تركت المحاليل لمدة نصف ساعة ثم أكمل الحجم بالماء المقطر حتى علامة السعة . سُخِنَت الدوارق كل على حدى في منظم حراري متصل بمقياس الطيف الضوئي UV-Vis لمدة نصف ساعة ضمن المجال ($90^{\circ}C - 30^{\circ}C$) مع بقاء دوارق في درجة حرارة المختبر بدون تسخين، تركت الدوارق لتبرد في درجة حرارة المختبر ثم سجّل المسح الطيفي لها خلال فواصل زمنية متباينة. بينت الدراسة أن لدرجة الحرارة تأثيران مختلفان أ- في المجال ($50^{\circ}C - 30^{\circ}C$) أدت درجة الحرارة إلى تحسين الامتصاصية فعملت على رفع قيمتها ، لكن لم تؤثر في ثبات هذه القيمة ، فقد لوحظ تزايد مستمر للامتصاصية طيلة الفترة الزمنية التي خصصت لمراقبتها والتي دامت ثمان ساعات.

ب- في المجال ($90^{\circ}C - 60^{\circ}C$) أدت إلى تناقص الامتصاصية بصورة مستمرة رغم أن تركيز الكاشف العضوي أكبر بعدة أضعاف من تركيز شاردة Cd . والسبب في اعتقادنا يعود إلى تلون محلول الشاهد بنفس لون محلول المعقد الأمر الذي يؤدي إلى عدم ظهور قمة واضحة للأخير في المجال الذي يبدي فيه الشاهد امتصاصية محسوسة، الأمر الذي قادنا إلى التفكير بعملية الاستخلاص .

3- تأثير درجة pH الوسط المائي في تشكل المعقد المستخلص DPCH-Cd:

أجريت هذه الدراسة بتحضير سلسلة من المحاليل بوساطة دوارق حجمية سعة كل منها 50 مل ، ثبتنا تركيز كل من شاردة الكادميوم والكاشف المضاف بكمية زائدة في جميع الدوارق ، لكن قمنا بتغيير pH محلول بريتون الواقية وذلك بإضافة 20 مل من هذا المحلول إلى جميع الدوارق. تترك المحاليل لمدة نصف ساعة ثم اتمنا الحجم بالماء المقطر حتى علامة السعة. استخلصت كافة المحاليل بوساطة 10 مل من مزيج كلوروفورم : بيريدين (3 : 1) بزمن استخلاص يساوي ثلاث دقائق . لوحظ أثناء عملية الاستخلاص تلون الطور العضوي الحاوي على المعقد DPCH-Cd باللون البنفسجي المحمر (القرمزي) وذلك ضمن مجال واسع من قيم pH الوسط في حين تلون نظيره من المحاليل الشاهدة (الحاوية على جميع الإضافات الموجودة في المحلول المائي للمعقد باستثناء الكادميوم) بلون زهري.



الشكل رقم (1) : a- تغير امتصاصية المعقد المستخلص بدلالة pH الوسط المائي

b- طيوف الامتصاص المرئي للمعقد المستخلص عند قيم pH مختلفة

$$C_{Cd} = 8.896.10^{-6} M , C_{DPCH} = 8.915.10^{-4} M , \lambda_{max} = 530 nm$$

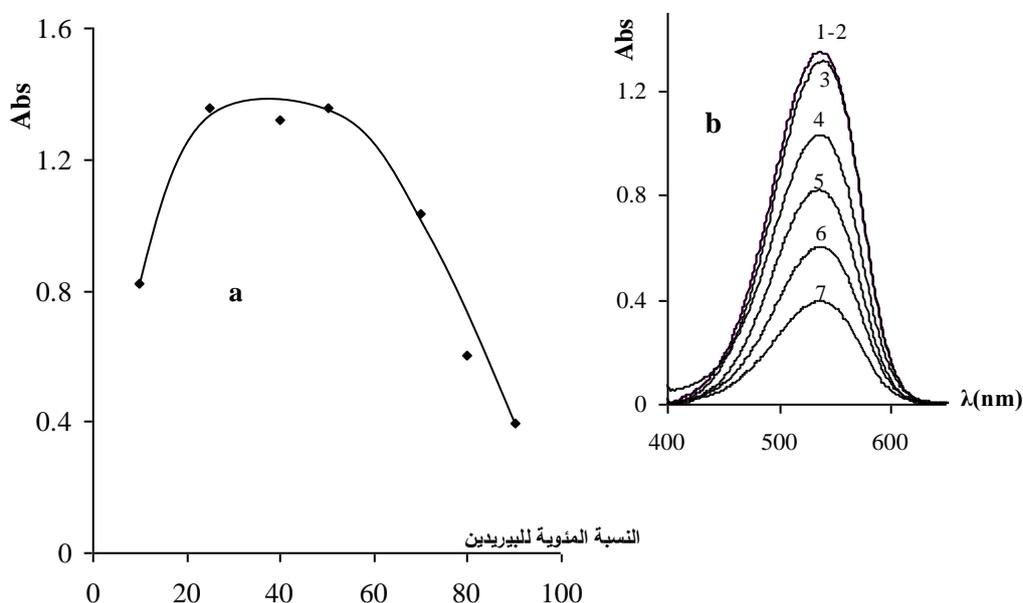
$$pH : 1 (11.4) , 2 (10.2) , 3 (9.1) , 4 (8.2) , 5 (7.2) , 6 (6) , 7 (5.1) , 8 (4.4)$$

تبين بعد إجراء المسح الطيفي للخلاصات العضوية في المجالين المرئي وفوق البنفسجي وجود عصابة امتصاص وحيدة في المجال المرئي بقيمة امتصاص أعظمية ضمن المجال (530-535) nm ، الشكل (1-b). كما دُرِس تغير امتصاصية المعقد المستخلص مع تغير pH الوسط المائي، وتبين أن الامتصاصية تزداد مع تزايد pH الوسط المائي وتبلغ قيمة عظمى عند $pH = 9.5$ وهي القيمة التي اعتمدها من أجل تحضير المعقد في الوسط المائي.

