

طريقة طيفية استخلاصية لتحديد الرصاص

الدكتور محمد معروف*

الدكتور بشير الياس**

بسام كحيلة***

(تاريخ الإيداع 14 / 10 / 2009. قُبِلَ للنشر في 9 / 12 / 2009)

□ ملخص □

درسنا إمكانية تشكيل معقد ملون بين pb وكاشف ثنائي فينيل كاربازيد DPCH لتطوير طريقة طيفية استخلاصية لتحديد الرصاص، وجدنا أن الكاشف المذكور لا يشكل مع الرصاص معقداً مستقراً في الوسط المائي بل في الطور العضوي والذي يظهر بلون أحمر بنفسجي بعد استخلاصه بمزيج كلوروفورم : بيريدين (3 : 1)، pH = 8.3 بوجود محلول وافي من البورات. دلت الدراسة التجريبية لطيف امتصاص محلول المعقد أن $\lambda_{max} = 522 \text{ nm}$ ، كما حددنا كافة القرائن الكمية المتعلقة بهذا المعقد حيث بلغت نسبة التفاعل بين DPCH وشاردة الرصاص (1:1) ومعامل الامتصاص الجزيئي $\epsilon = 3.8 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ وثابت تشكل المعقد $\beta_K = 6 \times 10^3$ ، درسنا أيضاً كافة العوامل المؤثرة في تشكل المعقد وثبات امتصاصيته. كان قانون بير - لامبرت محققاً ضمن المجال (0.1 - 2) mg/l. استخدمنا الطريقة المقترحة في تحليل عينات تجريبية مأخوذة من محاليل قياسية لشاردة الرصاص. ولم يتجاوز الانحراف المعياري النسبي المئوي القيمة % 2.59 ولم نقل الاسترجاعية عن % 96.6 مما يؤكد إمكانية استخدام الطريقة المقترحة للأغراض التحليلية.

الكلمات المفتاحية: ثنائي فينيل هيدرازين - الاستخلاص - المجال الطيفي الضوئي - ثابت التشكل - الانحراف المعياري النسبي - تعيين الرصاص

* 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 Lead

Dr. Mohammad Maarouf*

Dr. Basheer Elias**

Bassam Kahila***

(Received 14 / 10 / 2009. Accepted 9 / 12 /2009)

□ ABSTRACT □

The possibility of formation a colored chelate between pb and 1,5- diphenyl carbazide (DPCH) was studied to develop an extraction spectrophotometric method for lead determination. The reagent reacts in borate buffer (pH= 8.3) to give a red-violet chelate after extraction with chloroform : pyridine (1:3), which has an absorption maximum at 522nm. The stoichiometric composition of chelate is $C_{pb}: DPCH = (1:1)$. The molar absorptivity and chelate constant formation were found to be $3.8 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ and 6×10^3 respectively. and we have studied all factors which affect on the complex formation and stability of its absorbance. Beer- Lambert was obeyed within the rang (0.1-2) mg/l. The developed method was examined on lead standard solutions (RSD< 2.59 %, recovery >96.6). All results ensure the analytical possibility of the developed method.

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

*Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Syria.

**Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Al-baath University, Syria.

*** Postgraduate Student, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Syria.

مقدمة:

مازالت تقانة التحليل الطيفي في المجالين المرئي وفوق البنفسجي UV-Vis تستخدم إلى يومنا هذا كواحدة من التقانات التحليلية لتعيين عدداً كبيراً من عناصر الجدول الدوري، وفي عدد كبير من العينات سواء بالطريقة المباشرة أو الاستخلاصية، كما تساهم في العديد من الدراسات لتحديد الكثير من خصائص المعقدات المتشكلة بين الشاردة المعدنية والمرتبطة العضوية مثل ثابت تشكل المعقد ومعامل الامتصاص الجزيئي وغيرهما.

استخدمنا تقانة UV-Vis في هذا البحث لتعيين عنصر الرصاص الذي صنف من العناصر المعدنية الثقيلة السامة، لما يمتلكه من تأثيرات تراكمية يؤثر من خلالها على الجهاز العصبي المركزي، ويعرقل النمو الجسدي والعقلي، كما يسبب مشاكل كلوية [1-4].

وعليه فقد قامت أبحاث عديدة لتعيين الرصاص بطرائق تحليلية متنوعة وفي عدد كبير من العينات، فقد حُدد الرصاص في عينات من المياه باستخدام الفا- مونوكسيم ايزونيوتينويل هيدرازون بعد إضافة المحلول الواقي NH_4Cl / NH_4OH , pH= 10.5 عند 405 nm [5].

كما عُين الرصاص في عينات صناعية اعتماداً على تشكيله معقداً أزرق اللون في وسط من حمض الكبريت مع 2 - (2- سلفو فينيل آزو) - 7 - (2, 6 - ثنائي برومو -4- ميتيل فينيل آزو) - 1, 8 - ثنائي هيدروكسي نفتالين , 6 - 3 ثنائي حمض السلفونيك , $\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ nm}$ [6]. استخدم معقد الرصاص مع 0- نثرو فينيل فلورون (3 : 1) عند pH = 10 , $\lambda_{\text{max}} = 598 \text{ nm}$ لتعيين آثار من الرصاص في عينات من الأطعمة [7].

واستخدم 5 , 10 , 5 , 20 - تتراكيس (4 - N - ميتيل بيريديل) بورفيرين ككاشف لوني عالي الحساسية لتعيين الرصاص في مياه الشرب بوجود حمض الآزوت كعامل حجب [8].

أُستخدم 2 - (2 - سلفو - 4 - اسيتيل فينيل آزو) - 7 - (2 , 4 , 6 - ثلاثي كلورو فينيل آزو) - 1 , 8 - ثنائي هيدروكسي نفتالين - 3 , 6 - ثنائي حمض السلفونيك لتعيين الرصاص طيفياً في وسط من حمض الفوسفور عند $\lambda_{\text{max}} = 654 \text{ nm}$ [9]. ع

عُين الرصاص في الخضروات بطريقة طيفية بسيطة باستخدام 3 - [(2 , 6 - ثنائي برومو -4- ميتيل فينيل) ثنائي آزينيل] - 4 , 5 - ثنائي هيدروكسي - 6 - [(2 , 4 , 6 - ثلاثي بروموفينيل) ثنائي آزينيل] نفتالين - 2 , 7 - حمض السلفونيك في وسط من حمض الفوسفور 0.25 M [10].

