

طريقة طيفية مباشرة لتحديد الكاديوم باستخدام 4-هيدروكسي-3- [[(2- هيدروكسي فينيل) ميتلن] أمينو] بنزن حمض السلفون

الدكتور محمد معروف *

الدكتور بشير الياس **

بسام كحيلة ***

تاريخ الإيداع 10 / 2 / 2011. قُبل للنشر في 20 / 9 / 2011

□ ملخص □

دُرست إمكانية تشكيل معقد ملون بين Cd وكاشف 4-هيدروكسي-3- [[(2- هيدروكسي فينيل) ميتلن] أمينو] بنزن حمض السلفون (HVMAB) المصنع من قبلنا لتطوير طريقة طيفية مباشرة لتحديد الكاديوم، إذ وجد أن الكاشف المذكور يشكل مع الكاديوم معقدًا ملونًا باللون الأصفر المخضر في وسط مائي: ميثانولي 40:60 بعد تسخينه في الدرجة 30°C لمدة 60 دقيقة. دلت الدراسة التجريبية لطيف امتصاص محلول المعقد أن طول موجة الامتصاص الأعظمي λ_{max} تقع عند 420nm، حُدثت عندها كافة القرائن الكمية المتعلقة بهذا المعقد. فبلغت نسبة التفاعل بين HVMAB والكاديوم (1:2) وقيمة معامل الامتصاص المولاري $\epsilon = 1.06 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ وثابت تشكل المعقد $\beta_K = 10.03 \times 10^4$ ، ودُرست أيضا كافة العوامل المؤثرة في تشكل المعقد وثبات امتصاصيته. كان قانون ببيير - لامبرت محققاً ضمن المجال (0.5-5)mg/l. أُستخدمت الطريقة المقترحة في تحليل عينات تجريبية مأخوذة من محاليل قياسية لشاردة الكاديوم، إذ لم يتجاوز الانحراف المعياري النسبي المثوي القيمة % 4.41 ولم تقل الاسترجاعية عن 97% مما يؤكد إمكانية استخدام الطريقة المقترحة للأغراض التحليلية.

الكلمات المفتاحية: 4-هيدروكسي-3- [[(2- هيدروكسي فينيل) ميتلن] أمينو] بنزن حمض السلفون (HVMAB) طريقة طيفية مباشرة لتحديد الكاديوم في المجال المرئي.

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

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

*** طالب دكتوراه - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Direct Spectrophotometric Determination of Cadmium by 4-Hydroxy-3-[[[(2-hydroxy phenyl) methylen amino] benzene Sulphonic Acid

Dr. Mohammad Maarouf*
Dr. Basheer Elias**
Bassam Kahila***

(Received 10 / 2 / 2011. Accepted 20 / 9 / 2011)

□ ABSTRACT □

The possibility of forming a colored complex between Cd and 4-Hydroxy-3-[[[(2-hydroxy phenyl) methylen amino] benzene Sulphonic Acid was studied to develop a direct spectrophotometric method for determination of Cadmium. The reagent reacts in aqua:methanol (60:40) media to give a yellow greenish complex with maximum absorbance $\lambda_{\max} = 420\text{nm}$. The stoichiometric composition of complex is $C_{\text{Cd}}:C_{\text{HVMAB}} = (1:2)$. The molar absorptivity and complex constant formation were found to be $1.06 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ and 10.03×10^4 respectively. We have studied all factors which affect the complex formation and stability of its absorbance. Beer- Lambert was obeyed within the range (0.5-5)mg/l. The developed method was examined on Cadmium standard solutions (RSD < 4.41 %, recovery > 97 %). All results ensure the analytical possibility of the developed method.

Keywords : 4-Hydroxy-3-[[[(2-hydroxy phenyl) methylen amino] benzene Sulphonic Acid (HVMAB), Determination of Cadmium by Visible spectrophotometric range.

*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:

ينتقل عنصر الكاديوم إلى البيئة المحيطة بكميات قليلة عن طريق حرق الغابات وانبعاثات البراكين ولكن الكميات الكبيرة منه تنتج عن نشاطات الإنسان في المناجم وعمليات الصهر وحرق النفط، بالإضافة إلى استخدامه في الكثير من العمليات الصناعية كصناعة الأسمدة والأصبغة والسيراميك والزجاج إلخ. يُعد الهواء المصدر الرئيس لعنصر الكاديوم حيث يدخل بين 50-95% من الكاديوم إلى دم الإنسان عن طريق الهواء المستنشق [1]. تكمن خطورة التدخين على الإنسان نتيجة امتصاص وتركيز نبات التبغ للكاديوم من الغبار والترية الملوثين [2,3].

يمتلك الكاديوم تأثيرات سمية في العديد من الخلايا كالأعصاب [4] وخلايا الرئتين [5] والأنايب الكلبية [6]، كما يسبب ضرراً جزيئياً لمعظم الخلايا عن طريق زيادة دقائق الأوكسجين المتفاعل (ROS) [7]. قادت خطورة الكاديوم على جسم الإنسان إلى القيام بالعديد من الأبحاث العلمية لتحديد تركيزه في تشكيلة واسعة من العينات البيئية والبيولوجية، إذ عُين الكاديوم اعتماداً على قياس امتصاصية المعقد الذي يشكله مع 6,2 - ثنائي ميثيل فينيل ديازو امينو بنزن عند 523 nm ضمن مجال خطي ما بين 0 - 0.48 mg/l [8]. كما أُستخدم غشاء حاو على ثنائي 2 - (إيثيل هكسيل) - حمض الفوسفوريك (DEHPA) مذاب بالكبروسين كمحلول متحرك للتركيز الأولي لتحديد الكاديوم طيفياً. طُبقت الطريقة بنجاح على عينات حقيقية من مياه البحر [9]، وتم تحديد نزر الكاديوم في وسط ماء - إيثانول (3 : 7) بالتألق الطيفي اعتماداً على معقده المتشكل مع 2, 4- ثنائي هيدروكسي أسيتو فينون بنزويل هيدرازون ضمن المجال 140 - 36 mg/l [10]. اقترح ثيوسيمي كاريازون وينزيل ثنائي ثيوسيمي كاريازون (BDTSC) ككاشف تحليلي حساس وانتقائي لتحديد الكاديوم بطريقة طيفية استخلاصية، طُبقت الطريقة على عينات مرجعية قياسية وأوراق نباتات طبية [11]. أُستخدم 3, 5- ثنائي برومو - 2 - بيريدين ثنائي آزو امينو آزو بنزن (I) في تحديد الكاديوم في المياه العادمة بعد معالجة محلوله العياري بمنظم (pH = 9.8) H_2O / NH_4Cl ومحلول تريتون X-100 وآخر إيثانولي من الكاشف (I) عند 526 nm ($\epsilon = 204.103 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [12]. استخدم 2 - 2 - (5 - برومو كينولين آزو) - 5 - ثنائي إيثيل امينو فينول في تشكيل معقد مع الكاديوم بوجود تريتون X-100 ضمن المجال 1.0 - 0 mg/l بغية تحديده في المياه والطعام [13]. أُستخدم 2, 2 - ثيو - بيس [4 - ميثيل (2 - أمينو فينوكسي) فينيل إيثر] (IV) في تحديد نزر من $Co(II)$, $Cd(II)$ بوجود $Zn(II)$ [14]. اقترحت طريقة طيفية حساسة وانتقائية لتحديد الكاديوم باستخدام - p,p ثنائي فينيل كاريازيد عند 640 - 630 nm λ_{max} سمحت بتحديد الكاديوم ضمن المجال 0.5 - 6 $\mu\text{g/l}$ [15]. يُشكل ثنائي سلفو بنزن ثنائي امينو آزو بنزن مع الكاديوم معقداً ملوناً عند pH=10.5-11.5 باستخدام منظم من $Na_2B_4O_7 - NaOH$ بوجود تريتون X-100 ($\lambda_{max}=526\text{nm}$) محققاً قانون بيريير ضمن المجال 0 - 0.4mg/l [16]، كما يُشكل 2 - هيدروكسي - 3 - سلفو - 5 - نثرو بنزن ديازو امينو آزو بنزن معقداً ثابتاً أحمر اللون مع الكاديوم (1:2) عند pH = 11.3 باستخدام محلول منظم من $Na_2B_4O_7 - NaOH$ بوجود تريتون X-100 ($\lambda_{max}= 520 \text{ nm}$). كان قانون بيريير محققاً ضمن المجال 0 - 0.6 mg/l. طُبقت الطريقة لتحديد الكاديوم في عينات مياه طبيعية [17].