4- اختيار المذيب المناسب لعملية الاستخلاص:

عمدنا بعد تحديد القيمة المثالية لـ pH الوسط ، المناسبة لتشكيل المعقد DPCH – Cd(II) إلى اختيار المذيب المناسب وذلك بإجراء مجموعة من الاختبارات على مذيبات متعددة عند $pH = 9.5$ ونسبة مولية بين الكاديوم والكاشف العضوي تساوي (100 : 1) DPCH : Cd . إذ أُخِذت سلسلة من الدوايق الحجمية سعة 50 مل تركيز الكاديوم فيها 1mg/l ثم أُجريت عملية الاستخلاص بـ 10 مل من مذيبات عضوية مختلفة كل على حدى ويزمن قدره 3 دقائق . وقد تبين لنا بأن عملية الاستخلاص تكون أفضل مايمكن بعد إجراء المسح الطيفي للخلاصات العضوية عند استخدام مزيج كلوروفورم - بيريدين ، حيث بقي الطور العضوي شفافاً بعد إجراء الاستخلاص بكل من نظامي الهكسان ورباعي كلور الكربون واكزيلين -p وثنائي إيثيل ايتير و 1,2- ثنائي كلور الإيثان، ورغم تلون هذا الطور بعد الاستخلاص بلون زهري خفيف عند استخدام الكلوروفورم وأحمر فاتح في حالتي البنزن والتولوين وزهري في حالة بنتانول-1 وأحمر مائل للبنى عند الاستخلاص بالكحول ايزو اميلي وأحمر فاتح في حالة البوتانول و 1- ايزوبوتانول إلا أن المسح الطيفي لهذه الخلاصات لم يظهر قيمة واضحة تشير إلى نجاح عملية الاستخلاص كما هو الحال عند

استخدام مزيج كلوروفورم - بيريدين. دُرِس بعد ذلك تأثير نسبة البيريدين إلى الكلوروفورم على مردود عملية الاستخلاص ، وقد تبين أن أفضل نسبة مزيج تقمع ما بين 1 : 1 - 3 بيريدين : كلوروفورم. يبين الشكل (2-a) تأثير نسبة البيريدين في المستخلص العضوي على امتصاصية المعقد، كما يبين الشكل (2-b) المسح الطيفي للمعقد عند نسب مختلفة من البيريدين. مما تجدر الإشارة إليه أن عملية الاستخلاص لم تنجح عند إجرائها باستخدام مزيج كلوروفورم - بيريدين من دون إضافة الكاشف DPCH إلى الطور المائي ، كما لوحظ أثناء هذه الدراسة أنه عندما تزيد نسبة البيريدين إلى الكلوروفورم عن 1 : 1 يبدأ البيريدين بالانحلال في الطور المائي مما يؤدي إلى نقصان حجم الطور العضوي وارتفاع تركيز المعقد فيه فتزداد الامتصاصية لذلك لجأنا إلى تمديد المستخلص العضوي بنفس المزيج الذي تم الاستخلاص به بحيث يعود إلى قيمته الأولية قبل الاستخلاص ومن ثم تقاس الامتصاصية.



الشكل رقم (2): a- تأثير نسبة البيريدين في المستخلص العضوي على امتصاصية المعقد المستخلص

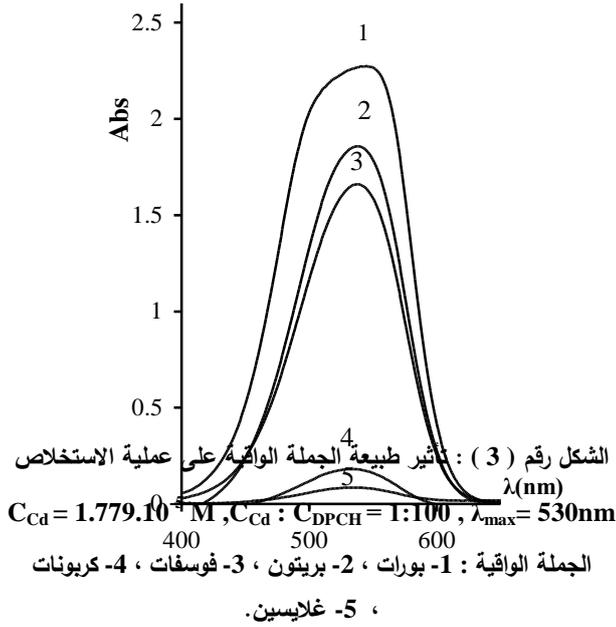
b- المسح الطيفي للمعقد عند نسب مختلفة للمزيج كلوروفورم : بيريدين

$$C_{Cd} = 8.896 \cdot 10^{-6} M, C_{Cd} : C_{DPCH} = 1 : 100, \lambda_{max} = 530 \text{ nm}$$

النسبة المئوية للبيريدين : 1 (50) , 2 (25) , 3 (40) , 4 (70) , 5 (10) , 6 (80) , 7 (90)

5- اختيار الجملة الواقية الأفضل لعملية الاستخلاص:

تمت هذه الدراسة في دوارق حجمية سعة 50 مل بوضع 1 مل من شوارد الكاديوم المحضرة بتركيز 100 mg/l وإضافة 20 مل من جملة واقية مختلفة pH = 9.5 و 2 مل من كاشف DPCH المحضر بتركيز 0.54 gr/50ml ، $C_{DPCH} : C_{Cd} = 100 : 1$ ، تركت المحاليل لمدة نصف ساعة ثم أكملت جميع الدوارق بالماء المقطر حتى الإشارة. أُستخلصت المحاليل بـ 10 مل مزيج كلوروفورم - بيريدين (1 : 3) بزمن قدره 3 دقائق. وبعد إجراء المسح الطيفي للخلاصات العضوية، الشكل (3) تبين لنا بأن عملية الاستخلاص لم تنجح بوجود وافي كربونات -

