

## Determination Of Copper Ions (II) Using The Reagent 4-[(4-Amino-3-Hydroxyphenyl) Diazenyl]-3-Hydroxynaphthalene-1-Sulfonic Acid By Spectrophotometric Method

Ammar Kheder Ismaiel\*  
Dr. Mohammad Maarouf \*\*

(Received 24 / 6 / 2025. Accepted 22 / 10 / 2025)

### □ ABSTRACT □

Copper (II) was determined using the reagent 4-[(4-amino-3-hydroxyphenyl)diazenyl]-3-hydroxynaphthalene-1-sulfonic acid in its aqueous solutions by the spectrophotometric colorimetric method, by formation of a greenish-yellow colored complex in the presence of a Britton buffer at pH 8. The experimental study showed that the maximum absorption wavelength of the formed complex is 440 nm, and the reaction ratio between the reagent and copper (II) was (2:1), while the maximum value of the molar absorptivity coefficient and the complex formation constant were  $\epsilon = 1.07 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  and  $\beta = 8.91 \times 10^3$  respectively. All factors affecting the copper-reagent complex formation process were studied, where linearity was occurred within the concentration range (0.2-6) mg/L, with a detection limit of 0.04 mg/L and a Sandell sensitivity of 0.01  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . The relative standard deviation values ranged within (0.95-4.23)%, and the recovery ranged within (95-102.5)% when this method was applied to standard copper samples, indicating the validity and accuracy of the method and the possibility of using the reagent to determine copper (II).

**Keywords:** 4-[(4-amino-3-hydroxyphenyl)diazenyl]-3-hydroxynaphthalene-1-sulfonic acid, Direct spectrophotometric method, Spectrophotometric determination of copper (II).



**Copyright** :Latakia University Journal (Formerly Tishreen) -Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

---

\* PhD Student, Department of Chemistry, Faculty of Science, Latakia University, (Formerly Tishreen) Latakia, Syria.

\*\* Professor, Faculty of Pharmacy, Al-Sham Privte University, Latakia, Syria.

## تحديد أيونات النحاس الثنائي باستخدام الكاشف 4-[4-أمينو-3-هيدروكسي فينيل)-3-هيدروكسي نفتالين-1- حمض السلفون بالطريقة الطيفية اللونية

عمر خضر اسماعيل \*

د. محمد معروف \*\*

(تاریخ الإیادع 24 / 6 / 2025. قبل للنشر في 22 / 10 / 2025)

### □ ملخص □

تم تحديد النحاس (II) باستخدام الكاشف 4-[4-أمينو-3-هيدروكسي فينيل)-3-هيدروكسي نفتالين-1- حمض السلفون في محلاليه المائية بالطريقة الطيفية الضوئية اللونية، من خلال تشكيل معقد ملون بلون أصفر مخضر بوجود منظم البريتون  $\text{pH}=8$ . بيّنت الدراسة التجريبية أن طول موجة الامتصاص الأعظمي للمعقد المتشكل هو 440 nm، وكانت نسبة التفاعل بين الكاشف والنحاس (II) هي (1:2)، في حين كانت أكبر قيمة لمعامل الامتصاص المولاري وثابت تشكيل المعقد هي  $\epsilon = 1.07 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  و  $\beta = 8.91 \times 10^3$  على التوالي. درست كافة العوامل المؤثرة في عملية تشكيل المعقد نحاس - كاشف، حيث كانت الخطية محققة ضمن مجال التراكيز (0.2-6 mg/l) وبعد كشف قدره 0.04 mg/l وحساسية ساندل  $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ، وتراوحت قيم الانحراف المعياري النسبي المئوي ضمن المجال % (0.95-4.23) والاسترجاعية ضمن المجال % (95-102.5) عند تطبيق هذه الطريقة على عينات عيارية للنحاس، مما يدل على صحة ودقة الطريقة وإمكانية استخدام الكاشف لتحديد النحاس (I)

**الكلمات المفتاحية:** 4-[4-أمينو-3-هيدروكسي فينيل)-3-هيدروكسي نفتالين-1- حمض السلفون، طريقة طيفية مباشرة، تحديد النحاس (II) بالطريقة الطيفية اللونية.



حقوق النشر : مجلة جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب

CC BY-NC-SA 04 الترخيص

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

\*\* أستاذ - كلية الصيدلة - جامعة الشام الخاصة - اللاذقية - سورية.

**مقدمة:**

يُعد النحاس من أكثر المعادن المستخدمة في الصناعة حيث يستخدم في صناعة المعدات الكهربائية والإلكترونية، وقطع الغيار للأنظمة الهيدروليكية ومواد السباكة مثل أنابيب المياه المنزلية [1]، وهو من العناصر النشطة حيوياً، إذ أن لمركباته تأثيراً قوياً على أنشطة الكائنات الحية، مثل عملية الاستقلاب ووظائف الأعصاب ونمو العظام، لكن زيادة سوياته في جسم الإنسان تؤدي إلى العديد من المخاطر الصحية مثل: أمراض القلب وفقر الدم وتخرُّب الكبد، وبالتالي أُنجزت العديد من الأبحاث لتحديد النحاس في العينات المختلفة [2].