طُورت طريقة سريعة لتعيين الرصاص المستخلص بحمض الخل من سطوح السيراميك المصقولة بالحقن المتدفق دون معالجة أولية بواسطة تعقيده مع 4 - (2 - بيريديل آزو) ريزورسينول (PAR) عند 530 nm [11].

كما طُورت طريقة طيفية لتعيين مشترك لكل من Bi(II) , Fe(III) , pb(II) بواسطة 1, 2- ثنائي امينو حلقي هكسان -N',N',N,N- رباعي حمض الخل (DACT) باستخدام المرتبة صفر والطيوف الاشتقاقية [12]. قُدمت طريقة طيفية مباشرة لتعيين الرصاص باستخدام 1, 5- ثنائي فينيل ثيو كاربازون بوجود سيتيل ثلاثي ميتيل امونيوم بروميد كمادة فعالة سطحياً [13].

أهمية البحث وأهدافه:

تركز هدف البحث على تطوير طريقة بسيطة وسريعة غير مرتفعة التكاليف ، تمتاز بدقة وصحة عاليتين لتحديد تركيز الرصاص في عينات بيئية، إذ نأمل من خلال هذا البحث القيام بمساهمة فعالة في إيجاد نظام وطني لمراقبة التلوث بالرصاص الذي يهدد السكان بكثير من الأمراض. وتلخصت أهدافه في نقطتين:

- 1- استخدام 5,1- ثنائي فينيل كاربازيد لتشكيل معقد ملون مع الرصاص.
- 2- دراسة الخصائص الطيفية للمعقد المتشكل والاعتماد عليها في تطوير طريقة لتعيين تركيز الرصاص في عينات بيئية.

طرائق البحث ومواده :

أُعيد 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 (1100 - 200 nm) مزود بحامل يتسع لست خلايا دفعة واحدة ، ومنظم حراري ينظم درجة حرارة المحلول المدروس في المجال (100-20) C° 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 μs

وبطاقة إنتاج قدرها (10 Liter / H) .

- المحاليل والمواد المستخدمة

استخدمت مجموعة من المواد الكيميائية النقية لإنجاز هذا البحث هي : ثنائي فينيل هيدرازين 99% والاسيتون

99.5 % والكلوروفورم 99.8 % والبيريدين 98% والبريانول-1 والبريانول-2 % 95 و4,1- ديوكسان

98% والإيتانول (100 - 99.7) وثنائي ميثيل فورم اميد % 99 إنتاج شركة (BDH) البريطانية

و الميثانول % 99.8 والبنز الدهيد % 99 وماءات الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم وحمض كلور الماء وحمض الخل

وحمض الفوسفور ومحاليل عيارية قياسية من نترات المعادن التالية: K , Na , Zn , Mn , pb ,

As , V , Hg , Ni , Fe , Co , Cu , Cd , Al , Mg , Cr , Mo , وبتركيز 1000 mg/l إنتاج شركة

(MERCK) الألمانية.

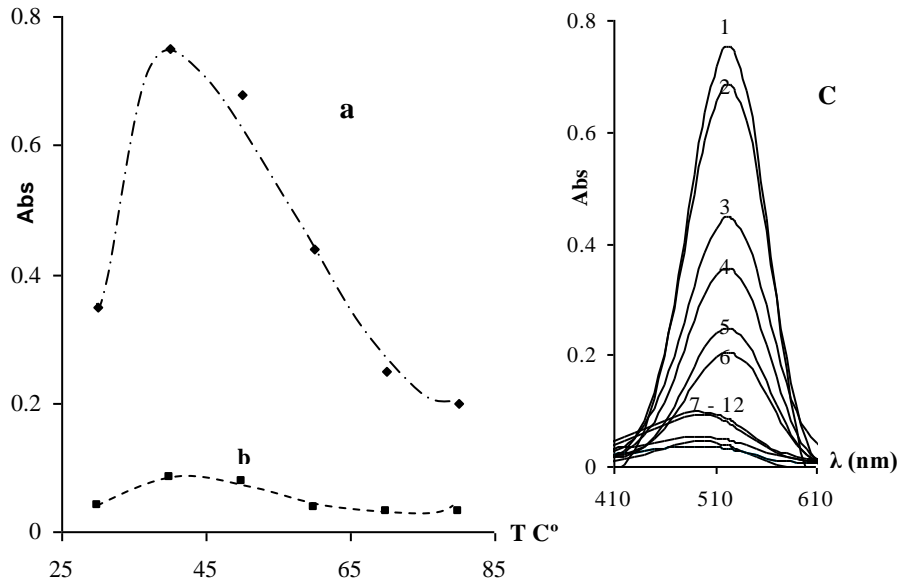
النتائج والمناقشة :

1- دراسة معقد DPCH - pb بوجود و اق البورات

تمت هذه الدراسة في دوارق حجمية سعة 25 مل بوجود الرصاص بتركيز 2 و 10 mg/l من و اق بورات عند درجات pH مختلفة بين 8 - 10، أُضيف بعد ذلك 1 مل من الكاشف DPCH المحضر بوسط اسيتوني بتركيز 1.6509×10^{-2} M. تُركت المحاليل لمدة نصف ساعة، ثم أُكمل الحجم بالماء المقطر حتى الإشارة. لوحظ تلون محاليل الرصاص والمحاليل الشاهدة المحضرة على التوازي بلون زهري وعند إجراء المسح الطيفي للمحاليل كافة تبين ظهور قمم امتصاص $\lambda_{max} = 522$ nm بحساسيات منخفضة عند كل درجات pH المدروسة وبلغت أعظم قيمة لها عند $pH = 8.3$. ولوحظ أيضاً تزايد الامتصاصية بمرور الزمن لتصبح خارج مجال عمل الجهاز خلال زمن مراقبة قدره 20 ساعة. وهذا مامكننا من الحصول على إشارة واضحة لكن بحساسية منخفضة جداً، والسبب يعود في تقديرنا إلى الامتصاصية المرتفعة نسبياً للمحلول الشاهد الأمر الذي حال دون ظهور امتصاصية واضحة للمعقد.