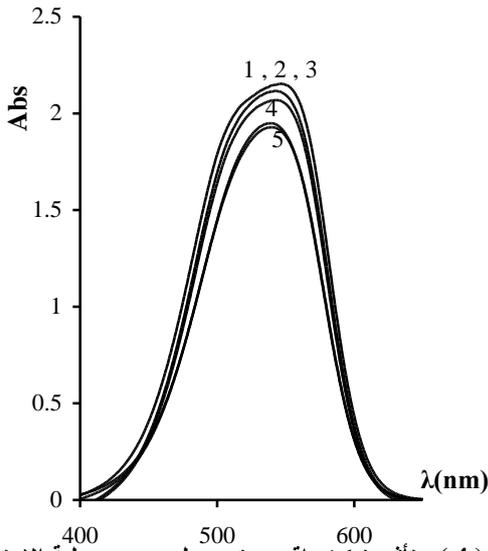


بيكربونات الصوديوم وواقي الغلايسين في حين كان مردود عملية الاستخلاص أعظم ما يمكن عند استخدام واقي البورات ثم البريتون يليه الفوسفات.

6- تأثير تركيز واقي بريتون على امتصاصية المعقد المستخلص:

بعد أن توصلنا إلى أن واقي بريتون هو أفضل جملة واقية (القمة أكثر تناظراً) لتحضير المعقد في الوسط المائي عند $pH = 9.5$ قمنا بدراسة تأثير تراكيز متزايدة من هذه الجملة على امتصاصية المعقد المستخلص ، لذلك حضرنا المعقد في الوسط المائي في سلسلة من الدورق الحجمية سعة 50 مل تركيز الكاديوم فيها 2 mg/l بإضافة 2 مل من الكاشف 0.54 gr/50ml وحجوم مختلفة من واقي بريتون (3 , 5 , 10 , 15) (20 مل . أستخلصت المحاليل بـ 10 مل من مزيج كلوروفورم - بيريدين (3 : 1) بزمن قدره 3 دقائق بعد الانتظار لمدة نصف ساعة وإكمال الحجم بالماء المقطر حتى الإشارة.

يبين الشكل رقم (4) المسح الطيفي للمعقد المستخلص بوجود حجوم مختلفة من واقي بريتون. ومن الشكل نلاحظ بأن المعقد يستخلص بمردود جيد بوجود تراكيز مختلفة من الجملة الواقية وامتصاصية المعقد المستخلص تبقى ثابتة عند استخدام (10 - 3 مل من واقي بريتون وتتناقص بشكل طفيف عند زيادة الحجم عن المجال المذكور. لذا أعتمدنا إضافة 5 مل من واقي بريتون في الدراسات اللاحقة.



الشكل رقم (4) : تأثير تركيز واقي بريتون على مردود عملية الاستخلاص

$C_{Cd} = 1.779.10^{-5} M, C_{Cd} : C_{DPCH} = 1:100, \lambda_{max} = 530nm$

(6) : 1, (10) : 2, (20) : 3, (30) : 4, (40) : 5. النسبة المئوية للبريتون

7- تأثير بعض المذيبات العضوية المضافة إلى الوسط المائي على امتصاصية المعقد المستخلص:

درسنا تأثير خمس مذيبات عضوية على امتصاصية المعقد المستخلص هي الاسيتون والايثانول والميتانول والاسيتونتريل وثنائي ميثيل فورم اميد ، إذ يؤثر المذيب على امتصاصية المعقد من نواحي مختلفة ، نذكر منها وجود الزمر الوظيفية المعززة للون وعددها ونوعيتها وكيفية توزيعها في جزيئة المذيب. وقد تم هذا الاختبار بوضع 1 مل من شوارد الكاديوم المحضرة بتركيز $4.448.10^{-4} M$ في سلسلة من الدورق الحجمية سعة 50 مل وأضيف إليها 5 مل من واقي بريتون $pH = 9.5$ ثم 2 مل من كاشف DPCH ($2.2288.10^{-2} M$) وتركت المحاليل لمدة نصف ساعة

ثم أضيفت حجوم متزايدة من المذيبات المذكورة ليكمل الحجم بعد ذلك بالماء المقطر حتى الإشارة. استخلصت المحاليل بـ 10 مل مزيج كلوروفورم - بيريدين بزمن قدره 3 دقائق وقيست الامتصاصية. وقد تبين أن الامتصاصية تتغير تبعاً لتغير طبيعة المذيب ونسبته ، الجدول (1).

الجدول رقم (1) : تغير امتصاصية المعقد تبعاً لتغير طبيعة المذيب ونسبته
 $C_{Cd} = 8.896.10^{-6} M$, $C_{DPCH} = 8.9152.10^{-4} M$, $\lambda_{max} = 530 nm$

نسبة الماء %	100	96	92	88	84
نسبة المذيب %	0	4	8	12	16
طبيعة المذيب	امتصاصية المعقد				
اسيتون	1.24	1.25	1.40	1.37	1.22
ايتانول	1.31	1.10	1.01	0.93	0.49
ميتانول	1.26	0.99	0.91	0.87	0.71
اسيتونتريل	1.22	0.39	0.23	0.34	0.39
ثنائي ميتيل فورم اميد	1.26	1.22	1.34	-	-

تبين القيم الموضحة في الجدول (1) أن كلا من الايتانول والميتانول والاسيتونتريل يملك تأثيراً سلبياً على الامتصاصية ، في حين أدى وجود الاسيتون بنسبة 8 % إلى الحصول على أعلى امتصاصية يليه ثنائي ميتيل فورم اميد وهي النسبة التي اعتمدت في عمليات الاستخلاص اللاحقة ، كما يتضح من الجدول بأن تواجد ثنائي ميتيل فورم اميد في دورق التفاعل بنسبة أعلى من 8 % يجعل عملية الاستخلاص بمرّة واحدة غير ممكنة وتحتاج إلى إجراء عمليتي استخلاص متتابعتين (10 + 10) مل مزيج كلوروفورم - بيريدين.

