

دراسة طيفية لمعقد الرصاص مع الملح الصوديومي

لهيدروكسي -3- [(2- هيدروكسي فينيل) ميتلن] أمينو] بنزن حمض السلفون II

الدكتور محمد معروف*

الدكتور بشير إلياس**

بسام كحيلة***

(تاريخ الإيداع 28 / 9 / 2011. قُبل للنشر في 28 / 2 / 2012)

□ ملخص □

دُرست إمكانية تشكيل معقد ملون بين Pb وكاشف HVMAB المصنع من قبلنا مسبقاً لتطوير طريقة طيفية مباشرة لتحديد الرصاص، إذ وجد أن الكاشف المذكور يشكل مع الرصاص معقداً ملوناً باللون الأصفر المخضر في وسط مائي حاو على 12% اسيتونتريل. وذلك بعد تسخينه في الدرجة 80°C لمدة 20 دقيقة. دلت الدراسة التجريبية لطيف امتصاص محلول المعقد أن $\lambda_{max}=426nm$ والتي عندها حُددت كافة القرائن الكمية المتعلقة بهذا المعقد، حيث بلغت نسبة التفاعل $C_{Pb:HVMAB}=1:4$ وقيمة معامل الامتصاص الجزيئي $1.76 \times 10^4 l.mol^{-1}cm^{-1}$ وثابت تشكل المعقد 1.9×10^3 ، كما دُرست كافة العوامل المؤثرة في تشكل المعقد وثبات امتصاصيته وكان قانون بيير - لامبرت محققاً ضمن المجال $(0.5-6)mg/l$. أستخدمت الطريقة المقترحة في تحليل عينات تجريبية مأخوذة من محاليل قياسية لشاردة الرصاص، إذ لم يتجاوز الانحراف المعياري النسبي المئوي القيمة 3.34% ولم تقل الاسترجاعية عن 98% مما يؤكد إمكانية استخدام الطريقة المقترحة للأغراض التحليلية.

الكلمات المفتاحية: تعيين الرصاص، HVMAB، الانحراف المعياري النسبي، ثابت التشكل، UV-Vis

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

** أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - سورية

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

Spectrophotometric Studying of The Complex Between Lead Ion and Sodium Salt of Hydroxy-3-[[2-Hydroxy Phenyl] Methylene Amino] Benzene Sulphonic Acid(II). (HVMAB)

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

(Received 28 / 9 / 2011. Accepted 28 / 2 / 2012)

□ ABSTRACT □

The possibility of formation a colored complex between Pb and HVMAB was studied to develop an direct spectrophotometric method for determination of Lead. The reagent reacts in aqua : acetonitrile (88:12)% media to give a yellow greenish complex an absorption maximum at 426nm. The stoichiometric composition of complex is $C_{Pb}: HVMAB = (1:4)$. The molar absorptivity and complex constant formation were found to be $1.76 \times 10^4 l.mol^{-1}cm^{-1}$ and 1.9×10^3 respectively. We have studied all factors which affect on the complex formation and stability of its absorbance. Beer- Lambert was obeyed within the rang (0.5-6) mg/l. The developed method was examined on Lead standard solutions (RSD < 3.34 %, recovery > 98%). All results ensure the analytical possibility of the developed method.

Key Words: Determination Lead, HVMAB, Relative Standard Deviation, Constant Formation, UV – Vis.

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

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

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

مقدمة:

يتعرض الإنسان للرصاص عن طريق هواء أماكن العمل مثل صهر الرصاص والتكرير وبعض الصناعات التحويلية أو تناول طعام مزروع في أماكن ملوثة بالرصاص أو شرب مياه ملوثة بغير الرصاص أو استنشاق الرصاص الناتج عن بعض الهوايات التي تستخدم الرصاص (زجاج ملون ، صناعة الخزف).

صنف الرصاص من العناصر المعدنية الثقيلة السامة لما يمتلكه من تأثيرات تراكمية يؤثر من خلالها على الجهاز العصبي المركزي ويعرقل النمو الجسدي والعقلي، كما يسبب مشاكلات كلوية [4-1]. وعليه فقد قامت أبحاث عدة لتعيين الرصاص بطرائق تحليلية متنوعة وفي عدد كبير من العينات فقد عُين الرصاص في الخضروات بطريقة طيفية بسيطة باستخدام 3-[(6,2)-ثنائي برومو-4-ميثيل فينيل] ثنائي آزينيل [4-5] ، 5-ثنائي هيدروكسي-6-[(2, 4, 6-ثلاثي بروموفينيل) ثنائي آزينيل] نفتالين -2, 7-حمض السلفونيك في وسط من حمض الفوسفور 0.25M [5]. كما طُورت طريقة سريعة لتعيين الرصاص المستخلص بحمض الخل من سطوح السيراميك المصقولة بالحقن المتدفق من دون معالجة أولية باستخدام 4- (2- بيريديل آزو) ريزورسينول (PAR) عند 530nm [6]. وُصف نظام تدفق يعتمد على الإحلال المتعدد واستثمار منهجية الاستخلاص سائل-سائل لتعيين الرصاص في النباتات اعتماداً على إجراء طيفي قائم على تفاعله مع الديتيزون متبوعاً بالاستخلاص باستخدام مذيب عضوي [7]. دُمج مبادل كاتيوني بعمود صغير بعد التدفق عبر الخلية من أجل إعادة توليد الكاشف الرئيس وتراكم شوارد المعادن الثقيلة وذلك لتعيين الرصاص طيفياً في البنزين- عالي الأوكتان باستخدام أرسينازو III [8]. طُورت طريقة طيفية لتعيين مشترك لكل من Pb(II) , Fe(III) , Bi(II) بواسطة 2,1-ثنائي أمينو سايلو هكسان -N',N',N,N-رباعي حمض الخل (DACT) باستخدام المرتبة صفر والطيوف الاشتقاقية [9]. قُدمت طريقة طيفية مباشرة لتعيين آثار من الرصاص في عينات مياه بيئية وأخرى حيوية (دم إنسان ، بول) وعينات تربة ومحاليل تحوي Pb(IV) و Pb(II) باستخدام 5,1-ثنائي فينيل ثيو كاربازون بوجود سيتيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد (CTAB) كمادة فعالة سطحياً ضمن علاقة خطية بين 0.06-60mg/l [10]. طُورت طريقة طيفية لتعيين الرصاص من مرتبة nm باستخدام مقياس الطيف الضوئي متوقف التدفق والذي يسمح بمراقبة تفاعل الاندماج بين الرصاص و 5, 10, 15, 20 - نترات كيس (1-ميثيل بيريدينيوم-4-يل) بورفين (TMPYP) خلال زمن قدره 2.5 ثانية عند pH=10.5-12.0 قبل أن يستبدل المعقد Pb-TMPYP بشوارد معدنية أخرى [11]. طُورت منهجية بسيطة لاستخلاص الرصاص على طور صلب تعتمد على ادمصاص معقده مع ثنائي فينيل ثيو كاربازون على عمود امبرليت XAD-1180 ومن ثم تمليصه بالأسيتون ليتم تحديده طيفياً عند 486nm [12].

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

أهمية البحث وأهدافه:

تركز هدف البحث على تطوير طريقة بسيطة وسريعة، رخيصة التكلفة، تمتاز بدقة وصحة عاليتين لتحديد تركيز الرصاص، 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 الملح الصوديومي لهيدروكسي-3- [(2- هيدروكسي فينيل) ميتلن] أمينو] بنزن حمض السلفون II ، (HVMAB) ككاشف جديد لتشكيل معدن ملون مع الرصاص.
- 2- دراسة الخصائص الطيفية للمعدن المتشكل والاعتماد عليها في تطوير طريقة لتعيين تركيز الرصاص.