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى دراسة إمكانية تحديد محتوى الكاديوم الذي يوجد بتراكيز منخفضة في عينات طبيعية من خلال استخدام هيدروكسي-3- [(2- هيدروكسي فينيل) ميتلان] أمينو] بنزن حمض السلفون II الذي يشكل معقداً ملوناً معه، ثم دراسة الخصائص الطيفية للمعقد المتشكل والاعتماد عليها في تطوير طريقة لتحديد الكاديوم في العينات الطبيعية الملوثة بهذا العنصر.

طرائق البحث ومواده:

اعتمدت على دراسة إمكانية تشكل معقد بين الكاديوم والكاشف العضوي HVMAB سواء في الطور المائي أم في الطور العضوي من أجل خفض حد الكشف (LOD=0.25 mg/l) لتعيين الكاديوم بطريقة التحليل الطيفي اللوني.

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 g من نوع Scalter نموذج (SPB-31) ألماني الصنع ، 4- جهاز تقطير يعمل وفق مبدأ التناضح العكسي Reverse Osmosis وبناقلية كهربائية للماء لانتاج 0.06µs وبطاقة إنتاج قدرها (10 Liter/H).

المحاليل والمواد المستخدمة:

استخدمت مجموعة من المواد الكيميائية النقية لإنجاز هذا البحث هي:

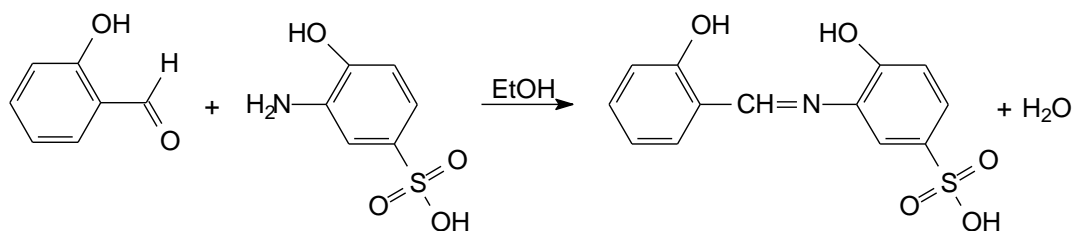
1- هيدروكسي-3- [(2- هيدروكسي فينيل) ميتلان] أمينو] بنزن حمض السلفون II (المحضر من قبلنا).
2- الأسيتون من الصنف Analar % 99.5 والبربانول-1 والبربانول-2 % 95 و 4,1- ديوكسان % 98 والإيثانول وثنائي ميثيل فورم اميد من الصنف GPR إنتاج شركة BDH البريطانية % (100-99.7) و % 99 على التوالي. 3- الميثانول وماءات الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم وحمض كلور الماء وحمض الخل وحمض الفوسفور وحمض الأزوت من إنتاج شركة MERCK. 4- محاليل عيارية قياسية من إنتاج شركة BDH من نترات المعادن الآتية : Mo, Pb, Mn, Zn, Na, K, Mg, Al, Cd, Cu, Co, Fe, Ni, Cr وبتركيز 1000 mg/L.

أنجز هذا البحث في مخبر البحث العلمي - كلية العلوم - قسم الكيمياء - جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا خلال فترة زمنية قدرها 9 أشهر تقريباً.

النتائج والمناقشة:

أولاً- اصطناع هيدروكسي-3- [(2- هيدروكسي فينيل) ميثان] أمينو] بنزن حمض السلفون II:

تمت عملية الاصطناع في عمل سابق بإذابة 1mol من 2- أمينو فينول -4- حمض السلفون، مع 1mol من ساليسيل ألدهيد في كمية كافية من الإيثانول [18]، سُخِن المحلول مع التقطير المرتد لمدة 150min، بُرد المزيج بعد ذلك فتشكل راسب أصفر وفق الآلية المقترحة:

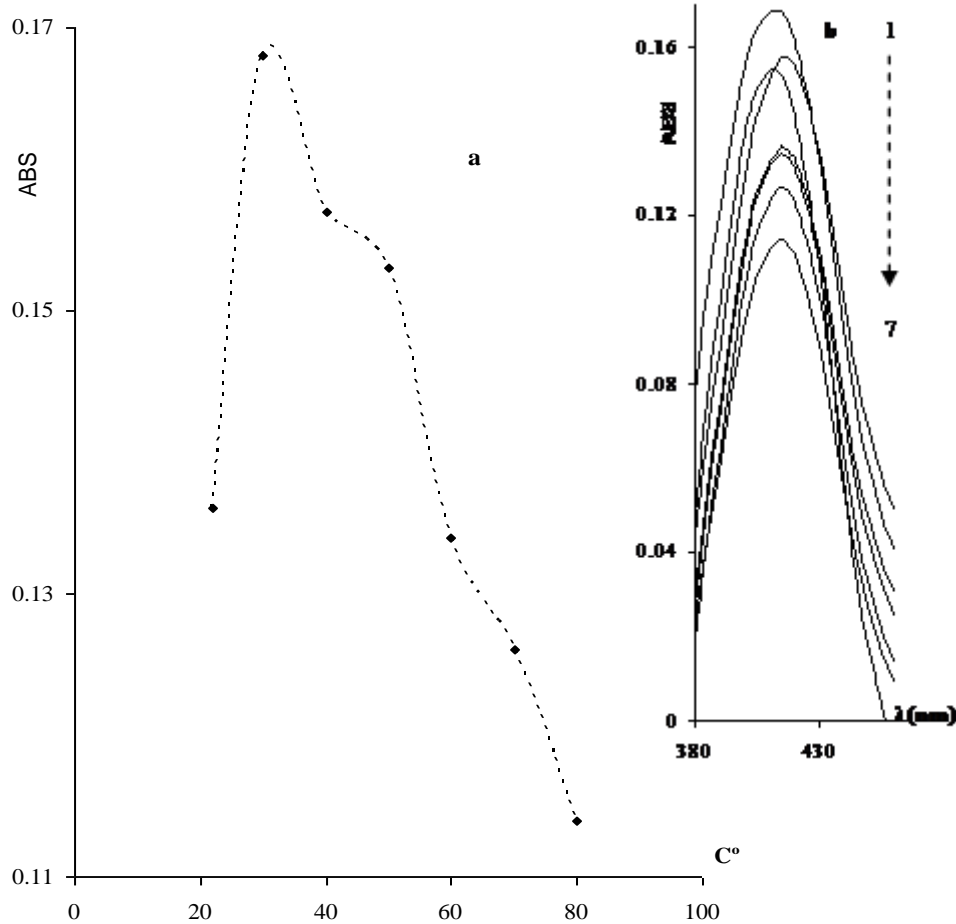


أُعيدت بلورة الناتج باستخدام مزيج من الإيثانول والماء بنسبة (9:1) حتى ثبات درجة الانصهار عند 255°C. تم التأكد من نقاء المركب عن طريق كروماتوغرافية الطبقات الرقيقة التي لم تظهر وجود أية مركبات أخرى وبتقانة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء باستخدام مزيج ميثانول : ماء (80 : 20) كطور متحرك واسيتونتريل : منظم فوسفات في تجربة أخرى بتدفق قدره 1.5ml/min عبر عمود محشو بطور ثابت C₁₈ فلم نحصل سوى على كروماتوغرام يحوي قمة فصل وحيدة في كلتا الحالتين. تم التعرف على هوية المركب بوساطة تقانة IR التي أظهرت عصابات عند $3435, 1609, 1243, 1600, 1480$ cm⁻¹ والمقابلة للمجموعات -HC=N-, -OH, -S=O, -C=C- المرتبطة بالأمين على التوالي، كما أُستخدمت تقانة ¹H, NMR التي أظهرت انزياحين 6.9-8.4 ppm لبروتونات الحلقة العطرية و 8.9 ppm لبروتون -CH=، كما أظهر ¹³C NMR انزياحات عند 162.22 ppm لبروتون -CH= . حُددت ثوابت تشتت المركب بثلاث طرائق طيفية وتبين أن للمركب ثلاثة ثوابت تشتت .pK_i = 3.88 , 7.76 , 9.76

تشكيل المعقد بين شاردة الكادميوم والكاشف HVMAB

تم بعد فشل المحاولات لتشكيل معقد بين الكادميوم والكاشف HVMAB في الوسط المائي بوجود أنواع مختلفة من المحاليل المنظمة (بريتون ، غلايسين ، بورات) وعند درجات pH مختلفة منها سواء في درجة حرارة المخبر أم عند التسخين في درجات حرارة مختلفة أم بتغير تسلسل الإضافات للمواد المتفاعلة بكافة الاحتمالات الممكنة، إضافة محلول الكادميوم مباشرة إلى محلول الكاشف دون محلول منظم وتركت المحاليل بعدها لمدة عشر دقائق ثم أكمل الحجم بالماء المقطر حتى الإشارة، لاحظنا بداية ظهور لون مختلف (أصفر مائل للأخضر) في ورق شاردة الكادميوم، في حين بقي أصفر فاتحاً في ورق الشاهد وعند إجراء المسح الطيفي في المجالين UV-Vis.

تبين لنا وجود قمة امتصاص وحيدة بحساسية منخفضة عند $\lambda_{max} = 412 \text{ nm}$ الشكل (1) ولزيادة امتصاصية المعقد المتشكل أعيد تشكيله وإبقاؤه لمدة عشر دقائق في درجات حرارة تراوحت ما بين $30 - 90^\circ\text{C}$ ، ثم تركه ليبرد في جو المختبر ليصار إلى قياس امتصاصيته، ترافق ذلك مع عينة شاهدة خُضرت في درجة حرارة المختبر.



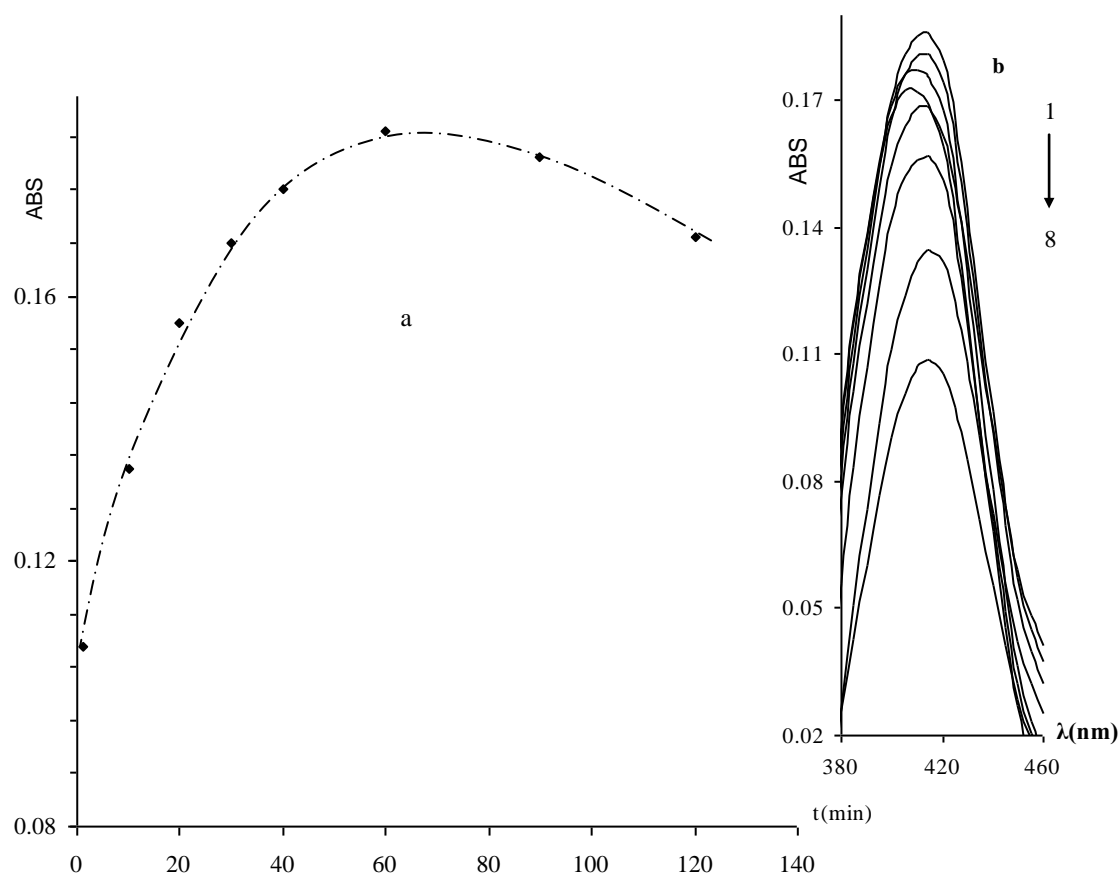
الشكل رقم (1): a- امتصاصية المعقد HVMAB-Cd عند درجات حرارة مختلفة

b- المسح الطيفي للمعقد HVMAB-Cd عند درجات حرارة مختلفة وفق الترتيب التالي

$^\circ\text{C}$, 1(30) , 2(40) , 3(50) , 4(22) , 5(60) , 6(70) , 7(80)

$\lambda_{max} = 412 \text{ nm}$, $[\text{HVMAB}] = 2.5396 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Cd}] = 1.7792 \times 10^{-5} \text{ M}$

تبين بعد إجراء عمليات التسخين عند كافة الدرجات المدروسة أن المعقد المُحضّر في الدرجة 30°C يبدي أعلى امتصاصية في حين أدى رفع درجة الحرارة أكثر من الدرجة المذكورة إلى تناقص امتصاصية المعقد مع ازدياد درجة الحرارة الشكل (1) وذلك بسبب تزايد امتصاصية لون الشاهد المقابل على حساب امتصاصية المعقد. كما درسنا تأثير زمن التسخين في امتصاصية المعقد المحضّر في الدرجة 30°C وذلك بإجراء التسخين خلال فترات زمنية تراوحت بين دقيقة و 120 دقيقة الشكل (2). نلاحظ من الشكل أن امتصاصية المعقد تتراد مع تزايد فترة التسخين لتبلغ أعظم قيمة لها عند الزمن 60 دقيقة، ثم تتناقص تناقصاً بطيئاً مع تزايد فترة التسخين، وبناء عليه اعتمدنا على تسخين المحاليل المحضرة في الدرجة 30°C لمدة 60 دقيقة في التجارب اللاحقة.