8- تأثير تركيز الكاشف DPCH على امتصاصية المعقد المستخلص:

درسنا تأثير تراكيز متزايدة من الكاشف على تراكيز مختلفة من شوارد الكاديوم مع مراعاة وجود الاسيتون بنسبة 8 % في دوارق التفاعل وبأنتباع الخطوات السابقة لتحضير المعقد في الوسط المائي قبل استخلاصه بالكلوروفورم والبيريدين. يبين الجدول رقم (2) تغير امتصاصية المعقد المستخلص مع تزايد تركيز الكاشف المضاف.

الجدول رقم (2) : تأثير تركيز الكاشف DPCH على امتصاصية المعقد المستخلص

	0	20	50	100	300	500	1000	[DPCH]/[Cd]
تركيز الكاديوم								
عدم ظهور قمة		-	-	-	0.01	0.06	0.16	$8.89.10^{-7} M$
		-	0.06	0.27	0.86	1.26	-	$4.44.10^{-6} M$
		0.41	0.78	1.36	1.72	-	-	$8.89.10^{-6} M$

نلاحظ من الجدول (2) أن امتصاصية المعقد المستخلص تتزايد بشكل واضح مع زيادة تركيز الكاشف وأن الحصول على امتصاصية واضحة لتراكيز منخفضة من الكاديوم يتطلب تراكيز مرتفعة من الكاشف. ورغم أن الوصول إلى تراكيز مرتفعة جدا من الكاشف مقارنة مع تركيز الكاديوم إلا أن المعقد بقي ثابتا فترة طويلة بعد عملية الاستخلاص. وعليه سيلعب تركيز الكاشف لاحقا دوراً حاسماً في تحديد المجال الخطي (قانون بير) لهذا المعقد.

9- ترتيب الإضافات وثبات امتصاصية المعقد المستخلص مع الزمن:

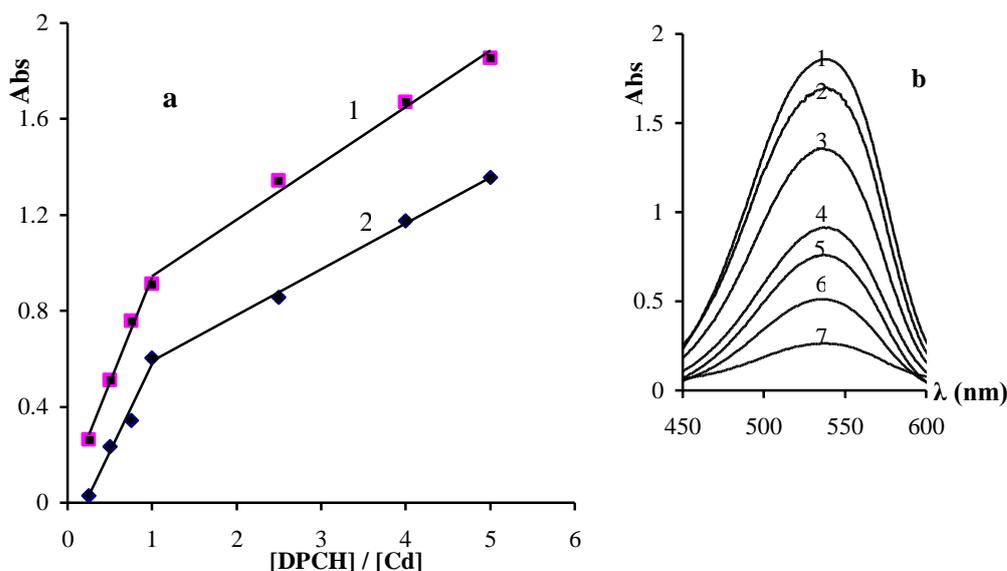
اختبرت عملية إضافة المواد المتفاعلة من شاردة معدنية والكاشف والجملة الواقية والمذيب العضوي بصورة متسلسلة. وتبين لنا بأن الحصول على أعلى امتصاصية يكون وفق التسلسل التالي :

شاردة الكاديوم + الجملة الواقية + الكاشف + يترك المحلول لمدة نصف ساعة + المذيب العضوي + الماء حتى الإشارة + الاستخلاص. وقد وجد أن بعض التسلسلات لا تؤدي إلى تشكل المعقد نهائيا رغم إجراء عملية الاستخلاص ويتمثل ذلك خلال التسلسل التالي : شاردة الكاديوم + المذيب العضوي + الكاشف + الجملة الواقية + الماء حتى الإشارة + الاستخلاص. مما يدل على ضرورة تثبيت الـ pH قبل إضافة الكاشف عند قيم توافق تشكل المعقد، ومع مراقبة تغير امتصاصية المعقد المستخلص مع الزمن تبين لنا أن الامتصاصية تبقى ثابتة لمدة لا تقل عن 48 ساعة.

10- تحديد النسبة المولية للمعقد المستخلص DPCH – Cd(II)

1- طريقة النسب المولية [17]

تتلخص طريقة النسب المولية بأخذ تركيز ثابت من الشاردة المعدنية المراد تشكيل معقدها مع الكاشف وتغيير تركيز الكاشف ثم تقاس الامتصاصية الجزئية لكل المحاليل عند $\lambda_{max} = 530 \text{ nm}$ وترسم العلاقة البيانية $A = f\left(\frac{[L]}{[M]}\right)$. يبين الشكل رقم (5-a) العلاقة التي تم الحصول عليها من أجل تركيزين مختلفين لشاردة الكاديوم. نلاحظ من الشكل أن هنالك نقطة انكسار وحيدة على المنحنين تقابل نسبة مولية 1 : 1 أي يتشكل معقد من الشكل (DPCH) Cd. كما يبين الشكل (5-b) المسح الطيفي للمعقد عند نسب مولية مختلفة من أجل $C_{Cd} = 4.448 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.