طرائق البحث ومواده:

أعتمد أسلوب البحث العلمي التطبيقي القائم على دراسة آلية تشكل المعقدات وتحديد الشروط المثلى لتشكيلها سواءً في الوسط المائي أم 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 V-503 ثنائي الحزمة يغطي المجال (200-1100nm) مزود بحامل يتسع لست خلايا دفعة واحدة، ومنظم حراري ينظم درجة حرارة المحلول المدروس في المجال $^{\circ}\text{C}$ (20-100) وقد وصل هذا الجهاز بكمبيوتر مزود ببرنامج خاص يتحكم به لإجراء كافة الاختبارات الممكنة، كما زود الجهاز بطابعة ليزرية لإخراج النتائج.
- 2- مقياس pH إنتاج شركة Cyberscan نموذج pH-1000 مزود بمسرى زجاجي جمعي مع مجس حراري.
- 3- ميزان تحليلي بدقة 0.0001gr من نوع Scalter نموذج (SPB-31) ألماني الصنع.
- 4- جهاز تقطير يعمل وفق مبدأ التناضح العكسي Reverse Osmosis وبناقلية للماء قدرها $0.06\mu\text{s}$ وبطاقة إنتاج قدرها (10 Liter/H).

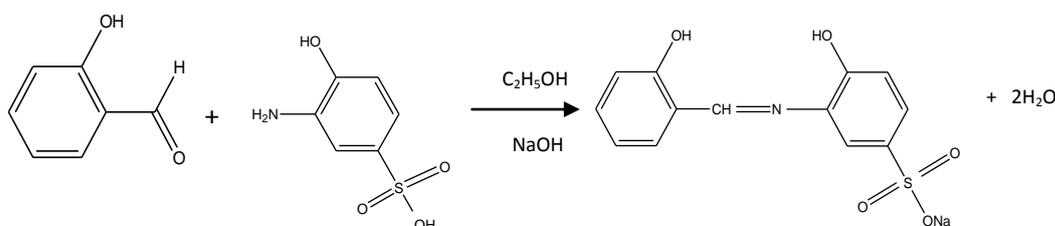
المحاليل والمواد المستخدمة:

استخدمت مجموعة من المواد الكيميائية النقية لإنجاز هذا البحث هي:

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

النتائج والمناقشة:

1- اصطناع الملح الصوديومي لهيدروكسي -3- [(2- هيدروكسي فينيل) ميتلان] أمينو] بززن حمض السلفون II تمت عملية الاصطناع في عمل سابق من قبلنا [13] بإذابة 1mol من 2- أمينو فينول -4- حمض السلفون، مع 1mol من ساليسيل الدهيد في كمية كافية من الايثانول، سُخِّن المحلول مع التقطير المرتد لمدة 150 min، بُرد المزيج بعد ذلك فتشكل راسب يرتقالي مائل للأحمر وفق الآلية المقترحة:

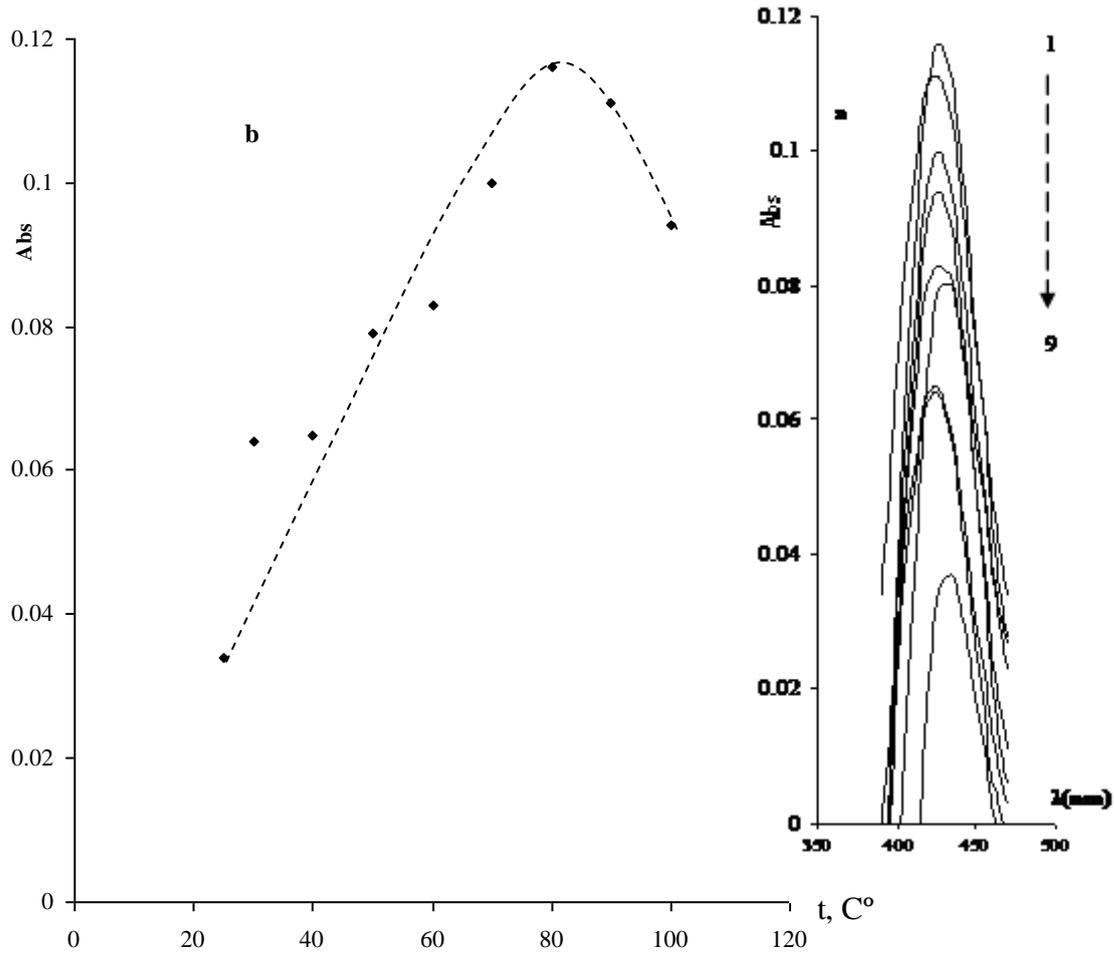


أُعيدت بلورة الناتج باستخدام مزيج من الايثانول والماء بنسبة (1:9) حتى ثبات درجة الانصهار عند 255°C. تم التأكد من نقاء المركب عن طريق كروماتوغرافية الطبقات الرقيقة التي لم تظهر وجود أية مركبات أخرى وبتقنية الكروماتوغرافيا السائل عالية الأداء باستخدام مزيج ميثانول: ماء (20:80) كطور متحرك وأسيتونتريل: وافي فوسفات في تجربة أخرى فلم نحصل سوى على كروماتوغرام يحوي قمة فصل وحيدة في كلتا الحالتين. تم التعرف على هوية المركب بواسطة تقانة IR التي أظهرت عصابات عند $3435, 1609, 1243, 1600, 1480$ cm^{-1} والمقابلة للمجموعات -C=C- , -S=O- , -HC=N- , -OH , المرتبطة بالأمين على الترتيب، كما استخدمت تقانة ^1H , NMR التي أظهرت انزياحين 6.9-8.4ppm لبروتونات الحلقة العطرية و 8.9 ppm لبروتون -CH= ، كما أظهر ^{13}C NMR انزياحات عند 162.22 ppm لكربون -CH= . حُددت ثوابت تشتت المركب بثلاثة طرائق طيفية وتبين أن للمركب ثلاثة ثوابت تشتت هي $\text{pK}_i = 3.88, 7.76, 9.76$.