الشكل رقم (2): a- امتصاصية المعقد HVMAB عند الدرجة 30°C خلال أزمنة مختلفة
 b- المسح الطيفي للمعقد HVMAB خلال أزمنة مختلفة عند الدرجة 30°C وفق الترتيب التالي
 t (min) : 1(60) , 2(90) , 3(40) , 4(120) , 5(30) , 6(20) , 7(10) , 8(1)
 $\lambda_{\max} = 412\text{nm}$, $[\text{HVMAB}] = 2.5396 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{Cd}] = 1.7792 \times 10^{-5}\text{M}$

تأثير زيادة تركيز الكاشف في امتصاصية المعقد المدروس:

دُرس تأثير زيادة الكاشف على امتصاصية المعقد المتشكل HVMAB-Cd من خلال تغير تركيز الكاشف ما بين $(0.1015 - 1.3714) \times 10^{-3}\text{M}$ على تركيزين مختلفين من الكادميوم الأول $1.4233 \times 10^{-5}\text{M}$ والثاني $3.2025 \times 10^{-5}\text{M}$ كلا على حدة وذلك في دوارق حجمية سعة 25 مل مع تسخين المحاليل لمدة ساعة في الدرجة 30°C. تترك المحاليل بعد ذلك لمدة عشر دقائق في جو المخبر، ثم يكمل الحجم بالماء المقطر حتى الإشارة. تبين بعد قياس امتصاصية كافة المحاليل المحضرة بأن الامتصاصية تتغير وفقاً لتركيز الكاشف المضاف الجدول (1) نلاحظ من القيم الموضحة في الجدول (1) أن الامتصاصية تتزايد مع تزايد تركيز الكاشف ضمن مجال وتتناقص ضمن مجال آخر وتبلغ أعظم قيمة لها من أجل كلا التركيزين المدروسين عند تركيز من الكاشف قدره $0.4063 \times 10^{-3}\text{M}$.

الجدول رقم (1): تغير امتصاصية المعقد بتغير تركيز الكاشف HVMAB

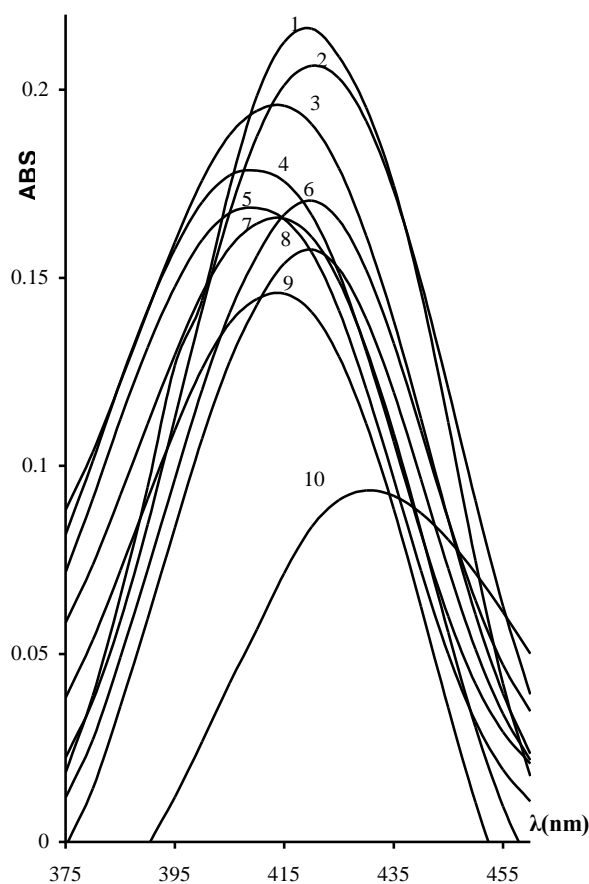
تركيز الكاشف $\times 10^3$ M	امتصاصية الكاديوم بتركيز	امتصاصية الكاديوم بتركيز
	1.4233×10^{-5} M	3.2025×10^{-5} M
0.1015	0.04	0.05
0.2031	0.11	0.13
0.3047	0.14	0.18
0.4063	0.28	0.41
0.6095	0.18	0.29
0.7619	0.15	0.21
0.9142	0.12	0.19
1.1428	0.10	0.16
1.3714	0.11	0.16

تأثير وجود بعض المذيبات العضوية القابلة للامتزاج بالماء في امتصاصية المعقد

تم اختبار وجود 10 مذيبات عضوية قابلة للامتزاج بالماء، مع اعتماد إضافة المذيب بعد إجراء عملية التسخين، حيث أدى إضافته قبل إجراء التسخين إلى تناقص الامتصاصية مقارنة مع الامتصاصية عند إضافته بعد التسخين، لذلك أُجريت هذه التجربة على النحو الآتي: يوضع الكاشف في دوارق حجمية سعة 25 مل، ثم الكاديوم يليه تسخين في الدرجة 30°C لمدة ساعة كاملة، تترك الدوارق لمدة 10 دقائق في جو المخبر، ثم تضاف حجوم متزايدة من المذيبات العضوية كلا على حده ويكمل الحجم بعد ذلك بالماء المقطر حتى الإشارة. دُرس تأثير كل مذيب عضوي مضاف وفق خمس نسب مئوية تراوحت ما بين 4-60%. تبين لنا بعد إجراء المسح الطيفي أن أفضل النسب للمذيبات المضافة هي 60% للاسيتونتريل والأسيتون والإيثانول و 40% لثنائي إيثيل أمين والميثانول و 12% لثنائي ميثيل سلفوكسيد والبريانول-2 وثنائي ميثيل فورم أميد و 4% للبريانول-1، في حين أدى وجود 1,4-ديوكسان إلى زوال لون المعقد عند كل النسب المدروسة. لحظ من خلال مقارنة الامتصاصيات عند أفضل النسب المذكورة أعلاه للمذيبات مع امتصاصية المعقد بغياب المذيب الشكل (3) أن لكل من الميثانول والأسيتون والإيثانول والأسيتونتريل والبريانول-1 والبريانول-2 تأثيراً إيجابياً، حيث أدى وجودها إلى زيادة امتصاصية المعقد مقارنة مع عدم وجودها، في حين كان لثنائي ميثيل سلفوكسيد وثنائي ميثيل فورم أميد وثنائي إيثيل أمين تأثير سلبي على الامتصاصية وعليه اعتمد على إضافة الميثانول بنسبة 40% في دورق التفاعل.

تسلسل الإضافات لتشكيل المعقد (HVMAB):Cd

أصبح تسلسل الإضافات للحصول على المعقد بأعلى امتصاصية بعد التوصل إلى أن أفضل درجة حرارة لتشكيل المعقد هي 30°C وأن إضافة المذيب يجب أن تتم بعد التسخين في الدرجة 30°C وليس قبلها على النحو الآتي: كاشف ، كاديوم ، تسخين في الدرجة 30°C لمدة ساعة ، إضافة الميثانول بنسبة 40% ، إكمال الحجم حتى الإشارة بالماء المقطر .