حدَّد النحاس (II) باستخدام الكاشف 7-برومو-2-نتروزو-1-أوكزانفتالين-3،6-ثنائي حمض السلفون في المحاليل المائية؛ إذ تشكَّل معلق ملون عند طول موجة امتصاص أعظمي  $\lambda_{max} = 600 \text{ nm}$  و  $pH = 4$ ، وكانت الية محققة ضمن مجال التراكيز  $0.5-15 \mu\text{g}/25\text{ml}$  (0.5-15) وبمعامل امتصاص مولي قدره  $\epsilon = 5.8824 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  وبلغت قيمة كل من حد الكشف وحساسية ساندل  $0.141 \mu\text{g}/25\text{ml}$  و  $0.0092 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  على التوالي [3]. اصطُنِعَ المركب 5-[2-كريامو ثيول هيدرازينيلدين] ميثيل-4-هيدروكسي فينيل { ديازينيل}-2-هيدروكسي حمض البنزوئيك ككاشف جديد لتحديد النحاس (II) بطريقة طيفية مباشرة، بلغ طول موجة الامتصاص الأعظمي للمعلق المتشكل  $\lambda_{max} = 401 \text{ nm}$  عند  $pH = 6$ ، وكان قانون بير-لامبرت محققاً ضمن مجال التراكيز  $0.158 \mu\text{g}/\text{ml}$  (-3.177) وبمعامل امتصاص مولي  $\epsilon = 2.72 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  وحد كشف  $0.027 \mu\text{g}/\text{ml}$ ، وكان المعلق المحضر مستقراً جداً، إذ بلغت قيمة ثابت الاسنفرار  $4.6314 \times 10^8$  [4]. طُبِّقت طريقة طيفية استخلاصية لتحديد النحاس (II) باستخدام الكاشف 2-كلورو بنزالهيد ثيوكاربوبهيدرازون، من خلال تشكيل معلق ملون يستخلص من المحلول عند  $pH = 7.4$  بواسطة 1-البوتانيول ليعطي قيمة امتصاص أعظمي عند  $\lambda_{max} = 470 \text{ nm}$  و كانت الخطية محققة ضمن مجال التراكيز  $2.5-17.5 \text{ ppm}$  (2.5-17.5) وبمعامل امتصاص مولي  $\epsilon = 0.3429 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  وحساسية ساندل  $0.01851 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ، بُقت هذه الطريقة بنجاح على عينات مختلفة مثل (السبائك، المستحضرات الصيدلانية، الخضار الورقية، المياه، الأسمدة) [5]. تم تحديد النحاس (II) من خلال تشكيل معلق ثابت له مع الكاشف  $\text{N}'-\text{O}-\text{N}-\text{O}'-\text{فينيلين}-\text{بيس}$  (3-ميتوکسي سالیسیلیدین ايمين) عند طول موجة امتصاص أعظمي  $\lambda_{max} = 420 \text{ nm}$  و  $pH = 4.5$ ، وكانت الخطية محققة ضمن مجال التراكيز تراوح بين  $3.18-318 \mu\text{g}/\text{l}$  (3.18-318) وبحد كشف قدره  $\epsilon = 6.538 \times 10^3 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ومعامل امتصاص مولي قدره  $\epsilon = 7.15 \times 10^6 \text{ mol.l}^{-1}$ ، واستُخدمت هذه الطريقة بنجاح في تحديد النحاس (II) في عينات المياه والمستحضرات الصيدلانية [6]. اصطُنِعَ الكاشف 2-(4-بيفينيل) إيميدازول [2,1] بيريميدين -3- هيدرازون لتحديد النحاس الثنائي من خلال تشكيل معلق ملون عند طول موجة امتصاص أعظمي  $\lambda_{max} = 430 \text{ nm}$  وبمعامل امتصاص مولاري قدره  $\epsilon = 0.175 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ، وترأوحت الخطية ضمن مجال التراكيز  $0.05-500 \text{ mg/l}$  (0.05-500)، طُبِّقت هذه الطريقة على عينات المياه والسبائك [7]. طُبِّقت طريقة طيفية حساسة وسريعة وسيطة لتحديد النحاس الثنائي في عينات التربة باستخدام الكاشف 3-هيدروكسي -m-3-O- توليل-1- كاربوكسي فينيل تريازين، من خلال تشكيل معلق ملون يمتلك قيمة امتصاص أعظمي  $\lambda_{max} = 405 \text{ nm}$ ، وبمعامل امتصاص مولاري قدره  $\epsilon = 2.8 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ، وكان الخطية محققة ضمن مجال تراكيز تراوح بين  $1.27-7.63 \text{ mg/l}$  (1.27-7.63) [8]. استُخدم الكاشف 4-هيدروكسي-3-[2-هيدروكسي فينيل) ميثيل] أمينو] بنزن حمض السلفون (HVMAB) في تحديد النحاس الثنائي من خلال تشكيل

معقد بلون أصفر مخضر يمتلك قمة امتصاص أعظمي  $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$  ،  $\text{pH} = 2$  ،  $\epsilon = 1.25 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  و بمعامل امتصاص مولاري قدره  $(0.02-8) \text{ mg/l}$  وبحد كشف قدره  $[9] 0.006 \text{ mg/l}$ .

### أهمية البحث وأهدافه:

تتجلى أهمية البحث في تطوير طريقة تحليلية لتحديد النحاس الثنائي بطريقة طيفية بسيطة وسريعة غير مكلفة، تمتاز بدقة وصحة عاليتين وسهولة التطبيق في المحاليل المائية لعينات بيئية وغذائية ودوائية، وتتلخص أهداف البحث في : استخدام الكاشف لتحديد النحاس في المحاليل المائية بالطريقة الطيفية اللونية من خلال تشكيل معقد معه، وتحديد حد الكشف دراسة الخصائص الطيفية للمعقد المتشكل، ثم مقارنته مع كواشف عضوية أخرى.

### طائق البحث ومواده:

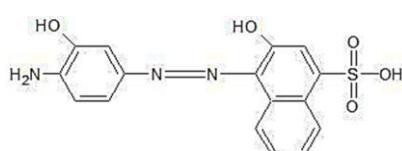
اعتمد اسلوب البحث العلمي التطبيقي القائم على دراسة آلية تشكل المعقدات وتحديد الشروط المثلثى لتشكلها سواء في الوسط المائي أو في الطور العضوي، بالإضافة إلى إمكانية الاستفادة من المسح المرجعي الذي أجري في هذا المجال والتواصل مع ما يستجد في هذا الموضوع من خلال شبكة الانترنت وبعض الدوريات المتخصصة المتاحة.

### الأدوات والأجهزة المستخدمة:

- 1- جهاز مطيافية الأشعة المرئية فوق البنفسجية من إنتاج شركة PG INSTRUMENTS T60 نموذج .
- 2- مقاييس pH/mv من إنتاج شركة Sartorius مزود بمسرى زجاجي جمعي .
- 3- ميزان تحليلى بدقة 0.0001 من نوع Sartorius .
- 4- أدوات زجاجية مختلفة من بياسر دوارق حجمية بحجوم مختلفة.

### المواد الكيميائية المستخدمة:

استخدمت مجموعة من المواد الكيميائية النقاية لإنجاز هذا البحث وهي :



- 1- [4-(4-أمينو-3-هيدروكسي فينيل) ديازينيل]-3-هيدروكسي نفتالين-1-حمض السلفون محضر مسبقاً .
- 2- أسيتون من صنف Analar إنتاج شركة BDH البريطانية 99.5% .
- 3- ساليسيل الدهيد إنتاج شركة QualiKems نقاوة 99% .
- 4- ميثanol، إيثanol، أسيت الدهيد بنقاوة 99% إنتاج شركة BDH .
- 5- حمض كلور الماء بنقاوة 37% إنتاج شركة MERCK .
- 6- حمض الفوسفور بنقاوة 85% إنتاج شركة RIEDEL .
- 7- حمض الخل بنقاوة 99.5% إنتاج شركة SCP .
- 8- حمض البور بنقاوة 99.5% إنتاج شركة TITAN BIOTECH .
- 9- حمض الكبريت بنقاوة 98% إنتاج شركة Alpha Chemika .
- 10- كلوريد النحاس الثنائي إنتاج شركة SIGMA – ALDRICH بنقاوة 97% .
- 11- منظم البريتون: يتكون من مزيج حمضي (حمض البور، حمض الخل، حمض الفوسفور) و هيدروكسيد الصوديوم.