2- تشكيل المعقد بين شاردة الرصاص والكاشف HVMAB

بعد فشل المحاولات لتشكيل معقد بين الرصاص والكاشف HVMAB في الوسط المائي بوجود أنواع مختلفة من المحاليل الموقية (بريتون ، غلايسين ، بورات) وعند درجات pH مختلفة منها سواء في درجة حرارة المختبر أم عند التسخين في درجات حرارة مختلفة أو بتغيير تسلسل الإضافات للمواد المتفاعلة بكافة الاحتمالات الممكنة، تم إضافة محلول الرصاص مباشرة لمحلول الكاشف دون محلول موقى وتركت المحاليل بعدها لمدة عشر دقائق ثم أكمل الحجم بالماء المقطر حتى علامة السعة، لاحظنا بداية ظهور لون مختلف (أصفر مائل للأخضر) في دورق شاردة الرصاص، في حين كان أصفر فاتحاً في دورق الشاهد وعند إجراء المسح الطيفي في المجالين UV-Vis تبين لنا وجود قمة امتصاص وحيدة بحساسية منخفضة عند $\lambda_{\text{max}} = 426\text{nm}$ الشكل (1) ولزيادة امتصاصية المعقد المتشكل أُعيد تشكيله وإبقاؤه لمدة 30 دقيقة في درجات حرارة تراوحت بين 30-90°C ثم تركه ليبرد في جو المختبر ليصار إلى قياس امتصاصيته، تراقف ذلك مع عينة شاهدة حُضرت في درجة حرارة المختبر. وقد تبين بعد إجراء عمليات التسخين عند الدرجات المدروسة أن المعقد المُحضر في الدرجة 80°C يبدي أعلى امتصاصية في حين أدى رفع درجة الحرارة أكثر من الدرجة المذكورة إلى تناقص امتصاصية المعقد مع ازدياد درجة الحرارة الشكل (1-b) وذلك بسبب تزايد امتصاصية لون الشاهد المقابل على حساب امتصاصية المعقد. كما درسنا تأثير زمن التسخين على

امتصاصية المعقد المحضر في الدرجة 80°C وذلك بإجراء التسخين خلال فترات زمنية تراوحت بين 5 دقائق و120 دقيقة الشكل (2-b). من الشكل نلاحظ أن امتصاصية المعقد تتزايد مع تزايد فترة التسخين لتبلغ أعظم قيمة لها عند الزمن 20 دقيقة ثم تتناقص بشكل بطيء مع تزايد فترة التسخين. وعليه اعتمدنا على تسخين المحاليل المحضرة في الدرجة 80°C لمدة 20 دقيقة في التجارب اللاحقة.



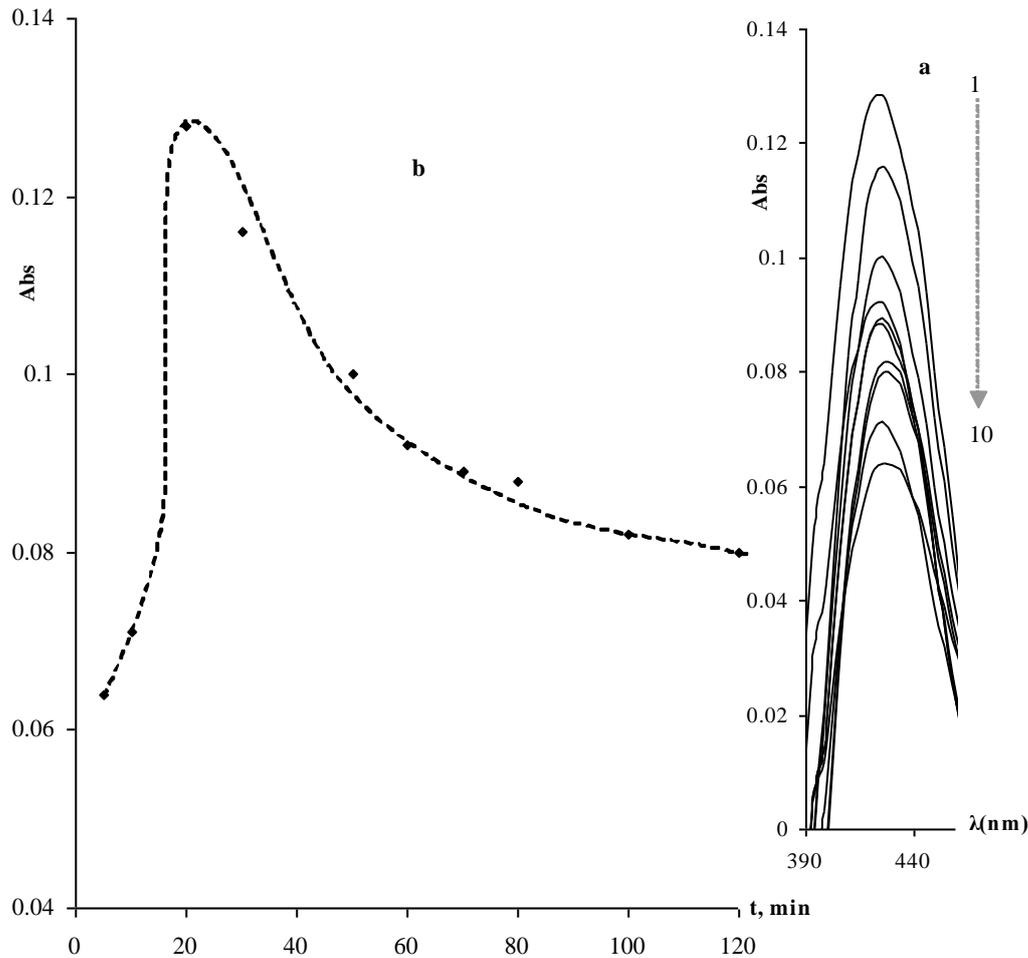
الشكل (1): تأثير درجة الحرارة على امتصاصية المعقد HVMAB-Pb

a- المسح الطيفي للمعقد HVMAB-Pb عند درجات حرارة مختلفة

$^{\circ}\text{C}$, 1(80) , 2(90) , 3(70) , 4(100) , 5(60) , 6(50) , 7(40) , 8(30) , 9(22)

b- امتصاصية المعقد HVMAB-Pb عند درجات حرارة مختلفة

$\lambda_{\text{max}} = 426\text{nm}$, $[\text{HVMAB}] = 0.6695 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{Pb}] = 9.6525 \times 10^{-6}\text{M}$



الشكل (2): تأثير زمن التسخين عند الدرجة 80°C على امتصاصية المعقد المدروس

a- المسح الطيفي للمعقد HVMAB خلال أزمنة مختلفة عند الدرجة 80°C

t (min) : 1(20) , 2(30) , 3(50) , 4(60) , 5(70) , 6(80) , 7(100) , 8(120) , 9(10) , 10(5)

b- امتصاصية المعقد HVMAB عند الدرجة 80°C خلال أزمنة مختلفة

$\lambda_{max} = 426\text{nm}$, $[\text{HVMAB}] = 0.6695 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{Pb}] = 9.6525 \times 10^{-6}\text{M}$, $T = 80^\circ\text{C}$

3- تأثير زيادة تركيز الكاشف على امتصاصية المعقد المدروس:

دُرس تأثير زيادة الكاشف على امتصاصية المعقد المتشكل HVMAB-Pb من خلال تغيير تركيز الكاشف ما بين $(0.1015-2.2349) \times 10^{-3}\text{M}$ على تركيزين مختلفين من الرصاص الأول $9.6525 \times 10^{-6}\text{M}$ والثاني $1.9305 \times 10^{-5}\text{M}$ كلا على حده وذلك في دوارق حجمية سعة 25 مل مع تسخين المحاليل لمدة 20 دقيقة في الدرجة 80°C. تترك المحاليل بعد ذلك لمدة عشر دقائق في جو المختبر ثم يكمل الحجم بالماء المقطر حتى علامة السعة. ويقاس امتصاصية كافة المحاليل المحضرة عند $\lambda_{max} = 426\text{nm}$ نجد بأنها تتغير وفقاً لتركيز الكاشف المضاف الجدول (1) حيث تتزايد مع تزايد تركيز الكاشف ضمن مجال وتتناقص ضمن مجال آخر وتبلغ أعظم قيمة لها من أجل كلا التركيزين المدروسين من الرصاص عند تركيز محدد من الكاشف قدره $1.0158 \times 10^{-3}\text{M}$. يظهر الجدول (1) العلاقة بين تركيز الكاشف وامتصاصية المعقد المتشكل.