2- تأثير درجة الحرارة على تشكل المعقد DPCH - pb.

بعد اعتماد درجة $pH = 8.3$ كأفضل درجة pH لتشكيل المعقد المدروس، دُرس تأثير درجة الحرارة ضمن المجال $30^{\circ}C - 80^{\circ}C$ للوقوف بدقة على مدى تأثيرها على تحسين امتصاصية المعقد من جهة وعلى ثباتها من جهة أخرى، لذلك وضع الرصاص بتركيز 1 mg/l في دوارق حجمية سعة 25 مل ثم 10 مل من محلول البورات $pH = 8.3$ ، أُضيف بعد ذلك 1 مل من الكاشف DPCH ذو التركيز 1.6509×10^{-2} M. تُوضع الدوارق في الترموستات الحراري المرفق بجهاز UV-vis عند الدرجة المطلوبة لمدة نصف ساعة، تُبرد في درجة حرارة المخبر ويُكمل الحجم بالماء المقطر حتى الإشارة. لوحظ بالعين المجردة ظهور لون خفيف لمحلول الشاهد مقارنة مع المحاليل المحضرة في جو المخبر. ولدى مراقبة امتصاصية المحاليل المحضرة، الشكل (1-b) تبين أنها غير ثابتة بمرور الزمن مهما كانت درجة الحرارة التي حُضرت فيها. وهكذا لم تساهم الحرارة بشكل فعال وكبير في زيادة الامتصاصية ولا في ثباتها، لذلك أُعيدت التجربة نفسها وعُمل على استخلاص كافة المحاليل بمزيج كلوروفورم : بيريدين (3 : 1) بعد اكمال الحجم بالماء المقطر حتى الإشارة. تبين بعد إجراء المسح الطيفي للخلاصات العضوية الشكل رقم (1-a) ظهور قمم امتصاص واضحة وأعظمها تلك العائدة للمحاليل المُسخنة في الدرجة $40^{\circ}C$ ويصبح تأثير الحرارة على الامتصاصية سلبياً إذا سُخنت المحاليل عند درجات حرارة أعلى من ذلك وأن امتصاصية الخلاصات العضوية ثابتة عند مراقبتها مدة لا تقل عن 24 ساعة. أي أن معضلة حساسية الإشارة التحليلية وعدم ثباتها بمرور الزمن لم تُحل إلا بعد إجراء عملية الاستخلاص. وعند اختبار فترة التسخين عند الدرجة $40^{\circ}C$ خلال فترات زمنية تراوحت بين 15 - 180 دقيقة، الشكل رقم (2-a) تبين أن 30 دقيقة زمن تسخين كافية للحصول على أعلى امتصاصية وأن زيادة زمن التسخين أكثر من ذلك سيؤدي إلى تناقص الامتصاصية بشكل طردي وهذا يتوافق مع الزمن اللازم لإبقاء المحلول من دون إجراء التسخين. (في درجة حرارة المخبر) قبل الاستخلاص بمزيج كلوروفورم : بيريدين (3 : 1) حيث أدى إبقاء المحلول من دون استخلاص زمن أكبر من 30 دقيقة إلى إنقاص امتصاصية الخلاصة العضوية طرداً مع زمن البقاء كما هو واضح بالشكل رقم (2-b).



الشكل رقم (1) : تأثير درجة الحرارة على امتصاصية المعقد DPCH – pb

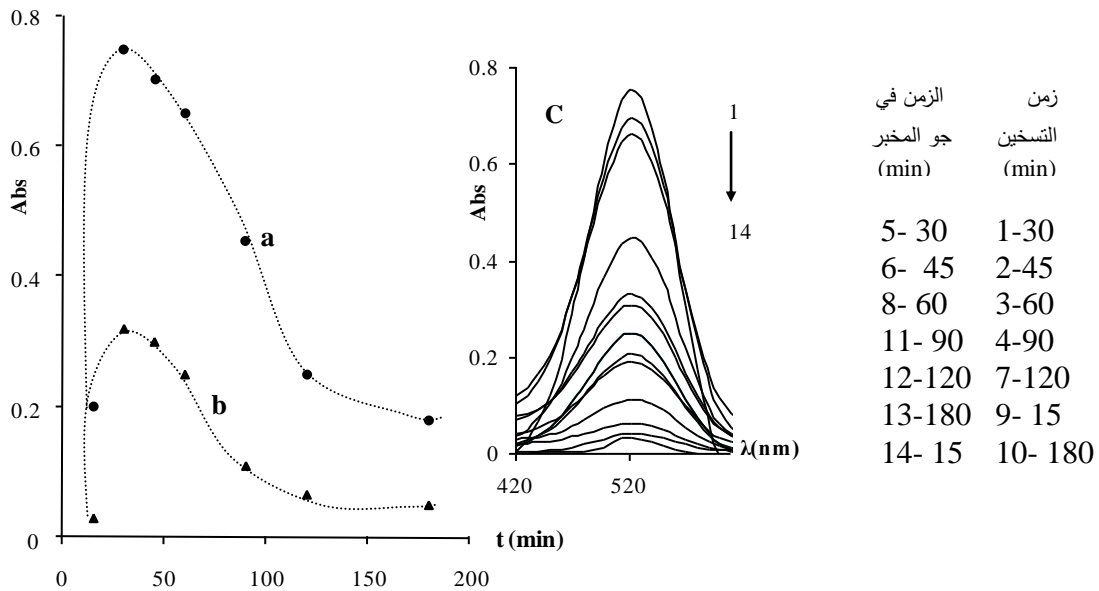
a- الامتصاصية بعد الاستخلاص بمزيج كلوروفورم:بيريدين (1:3) عند درجات حرارة مختلفة

b- الامتصاصية عند درجات حرارة مختلفة بدون استخلاص

c- المسح الطيفي للخلاصات العضوية عند درجات حرارة مختلفة

T(°C) , 1(40) , 2(50) , 3(60) , 4(30) , 5(70) , 6(80)

والمحاليل المائية عند درجات حرارة مختلفة (7(40) , 8(50) , 9(30) , 10(60) , 11(70) , 12(80))