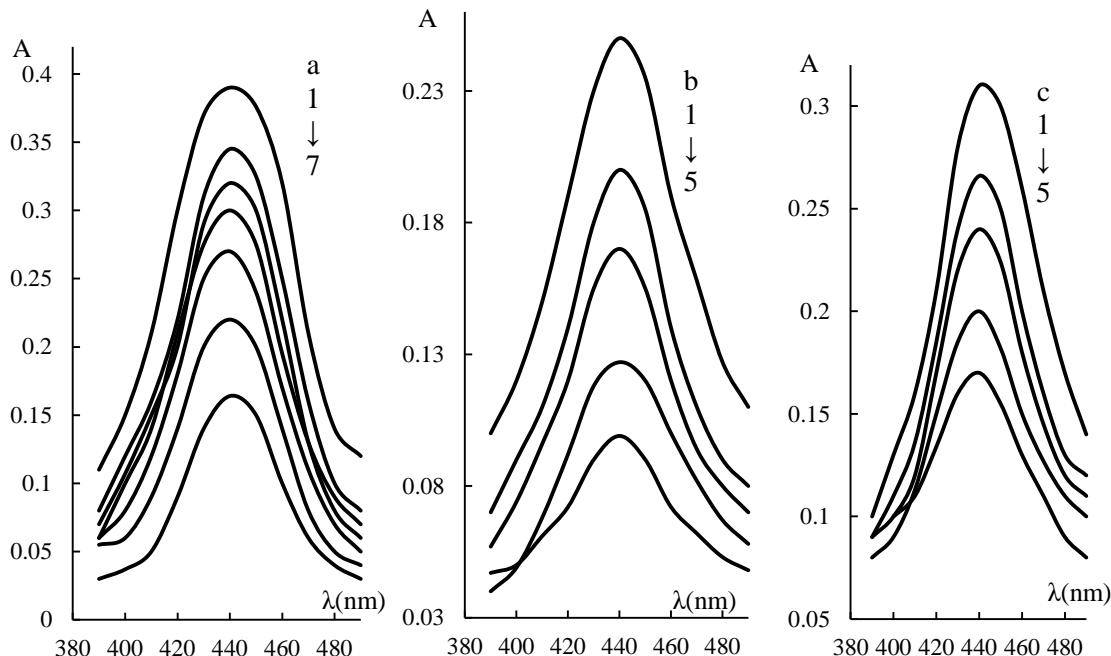
## النتائج والمناقشة:

### 1- دراسة تشكل معقد بين شاردة النحاس (II) والكاشف:

#### Study the formation of a complex between Cu (II) and reagent

تم إضافة 1ml من النحاس (II) بتركيز  $1.57 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  و 1ml من الكاشف بتركيز  $1.57 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  و 2ml من المحاليل المنظمة كلاً على حدٍ في دوارق حجمية سعة 25ml، لُحظ بداية تلون المحاليل المحتوية على النحاس (II) بلون أخضر مصفر ضمن مجال من درجات pH تراوحت بين 4-12 بوجود منظم البريتون، في حين تلونت المحاليل الشاهدة بلون بنفسجي باهت، وتبيّن عند اجراء المسح الطيفي في المجال المرئي فوق البنفسجي وجود قمة امتصاص اعظمية عند 440 nm. مما يدل على تشكيل المعقد بين النحاس (II) والكاشف المقترن.

استبدل مرة منظم البريتون الشكل (1-a) بمنظم الخلات (1-b)، ثم بمنظم الفوسفات (10) الشكل (1-c)، فلُحظ تشكيل المعقد أيضاً ضمن كامل مجال الـ pH بالنسبة لكلا المحلولين المنظمين.



شكل (1): a - المسح الطيفي للمعقد بوجود منظم البريتون عند درجات pH مختلفة وفق الترتيب الآتي:

(pH): 1(8), 2(7), 3(9), 5(10), 6(5), 7(4).

b - المسح الطيفي للمعقد بوجود منظم الخلات عند درجات pH مختلفة وفق الترتيب الآتي:

(pH): 1(7), 2(6), 3(8), 4(9), 5(5).

c - المسح الطيفي للمعقد بوجود منظم الفوسفات عند درجات pH مختلفة وفق الترتيب الآتي:

(pH): 1(9), 2(8), 3(7), 4(10), 5(6).

$$[L] = 6.30 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}, [\text{Cu}^{2+}] = 6.30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}, \lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}.$$

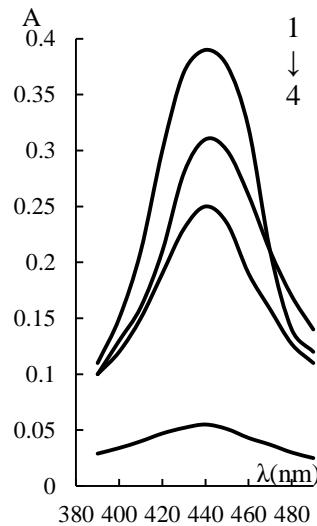
### 2- اختيار الجملة المنظمة المثلث لتشكيل المعقد:

#### Selection the optimal buffer solution for complex formation

اعتمدت هذه الدراسة على تشكيل المعقد عند درجات pH المثلث لكل منظم، أي pH=8 لمنظم البريتون و pH=7 لمنظم الخلات و pH=9 لمنظم الفوسفات، (ثركت إحدى الدوارق من دون إضافة منظم لمقارنة امتصاصية

المعقد مع مثيلاتها بوجود المنظمات الثلاثة؛ إذ استُخدمت دوارق حجمية سعة 25ml ووضع في كل منها 1ml من النحاس (II) المحضر بتراكيز  $1.57 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  و 1ml من الكاشف المحضر بتراكيز  $1.57 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  و 2ml من المحاليل المنظمة كلاً منها وفقاً لدرجة  $\text{pH}$  المثلثي، تُركت الدوارق لمدة نصف ساعة ثم أُكمل الحجم بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدريج.

لُحظ عند اجراء المسح الطيفي الشكل (2)، بأن المعقد قد تشكل في كل من الحالات السابقة، ولدى مراقبة امتصاصية المعقد المتشكل مع مرور الزمن تبين أن امتصاصية المعقد ثابتة لمدة لا تقل عن 24 ساعة بوجود المنظمات الثلاثة، وتبلغ أعلى قيمة لها بوجود منظم البريتون، لذا اعتمد إضافة منظم البريتون في الدراسات اللاحقة.



شكل (2): المسح الطيفي للمعقد بوجود ثلاثة محاليل منظمة عند درجات  $\text{pH}$  المثلثي وفق الترتيب الآتي:

(المنظم): 1 (بريتون)، 2 (فوسفات)، 3 (خلات)، 4 (بدون منظم).