الشكل رقم (3): المسح الطيفي للمعقد بوجود مذيبات مختلفة

1(ميثانول)، 2(إيثانول)، 3(أسيتونتريل)، 4(بريانول-1)، 5(بريانول-2)، 6(أسيتون)، 7(من دون مذيب)، 8(ثنائي ميثيل سلفوكسيد) 9 (ثنائي ميثيل فورم أميد)، 10(ثنائي إيثيل أمين).

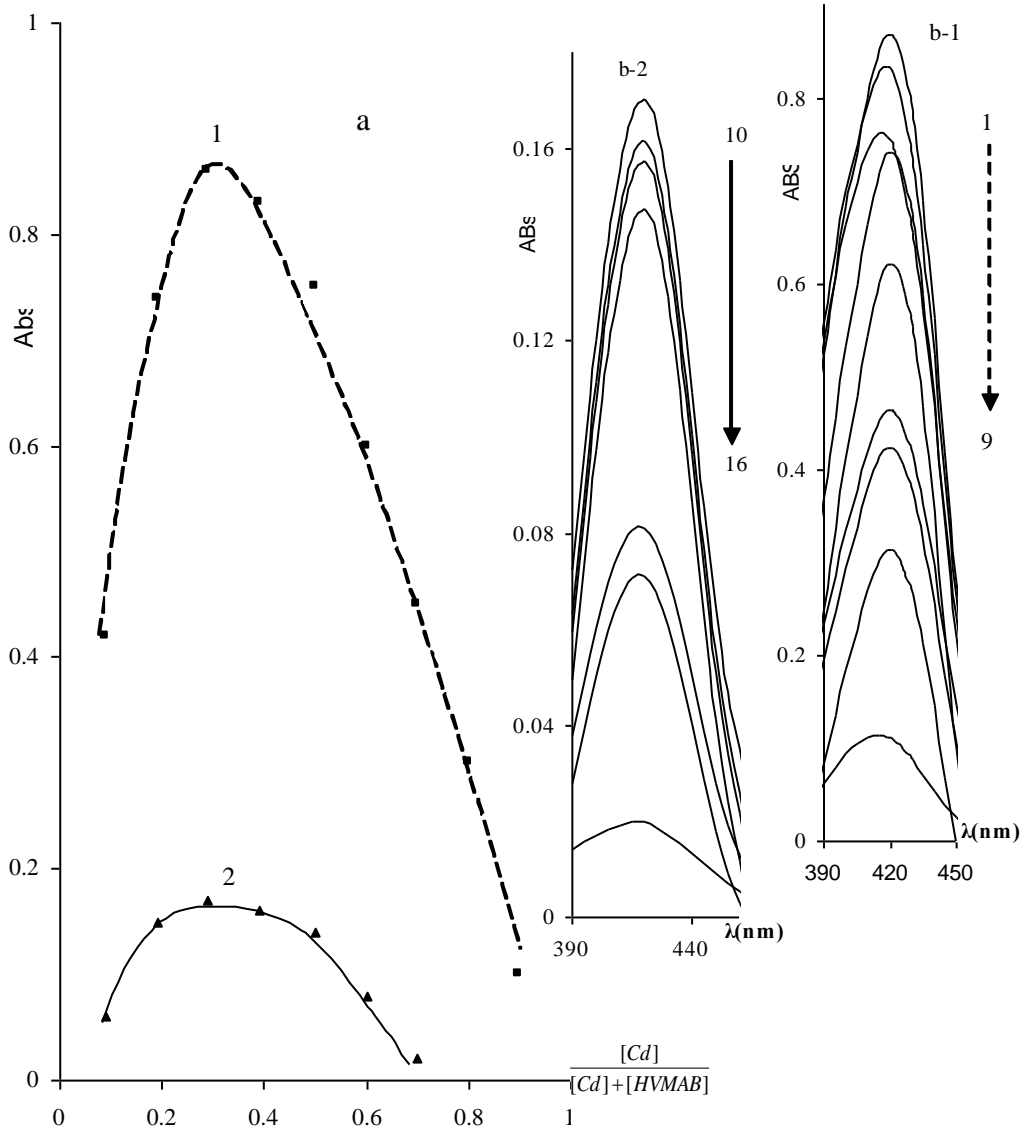
$$[HVMAB] = 2.0317 \times 10^{-4} M, \quad [Cd] = 1.7792 \times 10^{-5} M$$

حساب النسبة المولية للمعقد المتشكل:

1- طريقة التغير المستمر : (الطريقة الإيزومولية) [19]

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

$$A = F \cdot \left(\frac{[Cd]}{[Cd] + [HVMAB]} \right)$$

الشكل رقم (4) : $a_{1,2}$ - تغيير الامتصاصية المولية للمعقد بدلالة الكسر المولي لشاردة الكاديوم

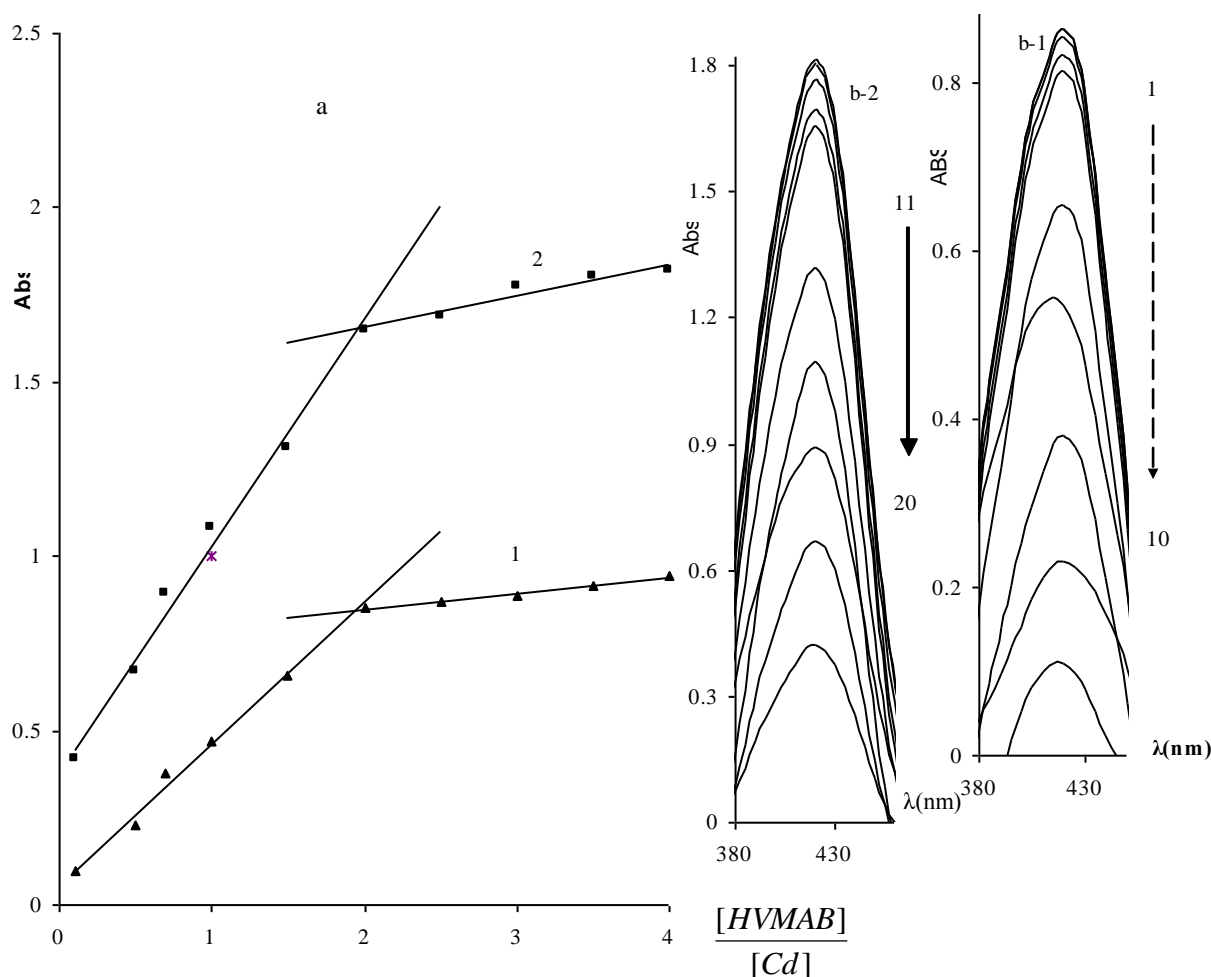
-b المسح الطيفي للمعقد عند كسور مولية مختلفة لشاردة الكاديوم