 $\lambda_{\max} = 522 \text{ nm}$, $[\text{DPCH}] = 6.6036 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{pb}] = 4.8262 \times 10^{-6} \text{ M}$, $\text{pH} = 8.3$ 

الشكل رقم (2) : a- امتصاصية الخلاصات العضوية خلال أزمنة مختلفة من التسخين عند الدرجة 40 °C

b- امتصاصية الخلاصات العضوية خلال أزمنة مختلفة في درجة حرارة المخبر

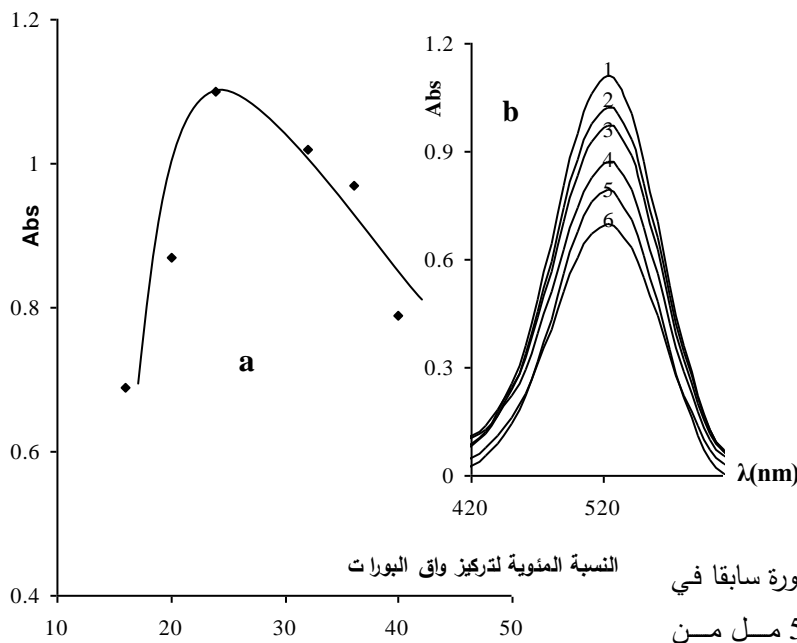
c- المسح الطيفي للخلاصات العضوية ، $\text{pH} = 8.3$, $\lambda_{\max} = 522 \text{ nm}$

3- تأثير بعض العوامل المختلفة على امتصاصية المعقد DPCH-pb المستخلص

3-1- تأثير حجم وافي البورات

بعد اعتماد عملية تسخين المحاليل في الدرجة C 40° بوجود محلول البورات الواقي pH = 8.3 وكذلك الاستخلاص بمزيج كلوروفورم : بيريدين (1 : 3) كعمليتين أوليتين لتحليل الرصاص، تم بعد ذلك اختبار تغيير حجم البورات المضاف بنسب تتراوح بين 8 - 40 % في دوارق حجمية سعة 25 مل بوجود 2 mg/l من الرصاص و 1 مل من الكاشف DPCH المحضر بتركيز قدره 1.6509×10^{-2} M. تبين بعد إجراء المسح الطيفي للخلاصات العضوية ، الشكل رقم (3) الحاوية على المعقد أن وجود البورات بنسبة 8 % لا يؤدي إلى ظهور إشارة تحليلية للمعقد لزيادة بعد ذلك وتبلغ قيمة عظمى عند إضافته بنسبة 24 % لتتناقص تدريجياً مع زيادة حجم محلول البورات ، لذلك اعتمدنا على إضافة محلول البورات بنسبة 24 % في التجارب اللاحقة.

3-2- تأثير المذيب العضوي المستخدم للاستخلاص



تم اختبار عدد من المذيبات العضوية لإنجاز عملية الاستخلاص بالكفاءة المطلوبة : كلوروفورم ، هكسان ، بنزن ، خلات الايتيل ، بنزالدهيد ، رابع كلور الكربون ، ثنائي كلور الميثان ، مزيج كلوروفورم بيريدين بنسب مختلفة ، بنزيل ميثيل كيتون ، ساليسيل الدهيد. وقد تبين بعد استخلاص الرصاص 1 mg/l

من محاليل محضرة وفق الآلية المذكورة سابقاً في دوارق سعة 25 مل باستخدام 5 مل من

المذيبات السابقة

المذيبات السابقة

ويضمن رج قدره 2

ويضمن رج قدره 2

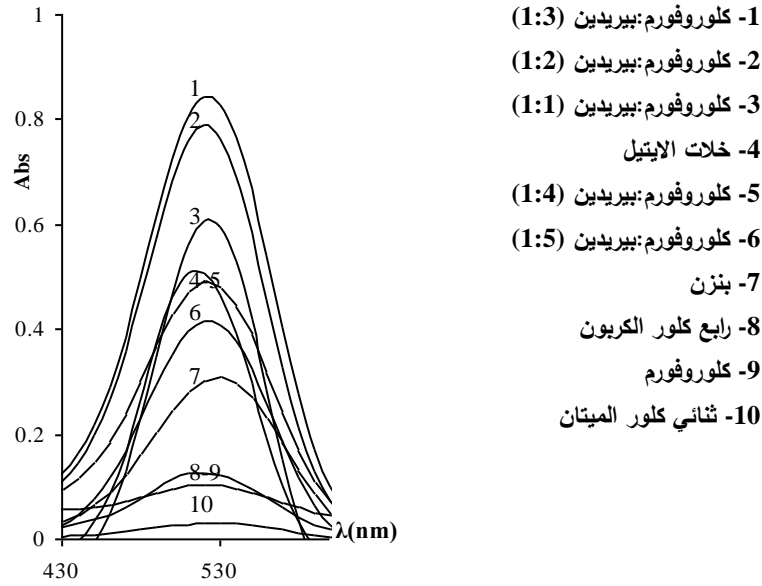
دقيقة بأن عملية

دقيقة بأن عملية

الاستخلاص لم تنجح

الاستخلاص لم تنجح

عند استخدام كل من الهكسان والبنزالدهيد وبنزيل ميثيل كيتون والساليسيل الدهيد ولم تنجح أيضاً بالكلوروفورم بعد إضافة البيريدين إلى محلول الرصاص سواء قبل إضافة المحلول الواقي أو بعده أو بعد إجراء عملية التسخين، حيث لم يظهر المسح الطيفي لهذه الخلاصات أية قمة طيفية تذكر. في حين أدى الاستخلاص بالمذيبات العضوية الأخرى إلى ظهور إشارة للمعقد تختلف شدتها من مذيب إلى آخر كما هو واضح بالشكل رقم (4). يبين الشكل (4) أن أفضل هذه المذيبات هو مزيج كلوروفورم : بيريدين بنسبة 1 : 3 حيث تم الحصول على أعلى امتصاصية عند استخدامه كمذيب مستخلص.