الشكل رقم (5) : a- تغير الامتصاصية الجزيئية للمعقد المستخلص بدلالة النسبة المولية $\frac{n[DPCH]}{n[Cd]}$

(1) $C_{Cd} = 4.448.10^{-4} M$, (2) $C_{Cd} = 2.668.10^{-4} M$

b- المسح الطيفي للمعقد عند نسب مولية مختلفة

[DPCH] / [Cd] : 1 (5) , 2 (4) , 3 (2.5) , 4 (1) , 5 (0.75) , 6 (0.5) , 7 (0.25)

$\lambda_{max} = 530 \text{ nm}$, $\text{pH} = 9.5$

2- طريقة اسموس (طريقة الخط المستقيم) [18] Esmos Method

تُعمد هذه الطريقة عادة لتحديد تركيب معقدات ضعيفة الثبات وحيدة الذرة المركزية ، ويكون ذلك استنادا على قانون فعل الكتلة والقانون الاساسي للامتصاص الجزيئي (قانون بير - لامبرت) وتطبيقهما على تفاعل تشكل المعقد



تمكن اسموس من استنتاج العلاقة :

$$\frac{1}{V_R^n} = \frac{AB}{K} \cdot \frac{1}{m_D} - \frac{B}{K}$$

$$m_D = \frac{D}{L} = \frac{A}{1 + \frac{K}{B} \cdot \frac{1}{V_R^n}} = \frac{C_M \cdot V_M \cdot \epsilon_K}{V \left(1 + \frac{KV_R^n}{C_R^n \cdot V_R^n} \right)}$$

إذ أن :

B, A : مقادير ثابتة من أجل سلسلة محددة

K : ثابت عدم استقرار المعقد ، n : نسبة الارتباط

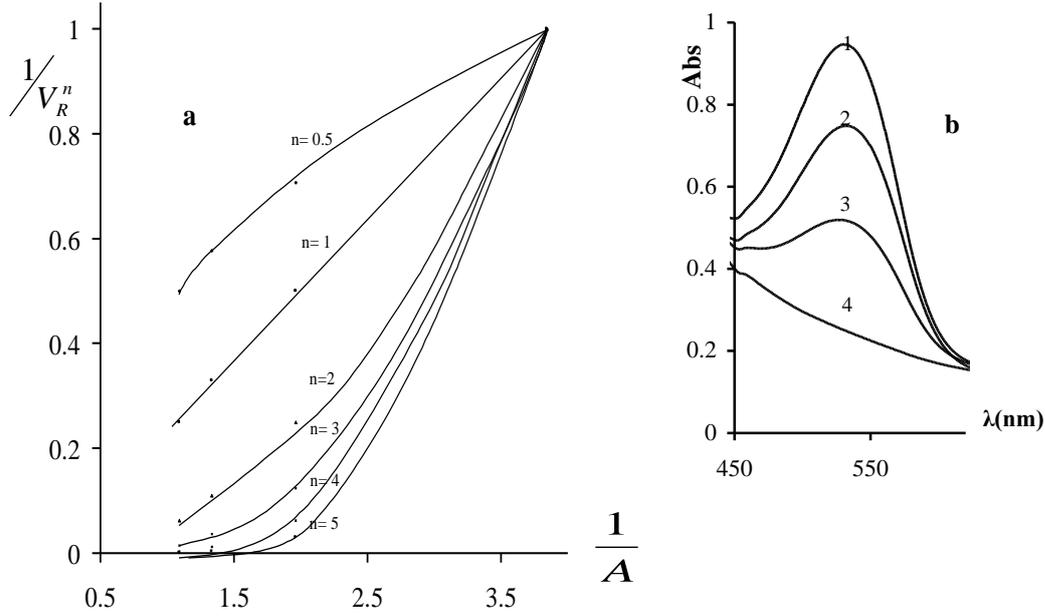
V_R : حجم الكاشف R المضاف إلى حجم ثابت V_M من الذرة المعدنية M .

C_R, C_M : التركيز الأولي لكل من R, M بالمول/ليتر

V : الحجم الكلي الثابت للمحلول المدروس بالميلي لتر

m_D : الامتصاصية الضوئية مقسومة على عرض الخلية

ويتحميل المقدار $1/V_R^n$ على المحور Y والمقدار $\frac{1}{A}$ على المحور X وإعطاء قيم مختلفة لـ n نحصل على مجموعة من المنحنيات في جملة الاحداثيات $\frac{1}{V_R^n} = f\left(\frac{1}{A}\right)$ وتكون هذه العلاقة خطية فقط عند القيمة الفعلية لـ n . بتطبيق الطريقة المشروحة أعلاه نحصل على المنحنيات البيانية الموضحة بالشكل (6-a) ومن الشكل نلاحظ بأن العلاقة خطية تماماً من أجل $n = 1$ مما يؤكد نسبة الارتباط التي حصلنا عليها بالطريقة السابقة، كما يبين الشكل (6-b) المسح الطيفي للمعد المستخلص عند تراكيز متزايدة من الكاشف.