$$\frac{[Cd]}{[Cd]+[HVMAB]}: 0.3(1), 0.4(2), 0.5(3), 0.2(4), 0.6(5), 0.7(6), 0.1(7), 0.8(8), 0.9(9), 0.3(10), 0.4(11), 0.2(12), 0.5(13), 0.6(14), 0.1(15), 0.7(16), \lambda_{max} = 420 \text{ nm}$$

يتم الحصول على قمم عظمى تقع عند الكسور المولية الموافقة لنسب الارتباط في المعقدات المتشكلة. يبين الشكل رقم (4-a_{1,2}) تغير طيف الامتصاص الجزيئي المرئي للمعقد المتشكل بدلالة الكسر المولي لشاردة الكاديوم، ويبين الشكل رقم (4-b_{1,2}) العلاقة التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة. يلحظ من الشكل وجود نقطة انكسار وحيدة على المنحنى عند كسر مولي = 0.3 من أجل تركيزي الكاديوم المدروسين وهذا يعني أن نسبة الارتباط هي (1:2) والمعقد المتشكل هو من الشكل $Cd(HVMAB)_2$.

2- طريقة النسب المولية:

تتلخص طريقة النسب المولية بأخذ تركيز ثابت من الشاردة المعدنية المراد تشكيل معقدتها مع الكاشف، وتغيير تركيز الكاشف، ثم تقاس الامتصاصية الجزيئية لكل المحاليل عند $\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$ ، 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 المنحنيين تقابل نسبة مولية 1 : 2 أي يتشكل معقد من الشكل $\text{Cd} (\text{HVMAB})_2$ ، كما يبين الشكل (5-b_{1,2}) المسح الطيفي للمعقد عند نسب مولية مختلفة من أجل تركيزي الكاديوم المدروسين.



$$\frac{n[\text{HVMAB}]}{n[\text{Cd}]}$$

الشكل رقم (5) : a- تغير الامتصاصية المولية للمعقد المستخلص بدلالة النسبة المولية

$$(1) C_{\text{Cd}} = 3.5584 \times 10^{-4} \text{ M}, (2) C_{\text{Cd}} = 8.8960 \times 10^{-5} \text{ M}$$

b- المسح الطيفي للمعقد عند نسب مولية مختلفة

$$[\text{DPCH}] / [\text{Cd}] : 1 (4), 2 (3.5), 3 (3), 4 (2.5), 5 (2), 6 (1.5), 7 (1), 8(0.7), 9(0.5), 10(0.1)$$

$$11 (4), 12 (3.5), 13 (3), 14 (2.5), 15 (2), 16 (1.5), 17 (1), 18(0.7), 19(0.5), 20(0.1)$$

$$\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$$

حساب معامل الامتصاص المولي ε للمعد وثابت تشكله β_K بالطريقة البيانية

يمكن تعيين كل من معامل الامتصاص المولي ε وثابت تشكله للمعد β_K بالطريقة البيانية انطلاقاً من

العلاقة:

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

وهي علاقة خط مستقيم يقطع محور Y في نقطة تساوي $\frac{1}{\varepsilon}$ وميله يساوي $\frac{1}{\beta_K \cdot \varepsilon}$. حضرنا لهذه الغاية سلسلة من معقد الكاديوم مع الكاشف HVMAB وفق الشروط المستنتجة مسبقاً وقيست الامتصاصية وحسبت المقادير C_{Cd} / A ، $\frac{1}{C_{HVMAB}}$. ثم رسمنا العلاقة ما بين C_{Cd} / A و $\frac{1}{C_{HVMAB}}$ على الحاسوب بطريقة المربعات الصغرى فحصلنا على خط مستقيم معادلته: $Y = 2.42 \times 10^{-9} X + 9.05 \times 10^{-5}$ ، $R^2 = 0.98$ أي أن

$$\frac{1}{\varepsilon} = 9.05 \times 10^{-5} \Rightarrow \varepsilon = 1.10 \times 10^4$$

وباعتماد قيمة ε وإدخالها في العلاقة (1) وإعادة رسم العلاقة C_{Cd} / A بدلالة Y من جديد حاسوبياً بطريقة المربعات الصغرى حصلنا على خط مستقيم جديد معادلته $Y = 1.04 \times 10^{-9} X + 9.39 \times 10^{-5}$ و $R^2 = 0.96$ نلاحظ أن $\frac{1}{\varepsilon} = 9.39 \times 10^{-5} \Rightarrow \varepsilon = 1.06 \times 10^4$ وهي قريبة جداً من القيمة السابقة. أما ميل الخط المستقيم $\frac{1}{\varepsilon \cdot \beta_K} = 1.04 \times 10^{-9} \Rightarrow \beta_K = 9.07 \times 10^4$ وللتأكد من قيمتي ε ، β_K المحسوبتين بالطريقة السابقة أعدنا حسابهما بطريقة منحنى الإشباع آخذين بالحسبان التركيز التوازني للمعد C_{eq} الذي يعطى بالعلاقة:

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

حيث C_{eq} : التركيز التوازني للمعد .

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 $\left[\frac{C_{Cd}}{A}, \frac{1}{C_{HVMAB} - C_{eq}} \right]$ ينتج خط مستقيم معادلته $Y = 0.94 \times 10^{-9} X + 9.42 \times 10^{-5}$ و $R^2 = 0.96$. نلاحظ أن قيمة ε بقيت ثابتة

$\varepsilon = 1.06 \times 10^4$ وهي مطابقة للقيمة السابقة، أما ميل الخط الجديد فهو $\frac{1}{\varepsilon \beta_K} = 0.94 \times 10^{-9} \Rightarrow \beta_K = 10.03 \times 10^4$ وهي مطابقة تقريباً للقيمة السابقة أيضاً، وبالتالي، كانت النتائج التي حصلنا عليها متطابقة في جميع الطرائق المعتمدة في حساب كل من ε و β_K للمعد المتشكل. يوضح الجدول (2) القيم التي تم استخدامها للحصول على قيم ε و β_K وفق ما ذكر سابقاً.