الشكل رقم (4) : تأثير استخلاص المعقد DPCH-pb بمذيبات عضوية مختلفة
 $[pb] = 4.8262 \times 10^{-6} M$, $[DPCH] = 9.9058 \times 10^{-4} M$, $pH = 8.3$, $\lambda_{max} = 522nm$

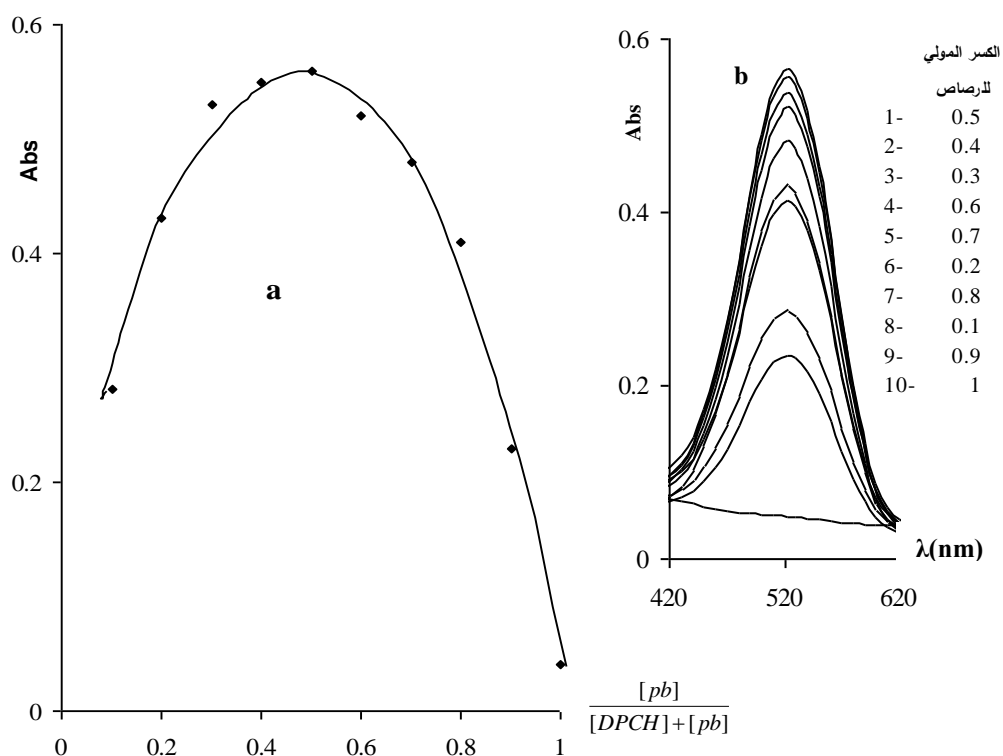
4- حساب النسبة المولية للمعقد المتشكل DPCH - pb [14 , 15]

4-1 طريقة التغير المستمر : (الطريقة الإيزومولية) Continuous Variation Method

تعتمد هذه الطريقة على تغير الامتصاصية الجزيئية للمعقد عند طول موجة الامتصاص الأعظمية ولسلسلة من محاليل المعقد المدروس ، عند قيم pH ثابتة بحيث يتغير فيها تركيز كل من الشاردة المعدنية والمرتبطة على أن يبقى مجموع تركيزهما ثابت . ويرسم المنحني البياني بين الامتصاصية والكسر المولي:

$$A = f \cdot \left(\frac{[pb]}{[pb] + [DPCH]} \right)$$

يتم الحصول على قمم عظمى تقع عند الكسور المولية الموافقة لنسب الارتباط في المعقدات المتشكلة. يبين الشكل رقم (5-a) تغير طيف الامتصاص الجزيئي المرئي للمعقد المتشكل بدلالة الكسر المولي لشاردة الرصاص. ويبين الشكل رقم (5-b) العلاقة التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة. يُظهر الشكل (5-a) وجود نقطة انكسار وحيدة على المنحني عند كسر مولي = 0.5 ، وبالتالي فإن نسبة الارتباط هي (1:1) ، والمعقد المتشكل هو من الشكل (DPCH).pb



الشكل رقم (5) : a- تغيير الامتصاصية الجزيئية للمعقد بدلالة الكسر المولي لشاردة الرصاص
b- المسح الطيفي للمعقد عند كسور مولية مختلفة لشاردة الرصاص
 $\lambda_{max} = 522 \text{ nm}$, $\text{pH} = 8.3$

4-2- طريقة اسموس (طريقة الخط المستقيم) [16] Esmos Method

تُعمد هذه الطريقة -عادة - على تحديد تركيب المعقدات 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 :

A , B : 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 الاولي لكل من R , M بالمول/ليتر