الشكل رقم (6) : a- المنحنيات البيانية للعلاقة $\frac{1}{V_R^n} = f\left(\frac{1}{A}\right)$ عند قيم مختلفة لـ n

b- المسح الطيفي للمعد المستخلص عند نسب مولية متزايدة للكاشف

$$[DPCH] / [Cd] = 1 (0.25), 2 (0.5), 3 (0.75), 4(1)$$

$$[Cd] = 4.448 \cdot 10^{-4} M, \lambda_{max} = 530 \text{ nm}, \text{pH} = 9.5$$

11- حساب معامل الامتصاص الجزيئي ϵ للمعد وثابت تشكله β_K بالطريقة البيانية [19, 20] :

يمكن تعيين كل من معامل الامتصاص الجزيئي ϵ وثابت تشكّل المعد β_K بالطريقة البيانية انطلاقاً من

العلاقة :

$$\frac{C_{Cd}}{A} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{\epsilon \beta_K \left(C_{DPCH} - \frac{A}{\epsilon} \right)} \quad (1)$$

وهي علاقة خط مستقيم يقطع محور Y في نقطة تساوي $\frac{1}{\epsilon}$ ويميله يساوي $\frac{1}{\beta_K \cdot \epsilon}$. استخلصنا لهذه الغاية

سلسلة من معد الكاديوم مع كاشف DPCH والمحضرة وفق الشروط المستنتجة مسبقاً وقيست امتصاصية

الخلاصات العضوية وحسبت المقادير C_{Cd} / A ، $\frac{1}{C_{DPCH}}$. ثم رسمنا العلاقة ما بين C_{Cd} / A و $\frac{1}{C_{DPCH}}$ على الحاسوب بطريقة المربعات الصغرى فحصلنا على خط مستقيم معادلته :

$$Y = 2.01 \cdot 10^{-9} X + 5.07 \cdot 10^{-6} \quad , \quad R^2 = 0.98 \quad \text{أي أن}$$

$$\frac{1}{\varepsilon} = 5.07 \cdot 10^{-6} \Rightarrow \varepsilon = 1.9 \cdot 10^5$$

وباعتماد قيمة ε وإدخالها في العلاقة (1) وإعادة رسم العلاقة C_{Cd} / A بدلالة

من جديد حاسوبياً بطريقة المربعات الصغرى حصلنا على خط مستقيم جديد معادلته

$$Y = 1.97 \cdot 10^{-9} X + 5.09 \cdot 10^{-6} \quad \text{و} \quad R^2 = 0.98 \quad \text{نلاحظ أن}$$

$$\frac{1}{\varepsilon} = 5.09 \cdot 10^{-6} \Rightarrow \varepsilon = 1.9 \cdot 10^5 \quad \text{وهي مطابقة للقيمة السابقة .}$$

$$\text{أما ميل الخط المستقيم} \quad \beta_K = 2.6 \cdot 10^3 \Rightarrow \frac{1}{\varepsilon \cdot \beta_K} = 1.97 \cdot 10^{-9}$$

وللتأكد من قيمتي ε ، β_K المحسوبتين بالطريقة السابقة أعدنا حسابهما بطريقة منحنى الإشباع آخذين

بعين الاعتبار التركيز التوازني للمعقد C_{eq} الذي يعطى بالعلاقة:

$$C_{eq} = C_{Cd} \cdot \frac{A}{A_{max}} \quad (2)$$

حيث C_{eq} : التركيز التوازني للمعقد .

C_{Cd} : تركيز الكاديوم .

A : الامتصاصية المسجلة في أي نقطة من عتبة الإشباع .

A_{max} : أعظم امتصاصية مسجلة على عتبة منحنى الإشباع .

وبرسم الخط البياني للعلاقة (2) في جملة إحداثيات جديدة $\left[\frac{C_{Cd}}{A} , \frac{1}{C_{DPCH} - C_{eq}} \right]$ ينتج خط مستقيم

معادلته $Y = 1.98 \cdot 10^{-9} X + 5.09 \cdot 10^{-6}$ و $R^2 = 0.98$ نلاحظ أن قيمة ε بقيت ثابتة $\varepsilon = 1.9 \cdot 10^5$

وهي مطابقة للقيمة السابقة، أما ميل الخط الجديد فهو $\beta_K = 2.6 \cdot 10^3 \Rightarrow \frac{1}{\varepsilon \beta_K} = 1.98 \cdot 10^{-9}$ وهي

مطابقة للقيمة السابقة أيضاً . وبالتالي كانت النتائج التي حصلنا عليها متطابقة في جميع الطرائق المعتمدة في حساب

كل من ε و β_K للمعقد المتشكل.

12- تأثير الشوارد المعيقة : Ions Interference Effect

درسنا تأثير العديد من الشوارد على تشكيل المعقد المدروس وذلك عند الشروط المثلى لتشكيله، ووجدنا أن بعض

الشوارد تعيق تشكله عندما تكون بتركيز مولي يماثل تركيز الشاردة المدروسة ، وبعضها لا يبدأ تأثيرها إلا بوجودها

بتركيز مولي يبلغ أربعة أضعاف أو أكثر من ذلك ، كما أن هنالك العديد من الشوارد لم تؤثر في تشكل المعقد حتى

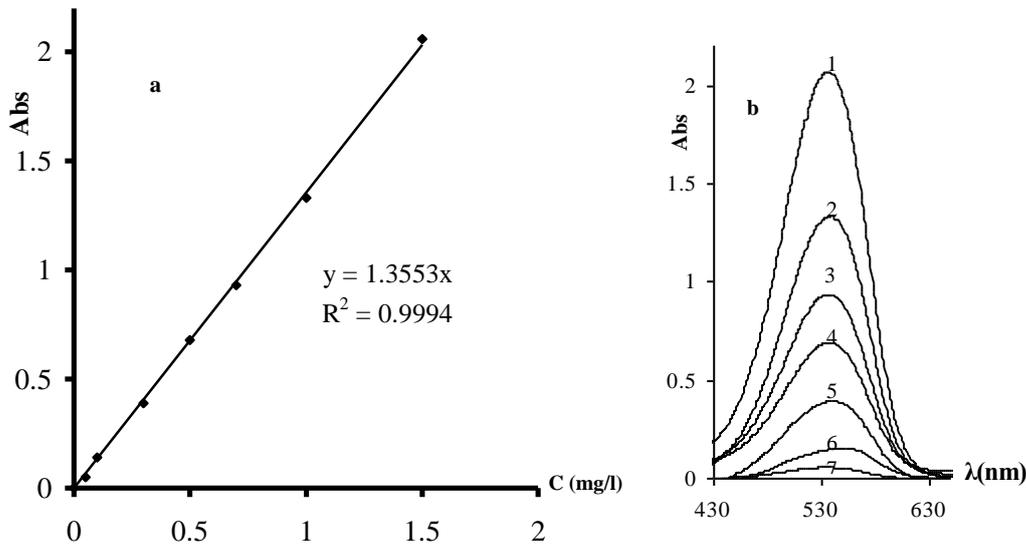
عند وجودها بتركيز يساوي 12 ضعف تركيز الكاديوم، الجدول (3).