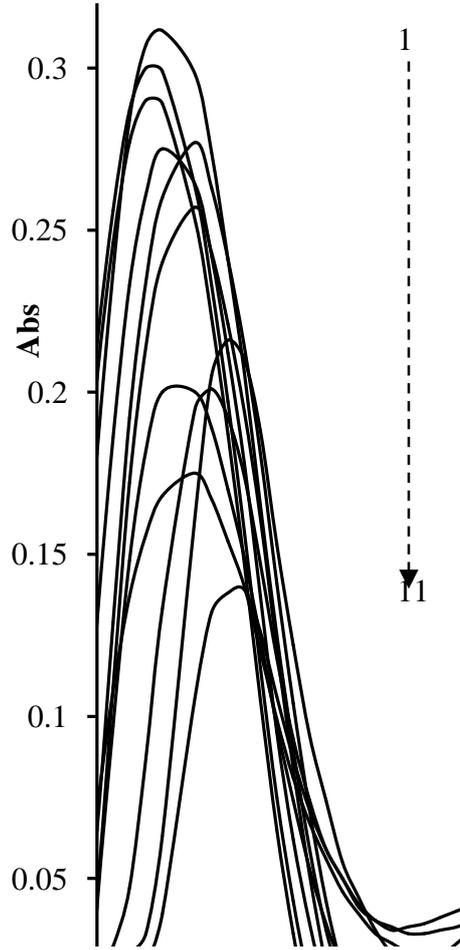
الجدول (1): تغير امتصاصية المعقد بتغير تركيز الكاشف HVMAB زمن التسخين = 20min ، T=80°C ، $\lambda_{max}=626nm$

تركيز الكاشف . 10^{+3}	امتصاصية الرصاص $9.6525 \times 10^{-6}M$	امتصاصية الرصاص $1.9305 \times 10^{-5}M$
0.1015	0.04	0.07
0.2031	0.04	0.09
0.3047	0.06	0.11
0.4063	0.07	0.15
0.5587	0.09	0.17
0.6095	0.11	0.23
0.7619	0.15	0.26
0.8126	0.17	0.35
1.0158	0.19	0.41
1.1174	0.18	0.40
1.5238	0.15	0.33
1.6761	0.13	0.28
2.0317	0.10	0.22
2.2349	0.08	0.20

4- تأثير وجود بعض المذيبات العضوية القابلة للامتزاج بالماء على 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 أجريت هذه التجربة على النحو التالي: في دوارق حجمية سعة 25 مل يوضع الكاشف ثم الرصاص يليه تسخين في الدرجة 80°C لمدة 20 دقيقة، تترك الدوارق لمدة 10 دقائق في جو المختبر ثم تضاف حجوم متزايدة من المذيبات العضوية كلا على حده ويكمل الحجم بعد ذلك بالماء المقطر حتى علامة السعة. دُرس تأثير كل مذيب عضوي عند وجوده بخمس نسب مئوية تراوحت بين 4-60%. وقد تبين بعد إجراء المسح الطيفي بأن أفضل النسب لوجود هذه المذيبات هي 28% للميثانول والأسيتون و20% لثنائي ميثيل سلفوكسيد والديوكسان و12% للبربانول-2 والأسيتونتريل والإيثانول وثنائي ميثيل فورم أميد وثنائي إيثيل أمين والبربانول-1. ولدى مقارنة الامتصاصيات عند أفضل النسب المذكورة أعلاه للمذيبات مع امتصاصية المعقد بدون وجود مذيب الشكل (3) نجد أن لكل من الميثانول والأسيتون والإيثانول والأسيتونتريل والبربانول-1 والبربانول-2 والديوكسان تأثير ايجابي حيث أدى وجودها إلى زيادة امتصاصية المعقد مقارنة مع عدم وجودها لتبلغ أعظم قيمة لها عند وجود الأسيتونتريل بنسبة 12% في حين كان لثنائي ميثيل سلفوكسيد وثنائي ميثيل فورم أميد وثنائي إيثيل أمين تأثير سلبي على الامتصاصية وعليه اعتمد على إضافة الأسيتونتريل بنسبة 12% في دورق التفاعل. كما نلاحظ من الشكل (3) أن قمم الامتصاص الأعظمية للمعقد المتشكل

تتغير وفقاً لطبيعة المذيب العضوي المضاف وقطبيته ، حيث أدى ذلك إلى انحراف القمم على يمين القمة الأعظمية للمعدن المتشكل ويساره من دون إضافة المذيب العضوي.



الشكل (3): المسح الطيفي للمعدن بوجود مذيبات مختلفة قابلة للامتزاج بالماء

1(أسيتونتريل)، 2(ديوكسان)، 3(ميثانول)، 4(بريانول-2)، 5(إيثانول)، 6(بريانول-1)، 7(أسيتون)، 8(من دون مذيب)، 9(ثنائي ميثيل سلفوكسيد) ، 10(ثنائي إيثيل أمين) ، 11(ميثيل فورم أميد).

$\lambda_{max}=426nm$ ، $T=80^{\circ}C$ ، $[Pb] = 9.6525 \times 10^{-6}M$ ، $[HVMAB] = 1.0158 \times 10^{-3}M$ زمن التسخين = 20min

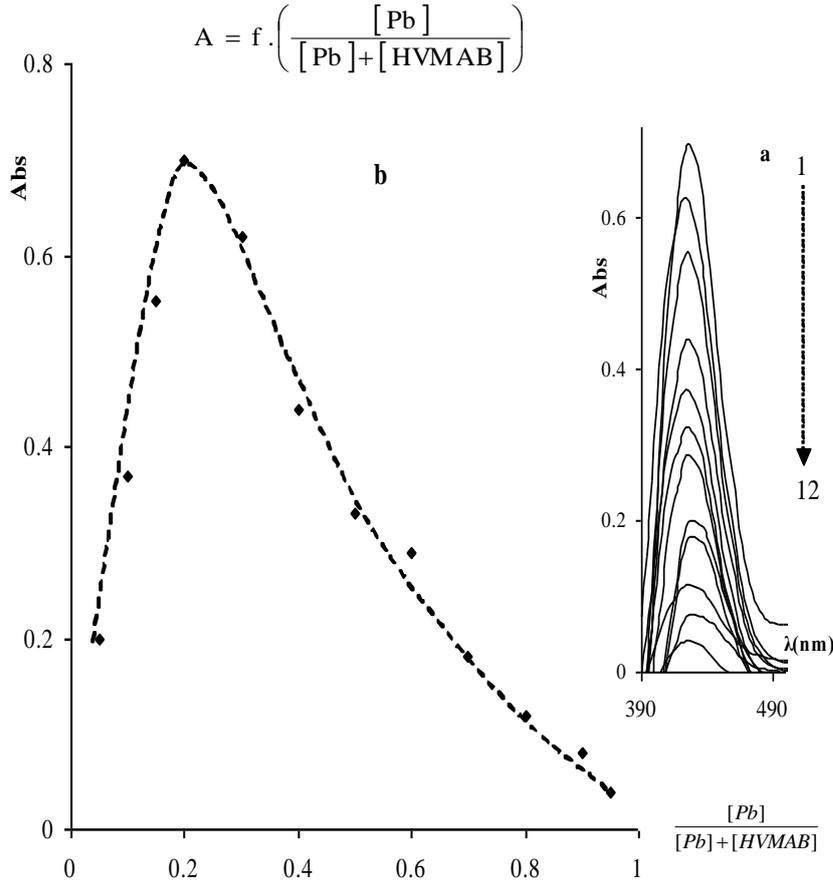
5- تسلسل الإضافات لتشكيل المعدن $Pb(HVMAB)$:

بعد التوصل إلى أن أفضل درجة حرارة لتشكيل المعدن هي $80^{\circ}C$ وأن إضافة المذيب يجب أن تتم بعد التسخين في الدرجة $80^{\circ}C$ وليس قبلها، أصبح تسلسل الإضافات للحصول على المعدن بأعلى امتصاصية على النحو التالي: كاشف، رصاص، تسخين في الدرجة $80^{\circ}C$ لمدة 20 دقيقة، إضافة أسيتونتريل بنسبة 12%، إكمال الحجم حتى علامة السعة بالماء المقطر.