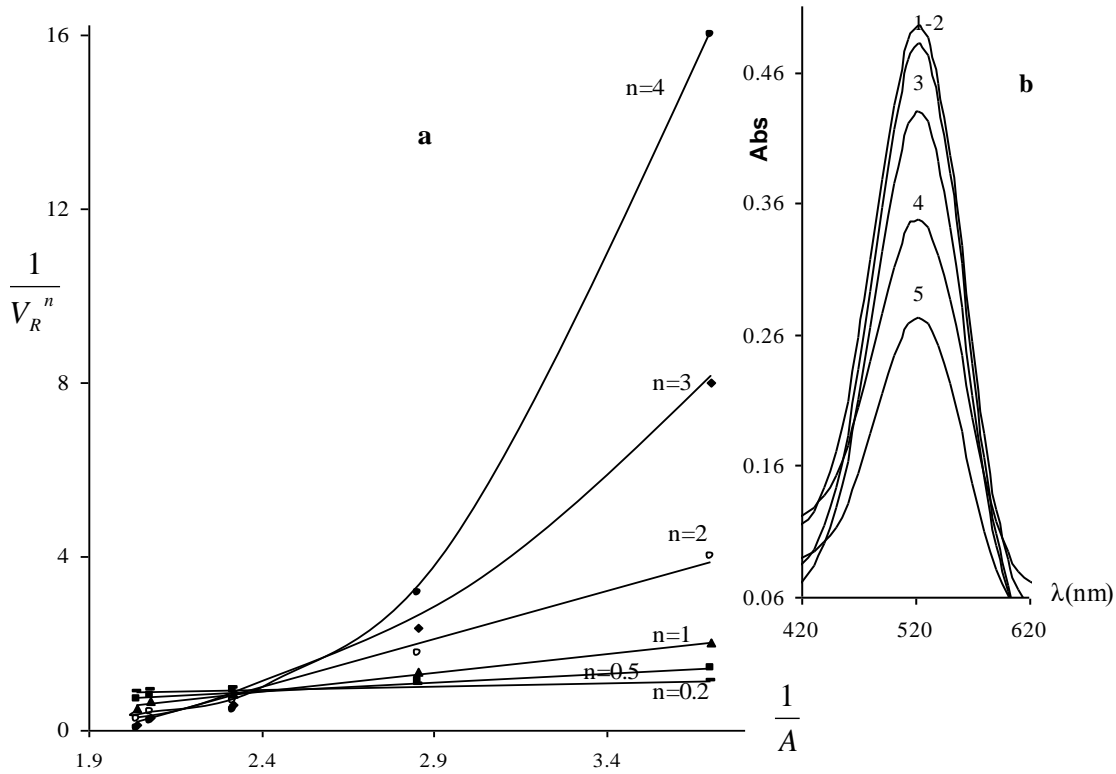
V : الحجم الكلي الثابت للمحلول المدروس بالملي لتر

m_D : الامتصاصية الضوئية مقسومة على عرض الخلية

وبتحميل 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) والذي يظهر بأن العلاقة خطية 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] / [pb] = 1 (20.5) , 2 (15.3) , 3 (10.2) , 4(7.6) , 5(5.1)

[pb] = 1.9305×10^{-5} M , $\lambda_{max} = 522$ nm , pH = 8.3

5- حساب معامل الامتصاص الجزيئي ε للمعقد وثابت تشكله β_K بالطريقة البيانية [17 , 18] :
 يمكن تعيين كل من معامل الامتصاص الجزيئي ε وثابت تشكّل المعقد β_K بالطريقة البيانية انطلاقاً من العلاقة :

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

وهي علاقة خط مستقيم يقطع محور Y في نقطة تساوي $\frac{1}{\varepsilon}$ وميله يساوي $\frac{1}{\beta_K \cdot \varepsilon}$. استخلصنا لهذه الغاية سلسلة من معقد الرصاص مع كاشف DPCH والمحضرة وفق الشروط المستنتجة مسبقاً وقيست امتصاصية الخلاصات العضوية وحسبت المقادير C_{pb} / A ، $\frac{1}{C_{DPCH}}$ ، ثم رسمنا العلاقة بين C_{pb} / A و $\frac{1}{C_{DPCH}}$ على الحاسوب بطريقة المربعات الصغرى فحصنا على خط مستقيم معادلته :

$$R^2 = 0.97 \quad , \quad Y = 4.4 \times 10^{-9} X + 2.5 \times 10^{-5}$$

$$\frac{1}{\varepsilon} = 2.5 \times 10^{-5} \Rightarrow \varepsilon = 4.0 \times 10^4$$

وباعتماد قيمة ε وإدخالها في العلاقة (1) وإعادة رسم العلاقة C_{pb} / A بدلالة $\left(C_{DPCH} - \frac{A}{\varepsilon} \right)$ من جديد حاسوبياً بطريقة المربعات الصغرى حصلنا على خط مستقيم جديد معادلته نلاحظ أن $R^2 = 0.97$ و $Y = 4.0 \times 10^{-9} X + 2.6 \times 10^{-5}$

$$\frac{1}{\varepsilon} = 2.6 \times 10^{-5} \Rightarrow \varepsilon = 3.8 \times 10^4$$

$$\frac{1}{\varepsilon \cdot \beta_K} = 4.0 \times 10^{-9} \Rightarrow \beta_K = 6.5 \times 10^3$$

وللتأكد من قيمتي ε ، β_K المحسوبتين بالطريقة السابقة أعدنا حسابهما بطريقة منحني الإشباع آخذين بالحسبان التركيز التوازني للمعقد C_{eq} الذي يعطى بالعلاقة:

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

حيث C_{eq} : التركيز التوازني للمعقد .

C_{pb} : تركيز الرصاص .

A : الامتصاصية المسجلة في أي نقطة من عتبة الإشباع .

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

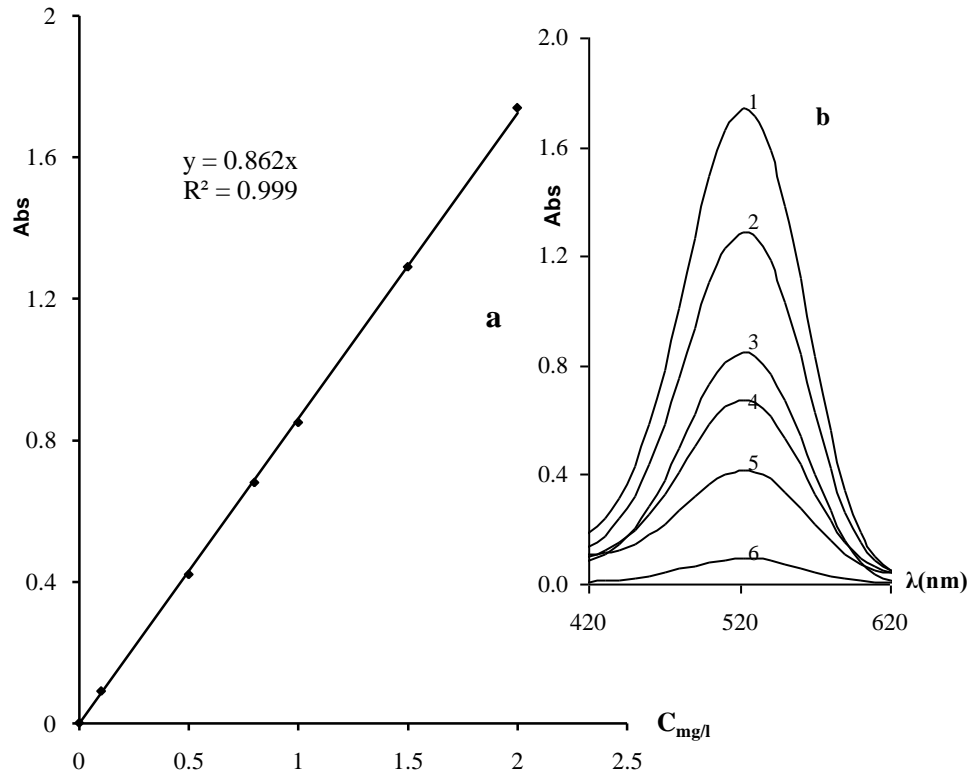
وبرسم الخط البياني للعلاقة (2) في جملة إحداثيات جديدة $\left[\frac{C_{pb}}{A} , \frac{1}{C_{DPCH} - C_{eq}} \right]$ ينتج خط مستقيم