الجدول رقم (3) : الشوارد غير المعيقة ونسبة الشوارد المؤثرة في تشكيل المعقد $[Cd] = 4.448.10^{-6} M$

الشوارد المعيقة				الشوارد غير المعيقة
1 : 12	1 : 8	1 : 4	1 : 1	
$Li^{2+}, Ti^{3+}, Mo^{3+}$	Mg^{2+}, Hg^{2+}	$Al^{3+}, Pb^{2+}, Co^{2+}$	$Cu^{2+}, As^{3+}, V^{4+}, V^{5+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}$	$Zn^{2+}, Na^{1+}, NO_3^{1-}, As^{5+}, Cl^{1-}, K^{1+}, CH_3COO^{1-}, PO_4^{3-}, Sn^{2+}$

13- المنحنى العياري لتعيين الكاديوم باستخدام كاشف DPCH :

قمنا بدراسة مجال تركيز Cd الخطي الذي يحقق قانون بير - لامبرت وذلك من أجل تعيين الكاديوم طيفياً باستخدام كاشف DPCH آخذين بالحسبان كافة الشروط المثالية التي تمت دراستها سابقاً. يبين الشكل (7) أفضل خط مستقيم تم الحصول عليه بطريقة أصغر المربعات حاسوبياً (least Squares Method) . ومن الشكل نلاحظ أن قانون بير - لامبرت يتحقق ضمن المجال mg/L (0.05-1.5) وهذا يقابل تركيزاً مولياً قدره $M ; 10^{-5} (0.045 - 1.33)$ ، وأن معادلة أفضل خط مستقيم هي من الشكل $A = m \cdot c$ ، وأن معامل الترابط $R^2 = 0,999$ وهو أكبر من القيمة 0,99 وهذا يدل على علاقة خطية ممتازة بين الإشارة التحليلية والتركيز. وهذا ما يؤكد الترابط التام بين الامتصاصية والتركيز. وأن قانون بير - لامبرت يتحقق بشكل ممتاز ضمن المجال المعتمد لهذه الدراسة.



الشكل رقم (7) : المنحنى العياري لتعيين Cd باستخدام كاشف DPCH

a- المجال الخطي (قانون بير - لامبرت) للمعقد DPCH-Cd

b- المسح الطيفي للمعقد عند تراكيز مختلفة من الكاديوم

$C_{Cd} \cdot 10^{-5} M, 1(1.33), 2(0.88), 3(0.62), 4(0.44), 5(0.26), 6(0.088), 7(0.044)$

$C_{DPCH} = 8.915 \cdot 10^{-4} M, \lambda_{max} = 530 nm$

وهكذا يمكن تلخيص مجمل النتائج المتعلقة بالكاشف DPCH واعتماده في تحديد شاردة الكاديوم بالجدول (4).

الجدول رقم (4) : الخصائص الطيفية للمعقد Cd - DPCH

نوع المحلول الواقي	بريتون
درجة pH الوسط	9.5
الزمن اللازم لتشكيل المعقد ، دقيقة	30
درجة الحرارة ، C°	25
زمن استقرار المعقد ، يوم	3
لون الكاشف	برتقالي فاتح
لون المعقد و λ_{max} , nm	أحمر بنفسجي ، 530
معطيات المجال التحليلي الخطي	
المجال التحليلي الخطي , M	$(0.045 - 1.33) \cdot 10^{-5}$
الميل	1.3553
معامل الارتباط	0.999
المعطيات التحليلية	
معامل الامتصاص المولي $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	$1.9 \cdot 10^5$
ثابت تشكل المعقد	$2.6 \cdot 10^3$

يبين الجدول (5) نتائج التحليل التي تم الحصول عليها من عينات تجريبية وهذا ما يؤكد إمكانية استخدام الطريقة المطورة للأغراض التحليلية إذ لم يتجاوز الانحراف المعياري النسبة % 6 ولم تقل الاسترجاعية عن 87.5% في أسوأ الحالات .

الجدول رقم (5) : نتائج تحليل عينات تجريبية من $n = 3$, $Cd\alpha = 0.95$

التركيز المأخوذ mg/L	التركيز المحدد (mg/l) $\bar{X} \pm \Delta X$	RSD %	الاسترجاعية %
0.100	0.096 ± 0.01	5.97	96
0.20	0.2 ± 0.02	5	100
0.40	0.35 ± 0.03	4.28	87.5
0.60	0.57 ± 0.05	3.63	95
0.70	0.68 ± 0.02	1.68	97.1
0.90	0.87 ± 0.02	1.32	96.6
1.20	1.2 ± 0.02	0.83	100
1.30	1.29 ± 0.01	0.44	99.2
1.50	1.49 ± 0.01	0.38	99.3

الاستنتاجات والتوصيات:

تم اثبات استخدام 1, 5- ثنائي فينيل كاريبيد DPCH بصفته كاشفاً عضوياً لتعيين الكاديوم طيفياً عن طريق تشكيل معقد أحمر بنفسجي (1 : 1) DPCH : Cd ، ضمن مجال pH (9-11) وعند $\lambda_{max} = 530 \text{ nm}$ باستخدام مزيج كلوروفورم : بيريدين (1 : 3) كمذيب مستخلص.

نقترح إدخال بعض الزمر الوظيفية إلى بنية الكاشف والتأكد من زيادة قدرته على تشكيل المعقدات في الطور المائي.