6- حساب النسبة المولية للمعدن المتشكل Pb-HVMAB:

أ- طريقة التغير المستمر: (الطريقة الإيزومولية) [14,15]:

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



الشكل (4) : تحديد النسبة المولية للمعدن HVMAB-Pb بطريقة التغير المستمر

a- المسح الطيفي للمعدن عند كسور مولية مختلفة لشاردة الرصاص

$$\frac{[Pb]}{[Pb]+[HVMAB]}: 0.7(9), 0.8(10), 0.2(1), 0.3(2), 0.15(3), 0.4(4), 0.1(5), 0.5(6), 0.6(7), 0.05(8), 0.9(11), 0.95(12)$$

b- تغيير الامتصاصية الجزيئية للمعدن بدلالة الكسر المولي لشاردة الرصاص

نسبة الأستونتريل = 12% ، زمن التسخين = 20min ، T=80°C ، $\lambda_{max}=426nm$

يتم الحصول على قمم عظمى تقع عند الكسور المولية الموافقة لنسب الارتباط في المعقدات المتشكلة. يبين الشكل (4-a) تغير طيف الامتصاص الجزيئي المرئي للمعدن المتشكل بدلالة الكسر المولي لشاردة الرصاص. ويبين الشكل (4-b) العلاقة التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة ومن الشكل نلاحظ وجود نقطة انكسار وحيدة على المنحني عند كسر مولي = 0.2 من أجل تركيز الرصاص المدروس وهذا يعني أن نسبة الارتباط هي (1:4) والمعدن المتشكل

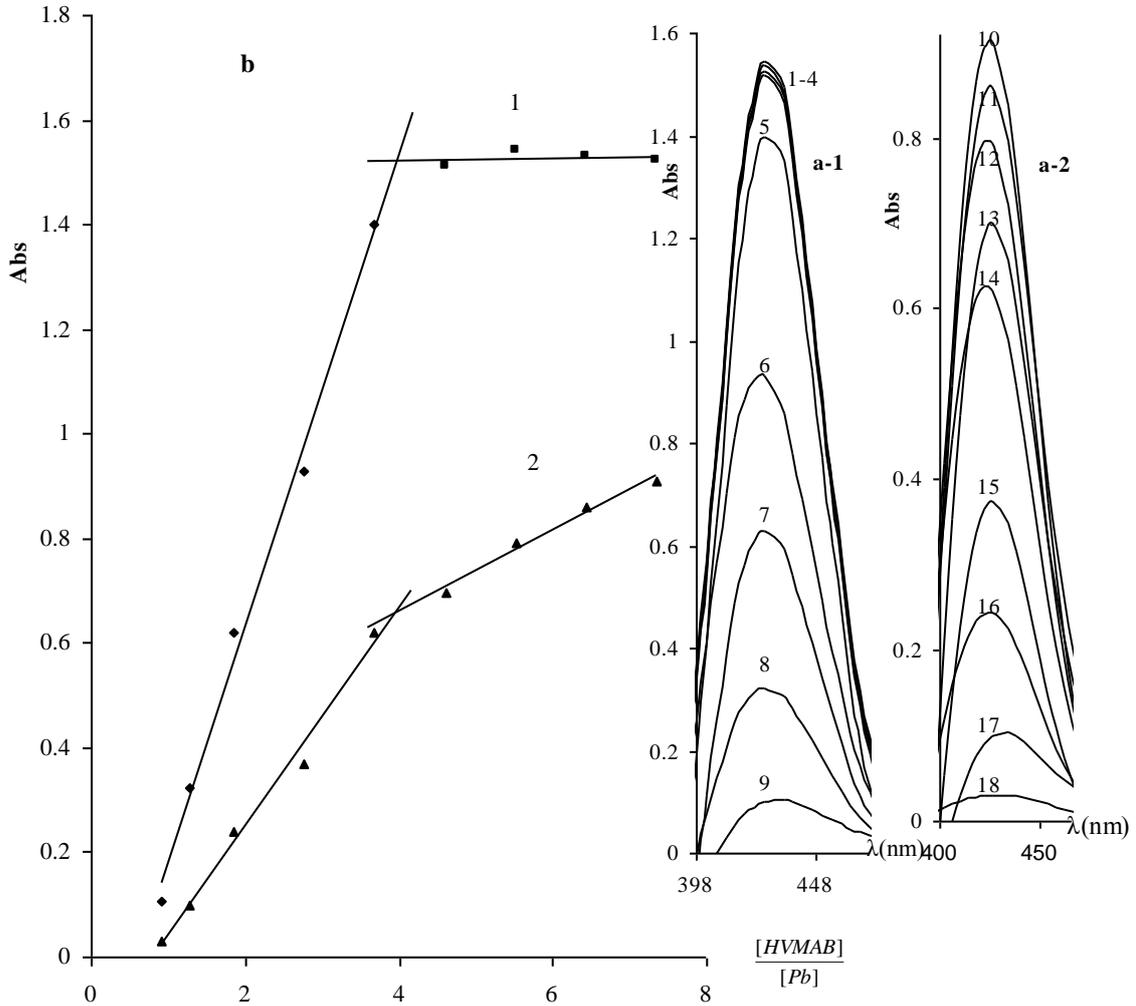
هو من الشكل $Pb(HVMAB)_4$. كما يبين الجدول (2) تراكيز كل من الكاشف والرصاص والكسر المولي والامتصاصيات المقابلة لسلسلة المحاليل المحضرة لطريقة التغير المستمر.

الجدول (2): تغير امتصاصية المعقد مع تغير الكسر المولي لشاردة الرصاص
نسبة الأستونتريل = 12% ، زمن التسخين = 20min ، $T=80^{\circ}C$ ، $\lambda_{max}=426nm$

$[Pb] \times 10^{-4}, M$	$[Pb] \times 10^{-4}, M$	$\frac{[Pb]}{[Pb] + [HVMAB]}$	A
3.6679	0.1930	0.95	0.04
3.4748	0.3860	0.90	0.08
3.0887	0.7721	0.80	0.11
2.7026	1.1582	0.70	0.19
2.3165	1.5443	0.60	0.25
1.9304	1.9304	0.50	0.30
1.5443	2.3165	0.40	0.48
1.1582	2.7026	0.30	0.60
0.7721	3.0887	0.20	0.72
0.5791	3.2818	0.15	0.55
0.3860	3.4748	0.10	0.34
0.1930	3.6679	0.05	0.20

ب- طريقة النسب المولية [16]:

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 $\lambda_{max} = 426 nm$ وترسم العلاقة البيانية $A = f\left(\frac{[L]}{[M]}\right)$. يبين الشكل (5-b_{1,2}) العلاقة التي تم الحصول عليها من أجل تركيزين مختلفين لشاردة الرصاص. نلاحظ من الشكل أن هنالك نقطة انكسار وحيدة على المنحنين تقابل نسبة مولية 1:4 أي يتشكل معقد من الشكل $Pb(HVMAB)_4$. كما يبين الشكل (5-a_{1,2}) المسح الطيفي للمعقد عند نسب مولية مختلفة من أجل تركيزي الرصاص المدروسين.