$$معادلته $R^2 = 0.97$ و $Y = 3.9 \times 10^{-9} X + 2.6 \times 10^{-5}$ نلاحظ أن قيمة ε بقيت ثابتة $\varepsilon = 3.8 \times 10^4$$$

وهي مطابقة للقيمة السابقة، أما ميل الخط الجديد فهو $\beta_K = 6.7 \times 10^{+3} \Rightarrow \frac{1}{\varepsilon \beta_K} = 3.9 \times 10^{-9}$ وهي مطابقة تقريباً للقيمة السابقة أيضاً . وبالتالي كانت النتائج التي حصلنا عليها متطابقة في جميع الطرائق المعتمدة في حساب كل من β_K و ε للمعد المتشكل.

6- المنحني العياري لتعيين الرصاص باستخدام كاشف DPCH :

قمنا بتحديد مجال تركيز pb الخطي الذي يحقق قانون بير - لامبرت وذلك من أجل تعيين الرصاص 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) . نلاحظ من الشكل (7) أن قانون بير - لامبرت يتحقق ضمن مجال الخطية (0.1 - 2) mg/l وهذا يقابل تركيزاً مولياً قدره 0.482×10^{-6} M 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 مما 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) : المنحني العياري لتعيين pb باستخدام كاشف DPCH

a- المجال الخطي (قانون بير - لامبرت) للمعد DPCH-pb

b- المسح الطيفي للمعد عند تراكيز مختلفة من الرصاص

$C_{pb} \times 10^{-6} M$, 1(9.6525) , 2(7.2393) , 3(4.8252) , 4(3.8610) , 5(2.4131) , 6(0.4825)

$C_{DPCH} = 9.9058 \times 10^{-4} M$, $\lambda_{max} = 522 nm$, $pH = 8.3$

7- تأثير الشوارد المعيقة : Ions Interference Effect

تم دراسة تأثير العديد من الشوارد على تشكيل المعقد المدروس وذلك عند الشروط المثلى لتشكيله، إذ وجد 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 على تشكل المعقد حتى عند وجودها بتركيز يساوي 12 ضعف تركيز الرصاص ، الجدول (1).

الجدول رقم (1) : الشوارد غير المعيقة ونسبة الشوارد المؤثرة في تشكيل المعقد

الشوارد المعيقة				الشوارد غير المعيقة
1 : 12	1 : 8	1 : 4	1 : 1	
Mg ²⁺ , Al ³⁺ , Ag ¹⁺	Ca ²⁺ , Na ¹⁺ , Ba ²⁺ , pt ⁺²	Cr ³⁺ , V ⁵⁺ , V ⁴⁺ , Se ⁴⁺ , Te ⁴⁺	Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Hg ²⁺	Co ²⁺ , As ³⁺ , As ⁵⁺ , F ¹⁻ , Li ¹⁺ , Ti ³⁺ , Mo ³⁺ , Cl ¹⁻ , NO ₃ ¹⁻ , K ¹⁺ , Sn ²⁺ , Br ¹⁻ , I ¹⁻ , C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻

$$[pb] = 4.8262 \times 10^{-6} M$$

وهكذا يمكن تلخيص مجمل النتائج المتعلقة بالكاشف DPCH واعتماده في تحديد شاردة الرصاص

بالجدول (2).

الجدول رقم (2) : الخصائص الطيفية للمعقد DPCH-pb

بورات	نوع المحلول الواقي
8.3	درجة pH الوسط
30	الزمن اللازم لتشكيل المعقد ، دقيقة
40	درجة الحرارة ، C°
1	زمن استقرار المعقد ، يوم
برتقالي فاتح	لون الكاشف
أحمر بنفسجي ، 522	لون المعقد و λ_{max} , nm
معطيات المجال التحليلي الخطي	
$0.4825 \times 10^{-6} - 9.6525 \times 10^{-6}$	المجال التحليلي الخطي , M
0.8623	الميل
0.999	معامل الارتباط
المعطيات التحليلية	
3.8×10^4	معامل الامتصاص الجزيئي $l. mol^{-1}. cm^{-1}$, ϵ
6×10^3	ثابت تشكل المعقد β_k

يبين الجدول (3) نتائج التحليل التي تم الحصول عليها من عينات تجريبية تم تحضيرها مخبرياً وهذا ما يؤكد إمكانية استخدام الطريقة المطورة للأغراض التحليلية لتعيين الرصاص إذ لم يتجاوز الانحراف المعياري النسبة 2.59 % ولم تقل الاسترجاعية عن 96.6 % في أسوأ الحالات .