المراجع:

- [1]- OSIUS , N. KARMAUS , W. ; KRUSE , H. ; WITTEN , J. *Exposure to polychlorinated biphenyls and levels of thyroid hormones in children* . Environ health perspect , vol. 107, N°. 10, 1999 , 843-849.
- [2]- STAESSEN, JA. ; ROELS, HA. ; EMELIANOV, D. ; KUZNETSOVA, T. ; THUS, L. ; VANGRONSVELD, J. ; FAGARD, R. ; *Environmental exposure to cadmium , forearm bone density , and risk of fractures ; prospective population study*. Public health and environmental exposure to cadmium (pheeCad) study Group. Lancet , vol. 353, N°. 9159, 1999 , 1140-1144.
- [3]- FIALA, J. ; HRUB, D. ; R'EZL, P. *cadmium and zinc concentrations in human placentas*. Cent Eur J Public Health. vol. 6 , N°. 3 , 1998 , 241-248.
- [4]- FUJITA, D. *Effect of cadmium on lipid components : relation of cadmium to thyroid hormone and growth hormone*. Nippon Eiseigaku Zasshi. vol. 47 , N°. 3 , 1992 , 704-714.
- [5]- SHARMA, G. ; SANDHIR, R. ; NATH, R. ; GILL, K. *Effect of ethanol on cadmium uptake and metabolism of zinc and copper in rats exposed to cadmium*. J Nutr. vol. 121 , N°. 1 , 1991 , 87-91.
- [6]- ITO, M. ; ITAGAKI, M. ; WATANABE, K. *Flow-injection spectrophotometry of cadmium in river water with tetraphenylporphinetetrasulfonic acid using online electrolytic preconcentration*. Bunseki-Kagaku. Japan. Vol. 52 , N°. 10 , 2003 , 873-879.
- [7]- LIU, J.H. ; WU, B.C. *Study on the colour reaction of the new reagent 1-(2,6-dibromo-4-carboxyphenyl)-4-phenylazobenzene-1-triazene (DBKDAA) with cadmium(II)*. Lihua-Jiannan,-Huaxue-Fence. China. Vol. 39 , N°. 9 , 2003 , 537-539.
- [8]- CHEN, J.W. ; CAO, S.H. ; LI, Y. ; PAN, J.M. *Determination of trace cadmium by spectrophotometry with 5-chloro-2-hydroxy-benzenediazoaminoazobenzene*. Fenxi-Shiyanshi. China. Vol. 22 , N°. 5 , 2003 , 79-81.
- [9]- YANG, M.H. ; ZHENG, Y.F. ; GONG, C.R. *Study on the colour reaction of a new reagent 1-(2,6-dichloro-4-nitrophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-triazene with cadmium and its application*. Fenxi-Kexue-Xuebao. China. Vol. 19 , No. 1, 2003 , 39-41.
- [10]- Fan, Y.Q. ; Tian, M.Z. ; Guo, Y. ; Meng, S.M. ; Fang G.Z. ; Liu, Y.W. *Synthesis of a new reagent 4-methoxy-2,5-disulfobenzenediazoaminoazobenzene (MeODSDAA) and its application to spectrophotometric determination microamounts of cadmium(II)*. Fenxi-Kexue-Xuebao. China. Vol. 20 , N°. 3 , 2004 , 263-265.

- [11]- FAN, Y.Q. ; WANG, J.L. ; GUO, Y. ; MENG, S.M. ; FENG, F. *Synthesis of 2-hydroxy-3-sulfo-5-nitrobenzenediazoaminoazobenzene and its colour reaction with cadmium(II)*. Fenxi-Shiyanshi. China.Vol. 23 , N^o. 2 , 2004 , 11-13.
- [12]- LIANG, Y.Z. ; LI, Y. ; GAO, L.B. *Study on the flotation separation of cadmium(II) with potassium iodide-ethyl violet aqueous system*. Lihua-Jianyan,-Huaxue-Fence. China.Vol. 40 , N^o. 2 , 2004 , 82-83.
- [13]- HASHEM, E.Y. *Spectrophotometric studies on the simultaneous determination of cadmium and mercury with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular And Biomolecular Spectroscopy. Egypt.Vol. 58 , N^o.7 , 2002 , 1401–1410.
- [14]- ISSA, I. M. ; ISSA, R . M. ; EL – EZABY, M. S. ; AHMED, Y. Z. *Spectrophotometric Studies on Quinizarinsulfonic Acid in Solutions of Varying pH*. Z . phys . Chem . Vol. 3-4 , N^o. 242 , 1969 , P. 169 – 176.
- [15]- ISSA, I. M. ; ISSA, R. M. ; MAHMOUD M. R. ; TEMERIK Y. M. *Absorption Spectra of Mono Azo Compounds in Organic Solutions of Varying Polarity and Aqueous Solutions of Varying pH* . Z . phys . Chem . Vol. 5 – 6 , N^o. 253 , 1973 , P . 289 – 299 .
- [16]- ISSA, R. M. ; EL-EZABY, M. S. ; ZEWAİL, A. H. *Spectrophotometric Studies of Some Dihydroxyanthraquinones in Aqueous Solutions*. Z . Phys .Chem ., Vol. 3 – 4 , N^o. 244 , 1970 , P. 155 –164.
- [17]- TALMACHEV, V. N. Troudi Inst- Ta Khimii , Kh . G . U . Vol. 12 , 1954 , P. 83.
- [18]- ASMUS, E . Z. *Anal . Chem .*, 1960 , Vol . 178 , P . 104 .
- [19]- SCHWARZENBACH, G. ; HALLER, G. *Helv . Chem . Acta* Vol. 34 , 1951 , P . 1876 .
- [20]- BABCO, A.K. *Physico – Chemical Analysis of Complexed Compounds in Solution* , Kiev , Press AN, UKRSSR (RUSS) 1955 .