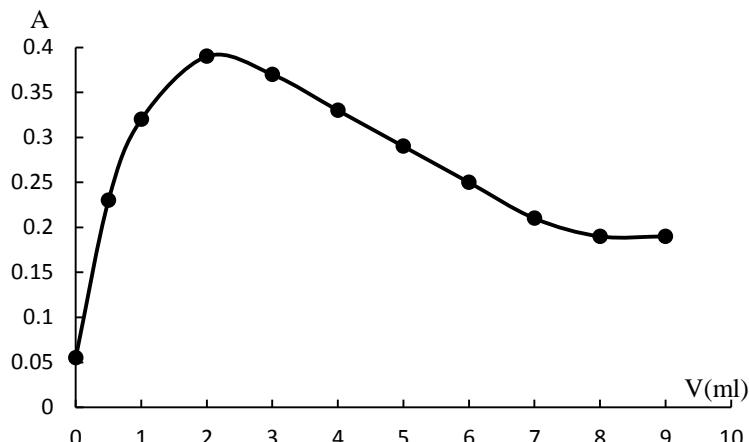
$$[\text{L}] = 6.30 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}, [\text{Cu}^{2+}] = 6.30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}, \lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}.$$

### 3- اختيار حجم محلول منظم البريتون الأمثل لتشكيل المعقد:

#### Selection of the optimal Britton buffer solution volume for complex formation

تمت هذه الدراسة باستخدام دوارق حجمية سعة 25ml؛ إذ وضع في كل منها 1ml من النحاس (II) المحضر بتراكيز قدره  $1.57 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  و 1ml من الكاشف المحضر بتراكيز  $1.57 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  وحجوم مختلفة من محلول البريتون المنظم عند  $\text{pH} = 8$  بحيث تراوحت نسبة في دورق التفاعل ما بين % (32-2) ، تُركت الدوارق لمدة نصف ساعة بالتوازي مع محاليل الشاهد، ثم أُكمل الحجم بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدريج.

بيّنت الدراسة التجريبية بأن امتصاصية المعقد تزداد لتبلغ قيمتها العظمى عند نسبة منظم البريتون 8% من حجم دورق التفاعل لتناقص بعد ذلك تدريجياً مع زيادة نسبة منظم البريتون، لذلك اعتمد على ضافة منظم البريتون بنسبة 8% في الدراسات اللاحقة. يوضح الشكل (3) تغيير امتصاصية المعقد عند حجوم متزايدة من منظم البريتون.



شكل(3): العلاقة البيانية بين امتصاصية المعقد وحجم منظم البريتون.

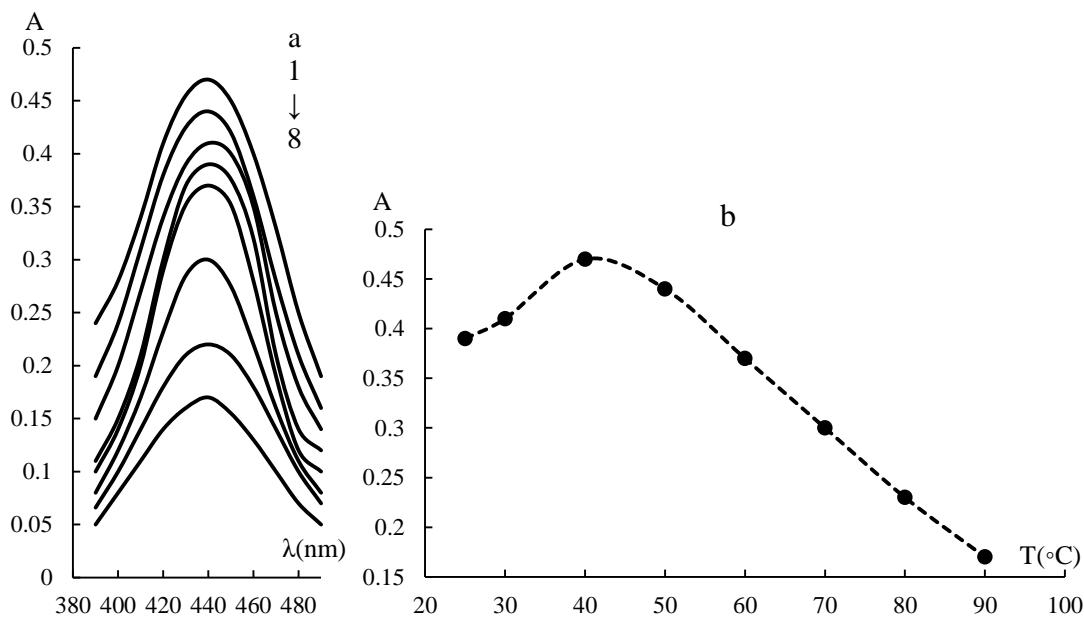
$$[L] = 6 \cdot 30 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}, [Cu^{2+}] = 6 \cdot 30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}, pH = 8, \lambda_{\max} = 440 \text{ nm.}$$

#### 4- تأثير درجة الحرارة في امتصاصية المعقد المتشكل:

##### Effect of temperature on the absorbance of the formation complex

درس تأثير تغير درجة الحرارة في امتصاصية المعقد المدروس ضمن المجال  $^{\circ}\text{C}$  (30-90) باستخدام دوارق حجمية سعة 25ml؛ إذ وضع في كل منها 1ml من النحاس (II) المحضر بتركيز قدره  $1.57 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  و 1ml من الكاشف تركيزه  $1.57 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  و 2ml من منظم البريتون  $\text{pH}=8$ ، ثم تركت المحاليل في درجات الحرارة المدروسة لمدة ربع ساعة، ثم بُردت في جو المختبر لتتمدد بعد ذلك بالماء ثانوي التقطير حتى إشارة التدريج (تركى عينة من المحاليل في جو المختبر كشاهد).

لُوحظ عند إجراء المسح الطيفي الشكل (4-a) وتسجيل قيم الامتصاصية عند 440 nm الشكل (4-b) بأن امتصاصية المعقد تزداد بازدياد درجة الحرارة لتصل لقيمتها العظمى عند درجة الحرارة  $40^{\circ}\text{C}$  لتعود وتتناقص الامتصاصية بعد ذلك نتيجة لفك المعقد، لذلك اعتمدت درجة الحرارة  $40^{\circ}\text{C}$  كدرجة حرارة مناسبة لتشكل المعقد بين النحاس (II) والكاشف في الدراسات اللاحقة.



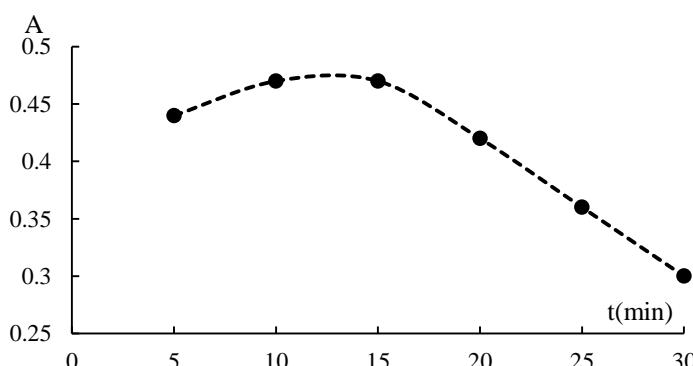
شكل (4): a- المسح الطيفي للمعقد عند درجات حرارة مختلفة °C (25-90).