الشكل (5): تحديد النسبة المولية للمعدن HVMAB-Pb بطريقة النسب المولية

a- المسح الطيفي للمعدن عند نسب مولية مختلفة

[HVMAB] / [Pb] : 1 (5.5), 2 (6.4), 3 (7.4), 4 (4.6), 5 (3.7), 6 (2.8), 7 (1.8), 8(1.3), 9(0.9), 11 (5.5), 12 (6.4), 13 (7.4), 14 (4.6), 15 (3.7), 16 (2.8), 17 (1.8), 18(1.3), 19(0.9)

b- تغير الامتصاصية الجزيئية للمعدن المستخلص بدلالة النسبة المولية

(1) $C_{Pb} = 1.9305 \times 10^{-4} M$, (2) $C_{Pb} = 9.6525 \times 10^{-5} M$

نسبة الاسيتونتريل = 12% ، زمن التسخين = 20min ، $T = 80^\circ C$ ، $\lambda_{max} = 426nm$

7- حساب معامل الامتصاص الجزيئي ϵ للمعدن وثابت تشكله β_K بالطريقة البيانية [17, 18] يمكن تعيين كل من معامل الامتصاص الجزيئي ϵ وثابت تشكله للمعدن β_K بالطريقة البيانية انطلاقاً من

العلاقة:

$$\frac{C_{Pb}}{A} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{\epsilon \beta_K \left(C_{HVMAB} - \frac{A}{\epsilon} \right)} \dots \dots \dots (1)$$

وهي علاقة خط مستقيم يقطع محور Y في نقطة تساوي $\frac{1}{\varepsilon}$ وميله يساوي $\frac{1}{\beta_K \cdot \varepsilon}$. ولهذه الغاية حُضرت سلسلة من المعقد المدروس بتركيز ثابت من الرصاص قدره 9.6525×10^{-5} M وآخر متزايد من الكاشف HVMAB. قيست الامتصاصية وحسبت المقادير C_{Pb}/A ، $\frac{1}{C_{HVMAB}}$ ، ثم رسمنا العلاقة بين C_{Pb}/A و $\frac{1}{C_{HVMAB}}$ على الحاسوب بطريقة المربعات الصغرى فحصلنا على خط مستقيم معادلته:

$$R^2=0.99, Y=3.79 \times 10^{-8} X + 5.18 \times 10^{-5} \text{ أي أن}$$

$$\frac{1}{\varepsilon} = 5.18 \times 10^{-5} \Rightarrow \varepsilon = 1.93 \times 10^4$$

وباعتماد قيمة ε وإدخالها في العلاقة (1) وإعادة رسم العلاقة C_{Pb}/A بدلالة $\left(C_{HVMAB} - \frac{A}{\varepsilon} \right)$ من جديد حاسوبياً بطريقة المربعات الصغرى حصلنا على خط مستقيم جديد معادلته

$$R^2=0.99 \text{ و } Y=3.39 \times 10^{-8} X + 5.40 \times 10^{-5} \text{ نلاحظ أن}$$

$$\frac{1}{\varepsilon} = 5.40 \times 10^{-5} \Rightarrow \varepsilon = 1.85 \times 10^4 \text{ وهي قريبة جدا من القيمة السابقة.}$$

$$\frac{1}{\varepsilon \cdot \beta_K} = 3.39 \times 10^{-8} \Rightarrow \beta_K = 1.59 \times 10^3 \text{ أما ميل الخط المستقيم}$$

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

$$C_{eq} = C_{Pb} \cdot \frac{A}{A_{max}} \dots \dots \dots (2)$$

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.

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

$$\text{معادلته } R^2=0.99 \text{ و } Y=2.98 \times 10^{-8} X + 5.66 \times 10^{-5}$$

ومنه فإن قيمة ε أصبحت $\varepsilon = 1.76 \times 10^4$ وهي من مرتبة القيمة السابقة، أما ميل الخط الجديد فهو

$$\frac{1}{\varepsilon \beta_K} = 2.98 \times 10^{-8} \Rightarrow \beta_K = 1.90 \times 10^3 \text{ وهي مطابقة تقريبا للقيمة السابقة أيضا. وبالتالي كانت النتائج التي}$$

حصلنا عليها متطابقة في جميع الطرائق المعتمدة في حساب كل من β_K و ε للمعقد المتشكل. نورد في مايلي القيم التي تم استخدامها للحصول على قيم ε و β_K وفق ما ذكر سابقا.

الجدول (3): المعطيات الحسابية لحساب قيم β_K و ε

$$C_{Pb} = 9.6525 \times 10^{-5} M$$

نسبة الأسيتونتريل = 12% ، زمن التسخين = 20min ، $T=80^\circ C$ ، $\lambda_{max}=426nm$

A	$C_{HVMAB} \times 10^{+4}, M$	$\frac{1}{C_{HVMAB}} \times 10^{-3}, M$	$\frac{C_{Pb}}{A} \times 10^{+4}, M$	$\frac{1}{C_{HVMAB} - \frac{A}{\varepsilon}} \times 10^{-4}$	$C_{eq} \times 10^{+5}$	$\frac{1}{C_{HVMAB} - C_{eq}} \times 10^{-3}$
0.7	4.4444	2.2500	1.3789	2.4499	7.425	2.7013
0.79	5.3332	1.8751	1.2218	2.0309	8.3796	2.2245
0.86	6.2221	1.6072	1.1223	1.7311	9.1221	1.8833
0.91	7.1110	1.4062	1.0607	1.5061	9.6525	1.6271

8- المنحني العياري لتعيين الرصاص باستخدام كاشف HVMAB

قمنا بتحديد مجال تركيز Pb الخطي الذي يحقق قانون بيير - لامبرت وذلك من أجل تعيين الرصاص طيفياً باستخدام كاشف HVMAB آخذين بالحسبان كافة الشروط المثالية التي تمت دراستها سابقاً. يبين الشكل (6-b) أفضل خط مستقيم تم الحصول عليه بطريقة أصغر المربعات حاسوبياً كما يبين الشكل (6-a) المسح الطيفي عند تراكيز مختلفة من الرصاص. نلاحظ من الشكل أن قانون بيير - لامبرت يتحقق ضمن المجال (6-0.5) mg/l وهذا يقابل تركيزاً مولياً قدره $2.8957 \times 10^{-5} M - 0.2413 \times 10^{-5} M$ ، وأن معادلة أفضل خط مستقيم هي من الشكل $A=m.c$ ، 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 بيير - لامبرت يتحقق بشكل ممتاز ضمن المجال المعتمد لهذه الدراسة.