الجدول رقم (3) : نتائج تحليل عينات تجريبية من pb

$\alpha = 0.95$, $n = 3$

الاسترجاعية %	RSD %	التركيز المحدد (mg/l) $\bar{X} \pm \Delta \bar{X}$	التركيز المأخوذ mg/l
96.6	2.59	0.29 ± 0.01	0.30
100	1.02	0.70 ± 0.01	0.70
98.7	0.92	0.79 ± 0.01	0.80
100.9	0.71	1.21 ± 0.02	1.20
99.3	0.58	1.49 ± 0.02	1.50
100	0.41	1.80 ± 0.01	1.80

الاستنتاجات والتوصيات:

تم اثبات استخدام 1, 5- ثنائي فينيل كاربازيد DPCH كاشفاً عضوياً لتعيين الرصاص طيفياً عن طريق تشكيل معقد أحمر بنفسجي (1 : 1) Cd : DPCH ، في وسط من واق بورات pH= 8.3 ، $\lambda_{max} = 522$ nm بعد استخلاصه بمزيج كلوروفورم : بيريدين (3 : 1) كمذيب مستخلص .
نقترح اختبار إمكانية هذا الكاشف في أوساط مائية أخرى على تشكيل معقدات ملونة مع عناصر أخرى من الجدول الدوري ولاسيما الانتقالية منها .

المراجع:

- [1]- SCHUMANN, K. *The Toxicological Estimation of The Heavy Metal Content (Cd, Hg, Pb) In Food For Infants And Small Children*. Z Ernährungswiss ,V. 29, No.1, 1990, 54-73.
- [2]- ZAWIA, N. ; HARRY, G. *Developmental Exposure To Lead Interferes With Glial And Neuronal Differential Gene Expression In The Rat Cerebellum*. Toxgcology and applied pharmacology, V. 138, No. 1, 1996, 43-47.
- [3]- VILLEDA, H. J. ; BARROSO, M. R. ; MENDEZ, A. M. ; NAVARUIZ , C . ; HUERTA, R. R. ; RIOS, C. *Enhanced Brain Regional Lipid Peroxidation In Developing Rats Exposed To Low Level Lead Acetate*. Brain research bulletin, V. 55, No. 2, 2001, 247-251.
- [4]- SHILU, T. ; PETER B. ; ANTHONY, M. ; MICHAEL, S. ; JANE, M . *Lifetime Exposure To Environmental Lead And Children's Intelligence At 11-13 Years: The Port Pirie Cohort Study*. V. 312, 1996, 1569-1575.
- [5]- RAMESH, M. ; CHANDRASEKHAR, K. B. ; REDDY, K. H. *Spectrophotometric Determination of Lead(II) In Water Samples Using Benzil lpha-Monoxime*

- Isonicotinoyl Hydrazone*. Indian-J-Chem,-Sect-A:-Inorg,-Bio-inorg,-Phys,-Theor-Anal-Chem., V. 39A, No. 12, 2000 , 1337-1339.
- [6]- LI, Z. J. ; CHEN, Y. P. ; PAN, J. M. ; TANG, J. *The Determination Of Lead In Industrial Samples By Spectrophotometry With 2-(2-Sulfophenylazo)-7-(2,6-Dibromo-4-Methylphenylazo)-1,8-Dihydroxynaphthalene-3,6-Disulfonic Acid*. Anal-Lett., V. 35, No. 13, 2002 , 2157-2171
- [7]- WEI, Q. ; LI, H. Z. ; DU, B. ; WU, D. ; OU, Q.Y. *Spectrophotometric Determination Trace Amount Of Lead With o-nitrophenylfluorone in Microemulsion After Sulphydryl Dextran Gel Preconcentration And Separation*. Fenxi-Kexue-Xuebao., V. 19, No. 6, 2003, 540-542.
- [8]- IGARASHI, S. ; MANAKA, A. ; TERUNUMA, M. ; KANEKI, M. *Spectrophotometric Determination Of Lead(II) Ion By 96-Well Microplate Electrostatically Immobilized Porphyrin*. Anal-Lett., V. 36, No. 11, 2003 , 2393-2399.
- [9]- GUO, Y. ; DIN, B. J. ; LIU, Y.W. ; CHANG, X. J. ; MENG S, M. *Determination Of Lead Using a New Chromogenic Reagent, 2-(2-Sulfo-4-Acetylphenylazo)-7-(2,4,6-Trichlorophenylazo)-1,8-Dihydroxynaphthalene-3,6-Disulfonic Acid*. Microchim-Acta., V. 144, No. 4, 2004 , 257-261.
- [10]- KUMAR, K. ; KRISHNAIAH, L. ; BABU, S. ; SUVARDHAN, K. ; SWAROOP, L. ; CHIRANJEEVI, P. *Spectrophotometric Determination With a Chromogenic Reagent Of Lead In Vegetables*. Chem Biodivers., V. 2, No. 3, 2005, 386-91.
- [11]- MAI , K. ; KENICHI , T. ; MASANORI , F. ; KOICHI , O. *Rapid Determination Of Lead Extracted By Acetic Acid From Glazed Ceramic Surfaces By Flow Injection On-Line Preconcentration And Spectrophotometric Detection*. Talanta, V. 68, No. 2, 2005, 287-291.
- [12]- KRZEK, J. ; APOLA, A. ; STOLARCZYK, M. ; RZESZUTKO, W. *Spectrophotometric Determination of Pb(II), Fe(III) and Bi(III) In Complexes With 1,2-Diaminocyclohexane-N,N,N',N'-Tetraacetic Acid (DACT)*. Acta Pol Pharm., V. 64, No. 1, 2007, 3-8.
- [13]- KHAN , H. ; AHMED, M. ; BHANGER , M. *A Rapid Spectrophotometric Method For The Determination Of Trace Level Lead Using 1,5-Diphenylthiocarbazono In Aqueous Micellar Solutions*. Anal Sci., V. 23, No. 2, 2007, 193-9.
- [14]- ABOU DAN, M. *Analytical Physicochemical Studies On Some Pyridyl AZO Derivatives*. Thesis: Submitted for ph . D Degree in chemistry ., Cairo univ ., cairo , 1976, 128 .
- [15]- BABKO, A. ; PILIPENKO , A . *Photometric Analysis* 1st Ed ., Mir Pub., Moscow , 1971 , 269 – 271.
- [16]- ASMUS, E. Z. Anal. Chem ., Vol . 178, 1960, 104.
- [17]- SCHWARZENBACH, G. ; HALLER, G. Chem . Acta., Vol. 34 , 1951 , 1876 .
- [18]- BABCO, A.K. *Physico – Chemical Analysis Of Complexed Compounds in Solution* , Kiev , Press AN, UKRSSR (RUSS) 1955 .