1(40), 2(50), 3(30), 4(25), 5(60), 6(70), 7(80), 8(90).

b- العلاقة بين امتصاصية المعقد عند درجات حرارة مختلفة.

$$[L] = 6 \cdot 30 \times 10^{-4} \text{M}, [Cu^{2+}] = 6 \cdot 30 \times 10^{-5} \text{mol.l}^{-1}, pH = 8, V_{\text{Britton}} = 2 \text{ml}, \lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}.$$

درس تأثير زمن التسخين في امتصاصية المعقد المتشكل؛ إذ تم تسخين محليل المعقد المدروس لفترات زمنية مختلفة في درجة الحرارة المثلثى (40°C)، وعند اجراء المسح الطيفي ودراسة العلاقة بين الامتصاصية والزمن تبيّن أن امتصاصية المعقد المتشكل تبل أعلى قيمة لها عند زمن تسخين ما بين 10-15 min لتنخفض بعد ذلك مع ازدياد زمن التسخين (شکل 5)، لذلك اعتمد زمن التسخين 10 min في الدراسات اللاحقة.



شكل (5): العلاقة بين امتصاصية المعقد وزمن التسخين.

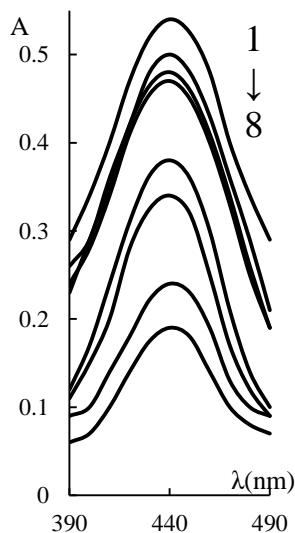
$$[L] = 6 \cdot 30 \times 10^{-4} \text{mol.l}^{-1}, [Cu^{2+}] = 6 \cdot 30 \times 10^{-5} \text{mol.l}^{-1}, pH = 8, V_{\text{Britton}} = 2 \text{ml}, T = 40^{\circ}\text{C}, \lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}.$$

##### 5- تأثير بعض المذيبات العضوية القابلة للامتزاج بالماء في امتصاصية المعقد:

##### Effect of some organic solvent mixable with water on complex absorbance

درس تأثير سبعة مذيبات عضوية قابلة للامتزاج بالماء في امتصاصية المعقد المدروس عند وجودها بسبع نسب مئوية تراوحت بين 2-40%， إذ أضيف 1ml من النحاس (II) المحضر بتركيز قدره  $1.57 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  في دوارق

حجمية سعة 25ml و 1ml من الكاشف بتركيز  $1.57 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  و 2ml من منظم البريتون 8 pH= ثم أضيفت سبعة حجوم متزايدة من كل مذيب على حدة وفق تجارب عدة مستقلة، ثُركت المحاليل لمدة نصف ساعة في جو المختبر ثم تم تسخين المحاليل لمدة 10 دقائق في درجة الحرارة (40°C)، ثم ثُركت لتبرد وأكمل الحجم بالماء ثلثي التقطير حتى إشارة التدريج. تبيّن بعد إجراء المسح الطيفي الشكل (6) وتسجيل قيم الامتصاصيات عند  $\lambda_{\max}$ = 440nm الجدول (1)، أن المعقد يتشكل على الرغم من اختلاف طبيعة المذيب المستخدم ونسبة، وأن امتصاصية المعقد تتغير بتغيير المذيب ونسبة مع بقائهما ثابتة تقريباً عندما كانت نسبة تترواح بين 4-24% في دورق التفاعل، لتبلغ أعلى قيمة لها عند استخدام الأسيتونتريل بنسبة 8% وهي النسبة التي اعتمدت في الدراسات اللاحقة.



شكل(6): المسح الطيفي للمعقد بوجود مذيبات مختلفة بنسبة مئوية قدرها 4%.

pH= 8,  $V_{\text{Britton}}=2\text{ml}$ ,  $T=40^{\circ}\text{C}$ ,  $t=10\text{min}$ ,  $\lambda_{\max}= 440 \text{ nm}$ ,  $[L]= 6.30 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]= 6.30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

المذيب: 1 (أسيتونتريل)، 2 (أسيتون)، 3 (إيثيلن غليكول)، 4 (بدون مذيب)، 5 (بروبان ديوال.2)، 6 (أسيت الدهيد)، 7 (إيثانول)، 8 (ميثانول).

جدول(1): تغير امتصاصية المعقد مع تغير طبيعة المذيب العضوي المضاف ونسبة المئوية.

pH= 8,  $V_{\text{Britton}}=2\text{ml}$ ,  $T=40^{\circ}\text{C}$ ,  $t=10\text{min}$ ,  $\lambda_{\max}= 440 \text{ nm}$ ,  $[L]= 6. 30 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]=6. 30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

A بروبان ديوال 2,1	A إيثيل غليكول	A أست الدهيد	A إيثانول	A ميثانول	A أسيتونتريل	A أسيتون	نوع المذيب نسبة المئوية
0.35	0.46	0.32	0.19	0.17	0.5	0.49	2
0.37	0.48	0.32	0.22	0.19	0.53	0.5	4
<b>0.38</b>	<b>0.48</b>	<b>0.34</b>	<b>0.24</b>	<b>0.19</b>	<b>0.54</b>	<b>0.5</b>	8
0.36	0.46	0.33	0.22	0.18	0.54	0.51	16
0.35	0.44	0.31	0.19	0.18	0.52	0.48	24
0.33	0.42	0.27	0.17	0.15	0.51	0.47	32
0.31	0.4	0.24	0.16	0.13	0.49	0.46	40

امتصاصية المعقد في وسط مائي:  $A= 0.47$

**6- تسلسل الإضافات لتشكيل المعقد:****The additions sequence for the formation of the complex**

درس تأثير تغيير تسلسل الإضافات المتبع بطرائق مختلفة عند دراسة الشروط السابقة لتشكيل المعقد، كما هو موضح في الجدول الآتي:

جدول(2): تغير امتصاصية المعقد بتغيير تسلسل الإضافات.

الامتصاصية (A)	تسلسل الإضافات
0.5	نحاس (II)، الكاشف، بريتون.
0.53	نحاس (II)، بريتون، الكاشف.
0.51	الكاشف، نحاس (II)، بريتون.
0.53	الكاشف، بريتون، نحاس (II).
0.51	بريتون، نحاس (II)، الكاشف.
0.52	بريتون، الكاشف، نحاس (II).