الجدول رقم (2): المعطيات الحسابية لحساب قيم ε و β_K

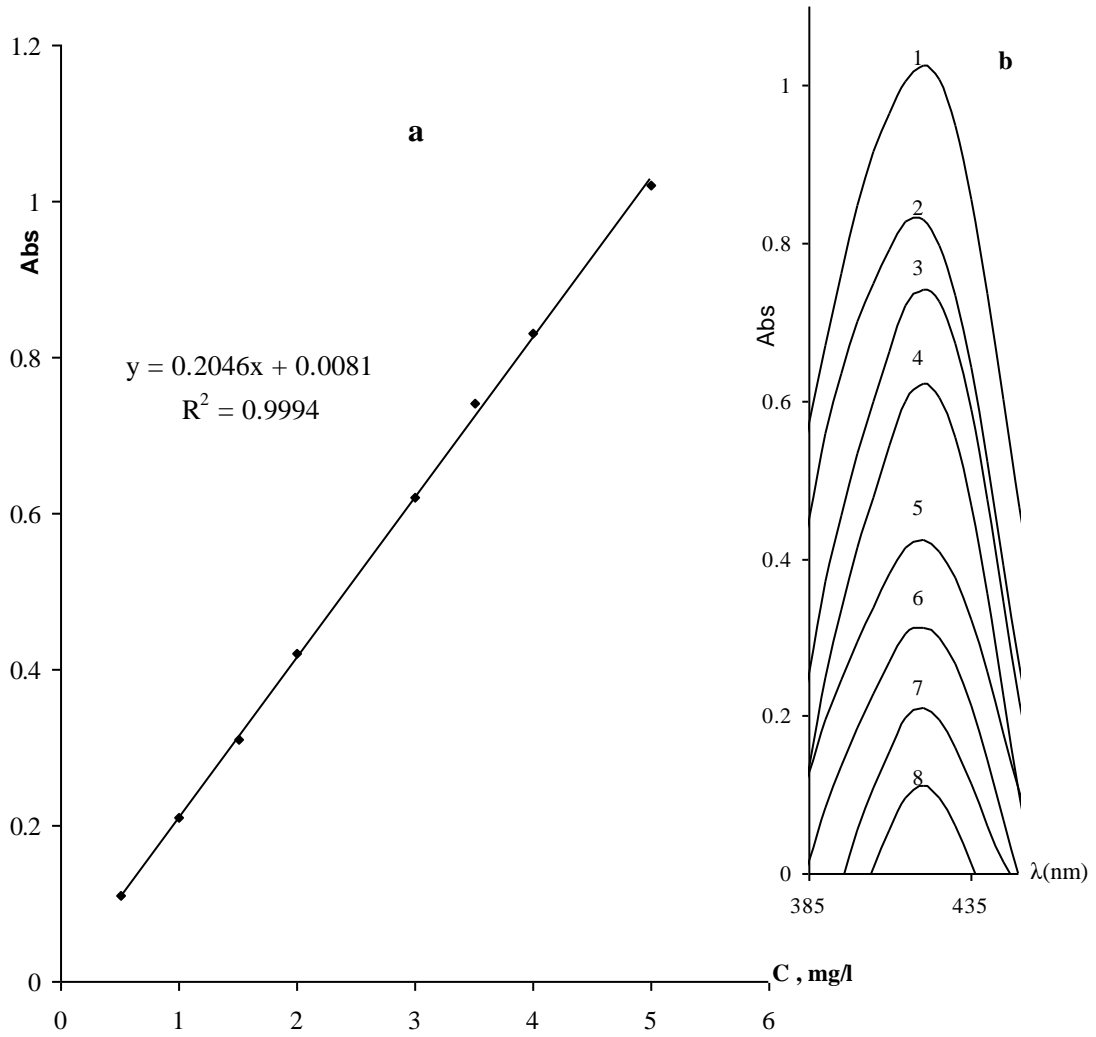
A	$C_{HVMAB} \times 10^{+4}, M$	$\frac{1}{C_{HVMAB}} \times 10^{-3}, M$	$\frac{C_{Cd}}{A} \times 10^{+5}, M$	$\frac{1}{C_{HVMAB} - \frac{A}{\varepsilon}} \times 10^{-4}$	$\frac{1}{C_{HVMAB} - C_{eq}} \times 10^{-4}$
0.85	1.7792	5.6205	1.04	9.8619	10.5479
0.87	2.224	4.4964	1.01	6.9396	7.2806
0.89	2.6688	3.7470	0.99	5.3561	5.5618
0.91	3.1136	3.2117	0.98	4.3591	4.4976

المنحني العياري لتحديد الكاديوم باستخدام كاشف HVMAB:

قمنا بتحديد مجال تركيز Cd الخطي الذي يحقق قانون بيير - لامبرت وذلك من أجل تحديد الكاديوم طيفياً باستخدام كاشف HVMAB آخذين بالحسبان الشروط المثالية كافة التي تمت دراستها سابقاً. يبين الشكل (6-a) أفضل خط مستقيم تم الحصول عليه بطريقة أصغر المربعات حاسوبياً (Least Squares Method). نلاحظ من الشكل أن قانون بيير - لامبرت يتحقق ضمن المجال (0.5 - 5) mg/l وهذا يقابل تركيزاً مولياً قدره 0.4448 M $4.4480 \times 10^{-5} - 4.4480 \times 10^{-5}$ ، وأن معادلة أفضل خط مستقيم هي من الشكل $A = m \cdot c$ ، وأن معامل الارتباط $R^2 = 0.999$ 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 بيير - لامبرت يتحقق لدرجة ممتازة ضمن المجال المعتمد لهذه الدراسة.

تأثير الشوارد المعيقة :

تمت دراسة تأثير العديد من الشوارد في تشكيل المعد 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 التي لم تؤثر في تشكل المعد حتى عند وجودها بتركيز يساوي 12 ضعف تركيز الكاديوم، الجدول (3).



الشكل رقم (6): a- العلاقة بين الامتصاصية المولية للمعدن وتركيز الكاديوم بوجود الميثانول بنسبة 40%

b- المسح الطيفي للمعدن عند تراكيز متزايدة من الكاديوم

$$C_{Cd}, \text{ mg/l} : 1(5), 2(4), 3(3.5), 4(3), 5(2), 6(1.5), 7(1), 8(0.5)$$

$$\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}, \quad [\text{HVMAB}] = 4.063 \times 10^{-4} \text{ M}$$

الجدول رقم (3) : الشوارد غير المعيقة ونسبة الشوارد المؤثرة في تشكيل المعدن

$$[\text{Cd}] = 1.7792 \times 10^{-5} \text{ M}, \quad [\text{HVMAB}] = 4.063 \times 10^{-4} \text{ M}, \quad \lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$$

الشوارد المعيقة				الشوارد غير المعيقة
1 : 12	1 : 8	1 : 4	1 : 1	
Co ²⁺ , Ag ⁺ , Pt ⁺² , Pb ⁺²	Ca ²⁺ , Na ⁺ , Ba ²⁺ , Tl ³⁺ , Be ²⁺	V ⁵⁺ , V ⁴⁺ , Se ⁴⁺ , K ⁺ , Al ³⁺ , Te ⁴⁺	Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Hg ²⁺ , Cr ³⁺ , NO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , PO ₄ ⁻² , BO ₃ ⁻³ ,	Mg ²⁺ , As ³⁺ , As ⁵⁺ , F ⁻ , Li ⁺ , Zn ²⁺ , Tl ³⁺ , Mo ³⁺ , Cl ⁻ , Sn ²⁺ , Br ⁻ , I ⁻ , C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ , Pd ²⁺ , Rb ²⁺ , Sb ³⁺

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

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

لا يوجد	نوع المحلول المنظم
60	الزمن اللازم لتشكيل المعقد ، دقيقة
30	درجة الحرارة ، C°
1	زمن استقرار المعقد ، يوم
أصفر فاتح	لون الكاشف
أصفر مائل للأخضر ، 420	لون المعقد و λ_{max} , nm
معطيات المجال التحليلي الخطي	
$0.4448 \times 10^{-5} - 4.4480 \times 10^{-5}$	المجال التحليلي الخطي , M
0.2046	الميل
0.0081	نقطة التقاطع
0.999	معامل الارتباط
المعطيات التحليلية	
1.06×10^4	معامل الامتصاص المولي ϵ , $l. mol^{-1}. cm^{-1}$
10.03×10^4	ثابت تشكل المعقد β_k ,

يبين الجدول (5) نتائج التحليل التي تم الحصول عليها من عينات تجريبية (عبارة عن محاليل محضرة بتركيزات مختلفة من محلول قياسي لشاردة الكاديوم)، وهذا ما يؤكد إمكانية استخدام الطريقة المطورة للأغراض التحليلية، إذ لم يتجاوز الانحراف المعياري النسبة % 4.41 ولم تقل الاسترجاعية عن % 97 في أسوأ الحالات .