9- تأثير الشوارد المعيقة:

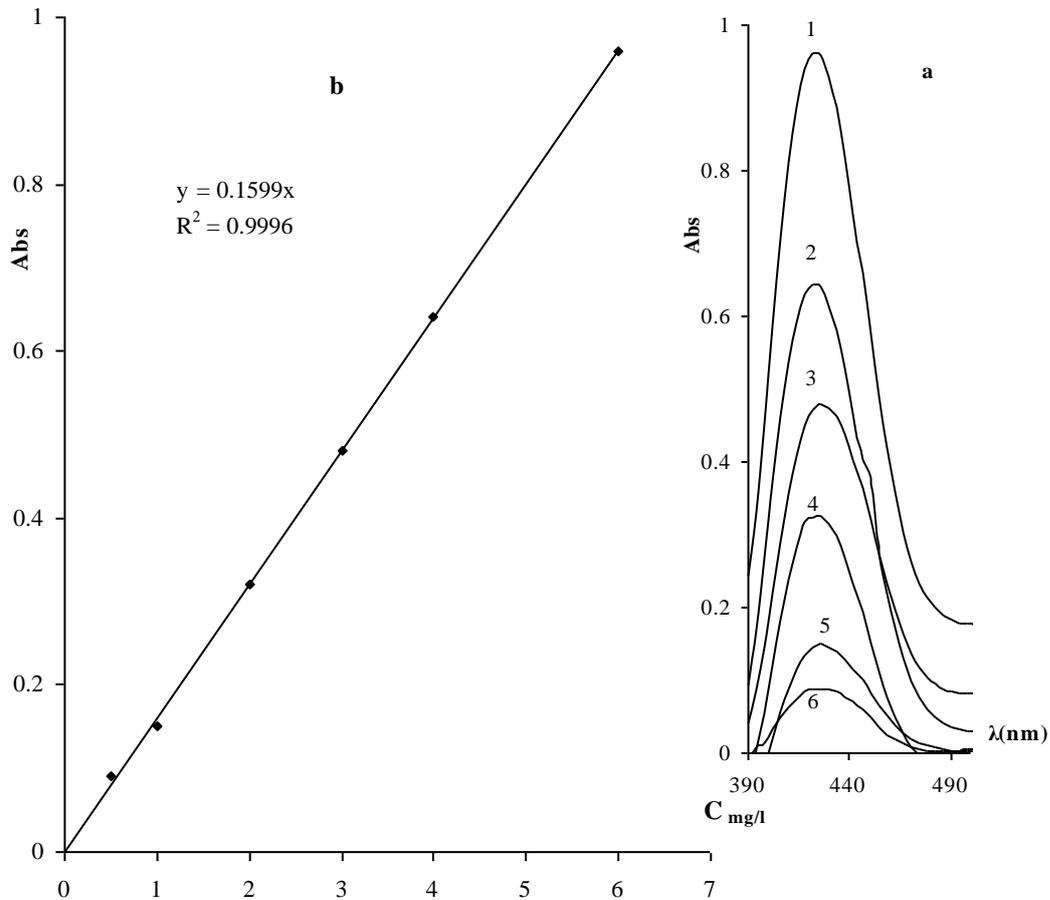
تم دراسة تأثير العديد من الشوارد على تشكيل المعقد المدروس وذلك عند الشروط المثلى لتشكيله، إذ وجد أن بعض الشوارد تعيق تشكله عندما تكون بتركيز مولي يماثل تركيز الشاردة المدروسة، وبعضها لا يبدأ تأثيرها إلا بوجودها بتركيز مولي يبلغ أربعة أضعاف أو أكثر من ذلك، كما أن هنالك العديد من الشوارد لم تؤثر في تشكل المعقد حتى عند وجودها بتركيز يساوي 12 ضعفاً تركيز الرصاص، الجدول (4).

الجدول (4): الشوارد غير المعيقة ونسبة الشوارد المؤثرة في تشكيل المعقد

$$[Pb] = 9.6525 \times 10^{-6} M , [HVMAB] = 1.0158 \times 10^{-3} M$$

نسبة الأسيتونتريل = 12% ، زمن التسخين = 20min ، $T=80^\circ C$ ، $\lambda_{max}=426nm$

الشوارد المعيقة				الشوارد غير المعيقة
1 : 12	1 : 8	1 : 4	1 : 1	
$pt^{2+}, Ca^{2+}, Na^+, Se^{4+}, Cu^{2+}$	$Cd^{2+}, V^{5+}, V^{4+}, Hg^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Rb^{3+}$	$K^+, Te^{4+}, Fe^{3+}, Ba^{2+}, Be^{2+}, Co^{2+}$	$Ag^+, Tl^{3+}, Al^{3+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, NO_3^-$	$Mg^{2+}, F^-, Li^+, Ti^{3+}, Mo^{3+}, Cl^-, Sn^{2+}, Br^-, I^-, Mn^{2+}, C_4H_4O_6^{2-}, Pd^{2+}, Sb^{3+}$



الشكل (6): المنحني العياري لتعيين الرصاص باستخدام الكاشف HVMAB

a- المسح الطيفي للمعدن عند تراكيز متزايدة من الرصاص

C_{Pb} , mg/l : 1(6) , 2(4) , 3(3) , 4(2) , 5(1) , 6(0.5)

b- العلاقة بين الامتصاصية الجزئية للمعدن وتركيز الرصاص

$\lambda_{max}=426nm$, $[HVMAB]=1.0158 \times 10^{-3}M$, $T=80^{\circ}C$

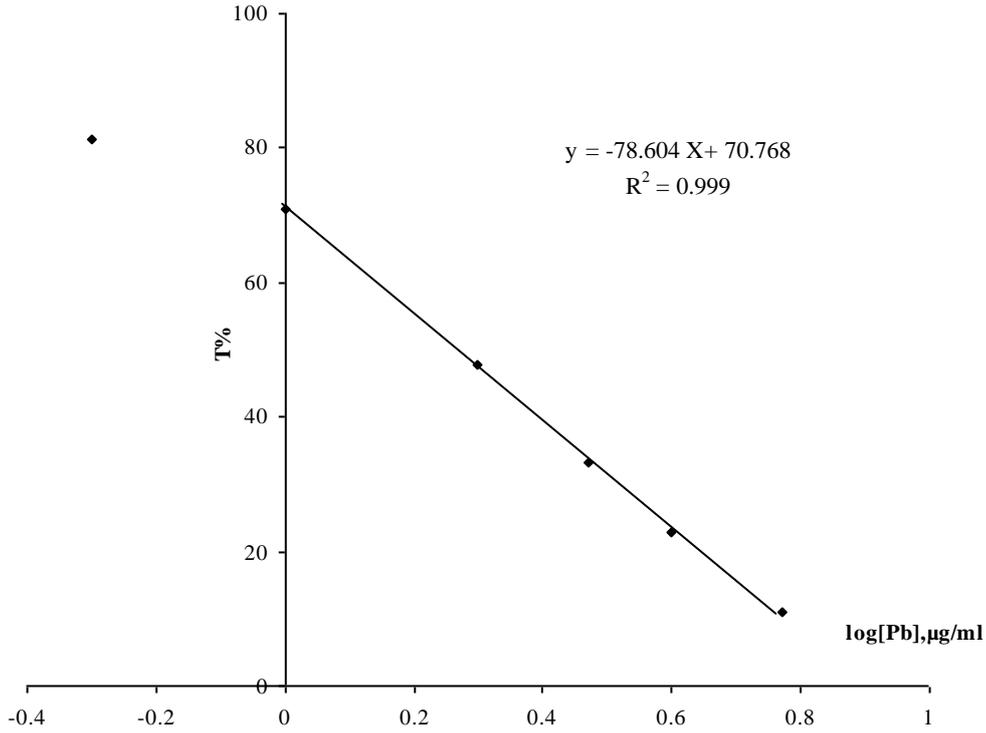
زمن التسخين=20min ، نسبة الأسيتونتريل=12%

10- مجال التركيز الأمثل:

رُسمت العلاقة بين تغيرات النفوذية %T واللوغاريتم العشري لتركيز شاردة الرصاص بوحدة $\mu g/ml$ ، الشكل (7). يُبين الشكل (7) أن المجال الأمثل لتحديد شاردة الرصاص عن طريق تشكيلها معقدًا مع الملح الصوديومي لهيدروكسي-3- [(2- هيدروكسي فينيل) ميتلن] أمينو] بنزن حمض السلفون يقع ضمن المجال $(1-6)mg/l$ ، $(0.4826 \times 10^{-5} - 2.8957 \times 10^{-5}) M$ ، حيث أبدى التابع علاقة خطية بمعامل ترابط قدره $R^2=0.999$ وميل يساوي -78.604 ويقطع محور النفوذية بنقطة مقدارها 70.768

11- الدراسة الإحصائية التحليلية للطريقة المقترحة:

تدل النتائج الموضحة بالجدول (5) أن الطريقة المقترحة تمتاز بدقة وصحة جيدتين، حيث تحققت ميزة الصحة من خلال المردود النسبي المئوي % (98-100.2)، أما دقة الطريقة فتميزت بالقيمة المنخفضة للانحراف القياسي ($SD \leq 0.03$) وبالتالي للانحراف القياسي النسبي المئوي ($RSD \leq 3.34$)، كما حُسب مجال الخطأ في المردود RE % ووجد أنه يقع ضمن المجال (99.1±1.1) وهو ضمن الحدود المقبولة تحليليا. وهكذا تؤكد هذه النتائج إمكانية تطبيق الطريقة المقترحة تحليليا.