تبين بعد إجراء المسح الطيفي وقياس الامتصاصيات عند  $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$  أن المعقد المدروس يتشكل مهما اختلفت طريقة الإضافات وبامتصاصيات متقاربة وكان أفضلها عند اتباع التسلسل الآتي: نحاس (II) ، منظم البريتون ، الكاشف، يترك محلول لمدة نصف ساعة، ثم يضاف الأسيتونترينيل بنسبة 8% تسخين لمدة 10 دقائق في درجة الحرارة (40 °C) ثم تُبرد المحاليل في جو المختبر، ليُكمل الحجم بالماء ثانوي التقطر حتى إشارة التربيع.

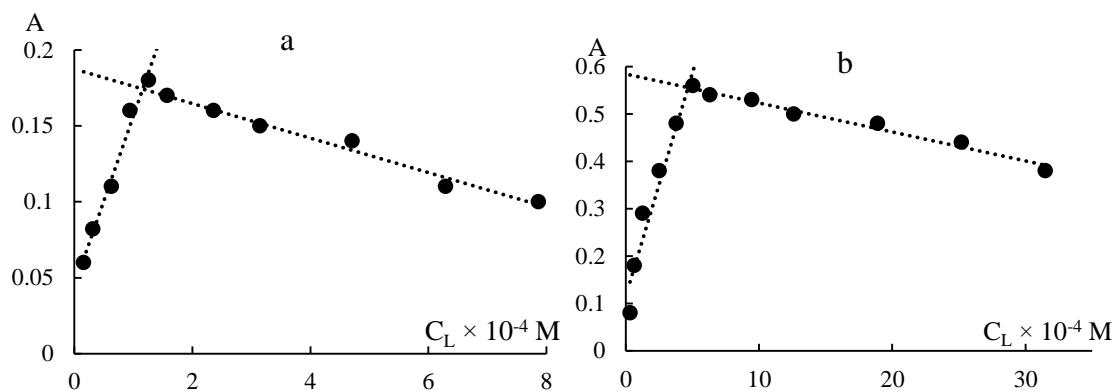
**7- تأثير زيادة تركيز الكاشف في امتصاصية المعقد المدروس:****Effect of increasing the reagent concentration on the absorbance of the studied complex**

درس تأثير زيادة تركيز الكاشف في امتصاصية المعقد المدروس من أجل تركيزين مختلفين للنحاس (II) الأول قدره  $1.57 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  والثاني قدره  $6.30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  وتركيز مختلف من الكاشف تراوحت بين  $0.32-31.48 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  (للتركيز الثاني 0.16-7.87  $\times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ) من أجل التركيز الأول للنحاس (II) و  $25 \text{ ml}$  مع مراعاة إضافة 2ml من منظم البريتون (pH=8) والتسخين (40°C) كلًا على حدة، في دوران حجمية سعة 2ml من منظم البريتون (pH=8) والتسخين (40°C) و 2ml من الأسيتونترينيل (10 min) و 2ml من المحاليل في جو المختبر لمدة نصف ساعة ليُكمل الحجم بالماء ثانوي التقطر حتى إشارة السعة. لُحظ بعد قياس امتصاصية المحاليل المحضرة عند  $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$  بأنها تتزايد مع تركيز الكاشف لتبلغ قيمتها العظمى عند تركيز الكاشف قدره  $1.26 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  للتركيز الأول و  $5.04 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  للتركيز الثاني، وبعدها تبقى ثابتة تقريبًا مع استمرار زيادة تركيز الكاشف الجدول (3)، لُحظ أيضًا أن امتصاصية المعقد تبقى ثابتة مع مرور الزمن مدة لا تقل عن 10 ساعات عند وجود الكاشف بأضعاف مضاعفة من تركيز النحاس، كما يوضح الشكل (7) العلاقة بين تغيير امتصاصية المعقد المدروس وتركيز الكاشف المضاف.

جدول(3): تغير امتصاصية المعقد بتغير تركيز الكاشف

$pH = 8$ ,  $V_{\text{Britton}} = 2\text{ml}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $t = 10\text{min}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ ,  $V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 2\text{ml}$

$C_L \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$	امتصاصية المعقد $[\text{Cu}^{2+}] = 6.295 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$	$C_L \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$	امتصاصية المعقد $[\text{Cu}^{2+}] = 1.574 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$
	$[\text{Cu}^{2+}] = 6.295 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$		$[\text{Cu}^{2+}] = 1.574 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$
0.32	0.08		
0.63	0.18	0.16	0.06
1.26	0.29	0.32	0.08
2.52	0.38	0.63	0.11
3.78	0.48	0.94	0.16
<b>5.04</b>	<b>0.56</b>	<b>1.26</b>	<b>0.18</b>
6.30	0.54	1.57	0.17
9.44	0.53	2.36	0.16
12.59	0.5	3.15	0.15
18.88	0.48	4.72	0.14
25.18	0.44	6.30	0.11
31.47	0.38	7.87	0.1



شكل(7)- a - تغير امتصاصية المعقد مع تغير تركيز الكاشف عند

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.574 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 6.295 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ ,  $pH = 8$ ,  $V_{\text{Britton}} = 2\text{ml}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $t = 10\text{min}$ ,  $V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 2\text{ml}$ .

## 8- تحديد نسبة الارتباط للمعقد المتشكل:

### Determination of the Linked ratio for the formed complex

#### Continuous

#### 1.8- طريقة التغير المستمر (الإيزومولية) variation method

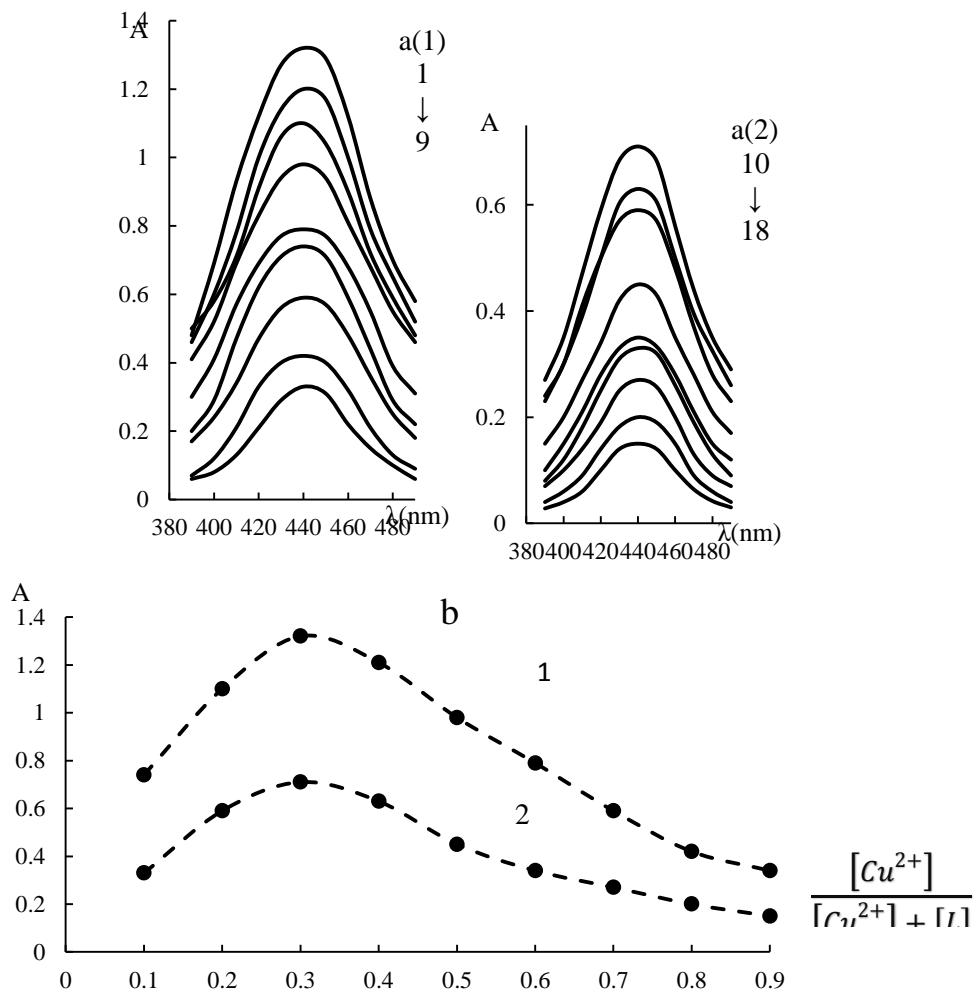
تعتمد هذه الطريقة على قياس الامتصاصية الجزيئية عند طول موجة الامتصاص الأعظمي لسلسة من محاليل المعقد المدروsov عند قيمة  $pH$  ثابتة بحيث يتغير فيها تركيز كل من الشاردة والمرتبطة على أن يبقى مجموع تركيزهما ثابت.