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

الاسترجاعية %	RSD %	التركيز المحدد (mg/l) $\bar{X} \pm \Delta\bar{X}$	التركيز المأخوذ mg/l
97.1	4.41	0.68 ∓ 0.07	0.70
98	1.94	1.96 ∓ 0.09	2.00
98	1.35	2.45 ∓ 0.08	2.50
98.3	1.35	2.95 ∓ 0.09	3.00
97.1	1.33	3.44 ∓ 0.1	3.50
97.5	1.06	3.94 ∓ 0.1	4.00
98.6	0.90	4.44 ∓ 0.09	4.50
98	0.83	4.93 ∓ 0.1	5.00

الاستنتاجات والتوصيات:

تم اصطناع مركب جديد واستخدم بالشكل الأمثل في تحديد عنصر الكاديوم بطريقة طيفية مباشرة بعد دراسة الشروط المثلى للمعد المتشكل، لهذا نقترح استخدام المركب المصنع في تحديد بعض العناصر المعدنية ولاسيما الانتقالية منها ودراسة إمكانية زيادة انتقائيته عن طريق إدخال بعض الزمر الوظيفية إلى بنيته.

المراجع:

- [1]- ELLIS, K.J.; VARTSKY, D.; ZANZI, I.; COHN, S.H.; YASUMURA, S. *Cadmium: in vivo measurement in smokers and nonsmokers*. Science, Vol. 205, 1979 , P. 323-325.
- [2]- ATSDR. *Toxicological Profile for Cadmium*. Department of Health and Human Services. Public Health Service, Atlanta, GA. Vol. 65, No. 12, 1999, P. 224-240
- [3]- SATARUG, S.; MOORE, M.R. *Adverse health effects of chronic exposure to Low-level cadmium in foodstuffs and cigarette smoke*. Environ. Health Perspect, Vol. 112, No. 10, 2004, P. 1099-1103.
- [4]- LOPEZ, E.; ARCE, C.; OSET-GASQUE, M.J.; CANADAS, S.; GONZALEZ, M.P. *Cadmium induces reactive oxygen species generation and lipid peroxidation in cortical neurons in culture*. Free Radic. Biol. Med, Vol. 40, No. 6, 2006, P. 940-951.
- [5]- YANG, C.F.; SHEN, H.M.; SHEN, Y.; ZHUANG, Z.X.; ONG, C.N. *Cadmium induced oxidative cellular damage in human fetal lung fibroblasts (MRC-5 cells)*. Environ. Health Perspect, Vol. 105, No.7, 1997, P. 712-716.
- [6]-THEVENOD, F.; FRIEDMANN, J.M.; KATSEN, A.D.; HAUSER, I.A. *Up-regulation of multidrug resistance P-glycoprotein via nuclear factor-kappaB activation protects kidney proximal tubule cells from cadmium and reactive oxygen species-induced apoptosis*. J. Biol. Chem, Vol. 275, No.3, 2000, P. 1887-1896.
- [7]- BERTIN, G.; AVERBECK, D. *Cadmium: cellular effects, modifications of biomolecules, modulation of DNA repair and genotoxic consequences (a review)*. Biochimie, Vol. 88, No. 11, 2006, P. 1549-1559.
- [8]- LI, Z.; TANG, J.; PAN, J. *Determination of cadmium in tableware leach solution by spectrophotometry using 2, 6-dimethylphenyldiazoaminobenzene*. Food Control, Vol. 17, No. 7, 2006 , P. 551-556.
- [9]- IRIGOYEN, L.; MORENO, C.; MENDIGUCHÍA, C.; GARCÍA-VARGAS, M. *Application of liquid membranes to sample preconcentration for the spectrometric determination of cadmium in seawater*. Journal of Membrane Science, Vol. 274, No. 1-2, 2006, P. 169-172.

- [10]- LIU, J.; ZHANG, B.; WU, B.; LIU, Y.; YU, X. *Spectrofluorimetric determination of trace amounts of cadmium with 2,4-dihydroxyacetophenone benzoylhydrazone*. Rare Metals, Vol. 25, No. 2, 2006 , P. 184-189.
- [11]- ADINARAYANA, R. K.; JANARDHAN, R. S.; LAKSHMINARAYA, D. ; LALITHA, P. Y.; SUBBA, R.; VARADA, R. *Extractive spectrophotometric determination of trace amounts of cadmium (II) in medicinal leaves and environmental. samples using benzildithiosemicarbazone (BDTSC)*, Journal of Hazardous Materials Vol. 152, No. 3, 2008, P. 903-909.
- [12]- MENG, S.M.; LI, X.H.; FANG, G.Z.; SONG, S.C.; LIU, J.H.; PAN, J.M. *Colour reaction of the chromogenic reagent, 3,5-dibromo-2-yridinediazoaminoazo- benzene with cadmium(II) and its applications*. Fenxi-Shiyanshi., Vol. 19, No. 6, 2000, P. 81-83.
- [13]- WU, XH.; HU, QF.; YANG, GY.; LIN, H.; LI, HT. *Study on solid phase extraction and spectrophotometric determination of cadmium with 2-[2-(5-bromoquinolinylazo)]-5-diethylaminophenol* .Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi., Vol. 26, No. 2, 2006, P. 327-30 .
- [14]- SHOCKRAVI, A.; CHALOOSI, M.; ZAKERI, M.; MOZAFFARI, S.; ROSTAMI, E. ; ABOUZARI-LOTF, E. *The Synthesis and Characterization of Novel Dibenzosulfide Diamine and the Application in the Determination of Heavy Metals. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. Talanta, Vol. 181, No. 10, 2006, P. 2321-2326.
- [15]- BULGARIU, L.; BULGARIU, D.; SÂRGHIE, I. *Spectrophotometric Determination of Cadmium(II) Using p,p'-Dinitro-SYM-Diphenylcarbaid in Aqueous Solutions*. Analytical Letters, Vol. 38, No. 14, 2005 , P. 2365-2375.
- [16]- 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., Vol. 20, No. 3, 2004, P. 263-265.
- [17]- 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., Vol. 23, No. 2, 2004 , P. 11-13.
- [18]- كحيل، بسام. معروف، محمد. الياس، بشير. اصطناع هيدروكسي-3- [(2-هيدروكسي فينيل) ميتلن] أمينو] بنزن حمض السلفون II، (HVMAB). مجلة جامعة البعث. قيد النشر، 2011.
- [19]- ABOU DAN, M. *Analytical Physicochemical Studies On Some Pyridyl AZO Derivatives*. Thesis: Submitted for ph . D Degree in chemistry ., Cairo univ ., cairo , 1976, P. 128 .