الشكل (7): طريقة Ringbom لتحديد مجال التركيز الأمثل

$$[HVMAB] = 1.0158 \times 10^{-3} M, \lambda_{max} = 426 \text{ nm}$$

الجدول (5): النتائج الإحصائية التحليلية لتقدير صحة ودقة الطريقة الطيفية المقترحة لتحديد شاردة Pb

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

CL _{95%} , mg/l	ASE, mg/l	R%	RSD%	SD, mg/l	C _{Cd} , mg/l	
					C _{found}	C _{taken}
0.79±0.06	0.01	98.7	3.34	0.02	0.79	0.80
0.98±0.03	0.008	98	1.56	0.01	0.98	1.00
1.47±0.05	0.01	98	1.41	0.02	1.47	1.50
2.0±0.06	0.01	100	1.25	0.02	2.0	2.0
2.48±0.07	0.01	99.2	1.16	0.02	2.48	2.50
3.51±0.07	0.01	100.2	0.91	0.03	3.51	3.5
4.50±0.09	0.02	100	0.84	0.03	4.50	4.50
4.97±0.07	0.01	99.4	0.58	0.02	4.97	5

12- حساب حد الكشف:

حُـسب حد الكشف اعتماداً على طريقة الارتياح في المنحني العياري ($3S_b$) والتي تتلخص بحساب قيمة الارتياح في المنحني العياري. يوضح الجدول (6) المعطيات الحسابية لتحديد حد الكشف لتعيين الرصاص باستخدام كاشف HVMAB.

الجدول (6): المعطيات الحسابية لتحديد حد الكشف لتعيين الرصاص باستخدام HVMAB

$$Y=0.1599X \text{ معادلة المنحني العياري}$$

X_i	Y_i	\bar{Y}_i	$Y_i - \bar{Y}_i$	$(Y_i - \bar{Y}_i)^2$
0.5	0.09	0.08	0.01	0.0001
1.0	0.15	0.16	0.01	0.0001
2.0	0.32	0.32	0.00	0.0000
3.0	0.48	0.48	0.00	0.0000
4.0	0.64	0.64	0.00	0.0000
6.0	0.96	0.96	0.00	0.0000
				$\Sigma = 0.0002$

حيث X_i : تركيز الرصاص (mg/l) ، Y_i : قيمة الامتصاصية حسب جهاز UV-vis
 \bar{Y}_i : قيمة الامتصاصية المحسوبة من معادلة المنحني العياري

$$S_b = 0.0070 \Rightarrow 3S_b = 0.021$$

$$X = 0 \Rightarrow Y = Y_b = 0$$

$$\Rightarrow Y = 0.021 = 0.1599X$$

$$\Rightarrow X = 0.13 \text{ mg/l}$$

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

بالتداول (7) .

الجدول رقم (7) : الخصائص الطيفية للمعدن Pb- HVMAB

لا يوجد	نوع المحلول الوافي
20	الزمن اللازم لتشكيل المعدن ، دقيقة
80	درجة الحرارة ، C°
يوم واحد	زمن استقرار المعدن
أصفر فاتح	لون الكاشف
أصفر مائل للأخضر ، 426	لون المعدن و λ_{max} ، nm
Pb : HVMAB 1:4	نسبة الارتباط
معطيات المجال التحليلي الخطي	
$0.2413 \times 10^{-5} - 2.8957 \times 10^{-5}$	المجال التحليلي الخطي ، M

1-6mg/l	المجال التحليلي الخطي , mg/l
$0.4826 \times 10^{-5} - 2.8957 \times 10^{-5}$	المجال الأمثل , M
0.1599	الميل
0.0	نقطة التقاطع
0.999	معامل الارتباط
المعطيات التحليلية	
1.76×10^4	معامل الامتصاص الجزيئي ϵ , l. mol ⁻¹ . cm ⁻¹
1.9×10^3	ثابت تشكل المعقد β_k ,
0.023	حساسية ساندل $\mu\text{g.cm}^2$
0.13	حد الكشف mg/l

الاستنتاجات والتوصيات:

- اقترحت طريقة طيفية مباشرة لتعيين الرصاص باستخدام معقده مع الملح الصوديومي لهيدروكسي -3- [[(2- هيدروكسي فينيل) ميتلن] أمينو] بنزن حمض السلفون II.]]
نقترح استخدام الكاشف المذكور لتعيين بعض العناصر المعدنية الأخرى ودراسة آلية المعقدات المتشكلة وفق الطرق الطيفية المعروفة.

المراجع :

- [1]- SCHUMANN, K. *The Toxicological Estimation of The Heavy Metal Content (Cd, Hg, Pb) In Food For Infants And Small Children.* Z Ernährungswiss ,Vol. 29, N^o.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. Vol. 138, N^o. 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, Vol. 55, N^o. 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.* Vol. 312, N^o. 6, 1996, 1569-1575.
- [5]- KUMAR K.S.; KRISHNAIAH L.; BABU SH.; SUVARDHAN K.; SWAROOP LB.; CHIRANJEEVI P. *Spectrophotometric determination with a chromogenic reagent of lead in vegetables.* Chem Biodivers. Vol. 2, N^o. 3, 2005, 386-91.
- [6]- MAI K.; KENICHI T.A. ; 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 , Vol. 68, N^o. 2, 2005, 287-291.

- [7]- ANA L. D. ; BOAVENTURA F. *Automatic flow procedure based on multicommutation exploiting liquid–liquid extraction for spectrophotometric lead determination in plant material.* Talanta , Vol. 65, N^o. 4, 2005, 846-852.
- [8]- MICHIO Z.; KAZUYOSHI M.; TAKASHI Y. *Clean analytical methodology for the determination of lead with Arsenazo III by cyclic flow-injection analysis.* Talanta, Vol. 68, N^o. 2, 2005, 281-286.
- [9]- 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.Vol. 64, N^o. 1, 2007, 3-8.
- [10]- KHAN H.; AHMED MJ.; BHANGER MI. *A rapid spectrophotometric method for the determination of trace level lead using 1,5-diphenylthiocarbazone in aqueous micellar solutions.* Anal Sci.,Vol. 23, N^o. 2, 2007, 193-9.
- [11]- KUNIO K.; SHUKURO I.; Takao Y. *Stopped-flow spectrophotometric determination of nM level of Pb(II) using 5,10,15,20-terakis(1-methylpyridinium-4-yl)porphine.* Microchimica Acta Vol. 157, N^o. 1-2 , 2007, 87-91.
- [12]- N. RAJESHA; S. MANIKANDANB. *Spectrophotometric determination of lead after preconcentration of its diphenylthiocarbazone complex on an Amberlite XAD-1180 column.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy .Vol 70, N^o 4, 2008, 754-757.
- [13]- 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.
- [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]- TALMACHEV, V. N. *Troudi Inst- Ta Khimii, Kh . G . U .,* V. 12 , 1954 , 83.
- [17]- SCHWARZENBACH, G.; HALLER, G. *Chem. Acta.,* V. 34 , 1951 , 1876 .
- [18]- BABCO, A.K. *Physico – Chemical Analysis Of Complexed Compounds in Solution ,* Kiev , Press AN, UKRSSR (RUSS) 1955, 1122.