يرسم المنحني البياني لتغيرات الامتصاصية بدلالة الكسر الجزيئي للشاردة المدروسة وفق العلاقة الآتية:

$$A = f \frac{[M]}{[M] + [L]}$$

نحصل على نقطة انعطاف تقع عند الكسور الجزيئية الموافقة لنسب الارتباط [10].

يبين الشكل (a<sub>1,2</sub>-8) تغير طيف الامتصاص الجزيئي المرئي للمعقد المتشكل بدلالة الكسر المولي لأيون للنحاس (II) ، كما يبين الشكل (b<sub>1,2</sub>-8) العلاقتين اللتين تم الحصول عليهما بهذه الطريقة في حالتين مختلفتين، والذي يوضح وجود نقطة انكسار وحيدة في كلا المنحنين عند كسر مولي = 0.3 ، وهذا يعني أن نسبة الارتباط هي (1:2) والمعقد المتشكل هو من الشكل Cu(L)<sub>2</sub>، كما يبين الجدول (4) تركيز كل من الكاشف والنحاس (II) والكسر المولي والامتصاصيات المقابلة لسلسلة المحاليل المحضررة بطريقة التغير المستمر.



شكل(8): تحديد النسبة المولية للمعقد بطريقة التغير المستمر.

a<sub>1,2</sub>- المسح الطيفي للمعقد عند كسر مولي مختلفة للنحاس (II).

$$\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}] + [L]} \quad a_1: 0.3(1), 0.4(2), 0.2(3), 0.5(4), 0.6(5), 0.1(6), 0.7(7), 0.8(8), 0.9(9).$$

$$a_2: 0.3(10), 0.4(11), 0.2(12), 0.5(13), 0.6(14), 0.1(15), 0.7(16), 0.8(17), 0.9(18).$$

b<sub>1,2</sub>- تغير الامتصاصية الجزيئية للمعقد بدلالة الكسر المولي للنحاس (II)

pH=8, V<sub>Britton</sub>=2ml,  $\lambda_{\text{max}}=440 \text{ nm}$ , T=40°C, t=10min V<sub>CH3CN</sub> = 2ml

جدول(4): معطيات طريقة التغير المستمر لتحديد نسبة الارتباط في المعقد.

$\lambda_{\text{max}} = 440\text{nm}$  ,  $\text{pH} = 8$ ,  $V_{\text{Britton}} = 2\text{ml}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $t = 10\text{min}$ ,  $V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 2\text{ml}$

تركيز النحاس (II)		تركيز الكاشف L		$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] + [\text{L}]}$	A (abs)	
(1) $\text{C}_{\text{Cu}}^{2+} \times 10^{-5}$ mol.l^{-1}	(2) $\text{C}_{\text{Cu}}^{2+} \times 10^{-5}$ mol.l^{-1}	(1) $\text{C}_{\text{L}} \times 10^{-5}$ mol.l^{-1}	(2) $\text{C}_{\text{L}} \times 10^{-5}$ mol.l^{-1}		(1)	(2)
6.30	3.15	56.65	28.33	0.1	0.74	0.33
12.59	6.30	50.36	25.18	0.2	1.1	0.59
<b>18.88</b>	<b>9.44</b>	<b>44.06</b>	<b>22.03</b>	<b>0.3</b>	<b>1.32</b>	<b>0.71</b>
25.18	12.59	37.77	18.88	0.4	1.21	0.63
31.47	15.74	31.47	15.74	0.5	0.98	0.45
37.77	18.88	25.18	12.59	0.6	0.79	0.34
44.06	22.03	18.88	9.44	0.7	0.59	0.27
50.36	25.18	12.59	6.30	0.8	0.42	0.2
56.65	28.33	6.30	3.15	0.9	0.34	0.15

### Molar ratio method

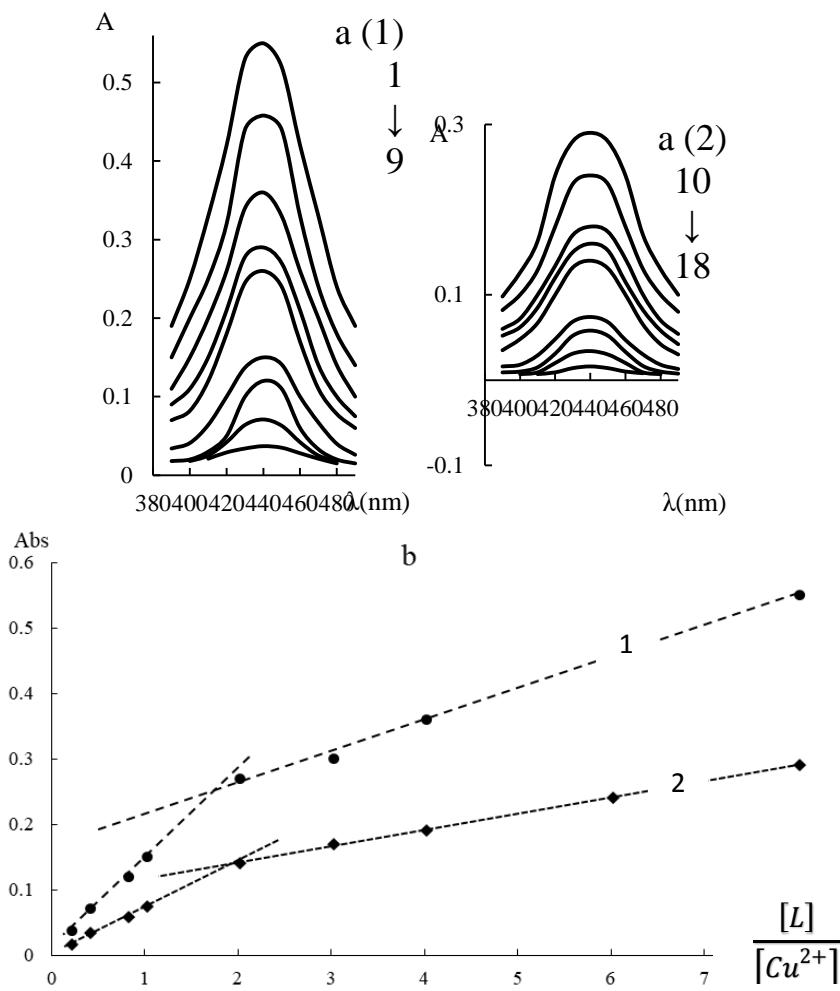
### 2.8 - طريقة النسب المولية:

تحضر وفقاً لطريقة Jop [12,11] والتي عدتها Vosburgh [13] سلسلة من محلائل المعقد المدروس يتغير فيها تركيز المرتبطة L بانتظام مع بقاء تركيز الأيون المعدني المدروس ثابتاً ثم تفاصيصية بدلالة نسبة التركيز الجزيئي (المولي) للمرتبطة إلى التركيز الجزيئي (المولي) للأيون المدروس.

$$A = f \frac{[L]}{[M]}$$

يتم الحصول عندما يتغير ميل هذه العلاقة الخطية بتغير تركيب المعقد المتشكل على خط مستقيم ينكسر عند تلك النقاط التي تتوافق مع تركيب المعقادات المتشكلة في المحاليل المدروسة.

يُبين الشكل (a<sub>1,2</sub>-9) المسح الطيفي للمعقد المتشكل عند نسب مولية مختلفة من أجل تركيزين مختلفين للنحاس (II)  $C_1 = 6.30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  و  $C_2 = 3.15 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  ، كما يُبين الشكل (b<sub>1,2</sub>-9) وجود نقطة انكسار وحيدة على كلا المنحنين تقابل نسبة مولية قدرها (2)، أي أن المعقد المتشكل من الشكل  $\text{Cu(L)}_2$ .



شكل (9): تحديد نسبة الارتباط للمعقد المتشكل وفق طريقة النسب المولية.

a: المسح الطيفي للمعقد المتشكل عند نسب مولية مختلفة.

$$\frac{[L]}{[Cu^{2+}]} \quad a_1: 1(8), 2(6), 3(4), 4(3), 5(2), 6(1), 7(0.8), 8(0.4), 9(0.2).$$

$$\frac{[L]}{[Cu^{2+}]} \quad a_2: 10(8), 11(6), 12(4), 13(3), 14(2), 15(1), 16(0.8), 17(0.4), 18(0.2).$$

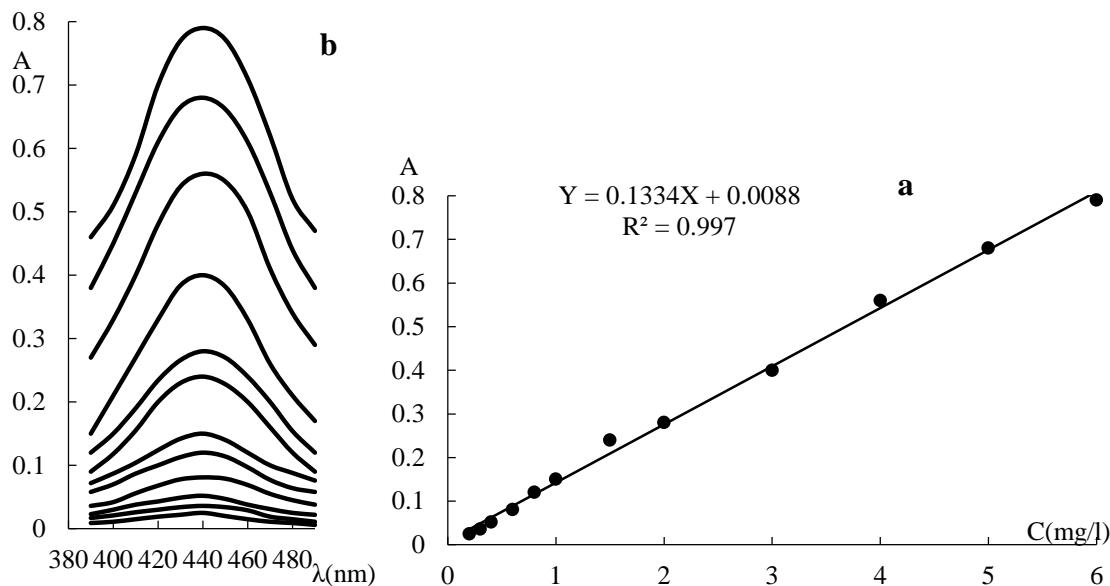
b: تغير امتصاصية المعقد المتشكل بدلالة النسب المولية.

$$C_1 = 6.30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}, C_2 = 3.15 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}, \text{pH}=8, V_{\text{Britton}}=2\text{ml}, T=40^\circ\text{C}, t=10\text{min}, V_{\text{CH}_3\text{CN}}=2\text{ml}, \lambda_{\text{max}}=440 \text{ nm}.$$

#### 9- المنحني العياري لتحديد النحاس (II) باستخدام الكاشف:

##### The calibration curve for determination of Copper (II) using reagent

حدد المجال الخطى لتركيز النحاس (II) الذى يحقق قانون بير-لامبرت وذلك من أجل تحديده طيفياً باستخدام الكاشف المدروس آخذين بالحسبان جميع الشروط المثالية التى تمت دراستها سابقاً. يبين الشكل (a-10) أفضل خط مستقيم تم الحصول عليه بطريقة أصغر المربيعات حاسوبياً. يُلحوظ من الشكل أن قانون بير-لامبرت يكون محققاً ضمن المجال  $0.2-6 \text{ mg/l}$  وهذا يقابل تركيزاً مولياً قدره  $(0.32-9.44) \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  وأن معادلة أفضل خط مستقيم هي من الشكل  $A = m.c$  ، وأن قيمة معامل الارتباط  $R^2 = 0.997$  ، وبالتالي قانون بير-لامبرت يتحقق بدرجة ممتازة ضمن المجال المعتمد لهذه الدراسة.



شكل(10): المنحني العياري لتحديد النحاس (II) باستخدام الكاشف.

- a - العلاقة بين الامتصاصية الجزيئية للمعقد وتركيز النحاس (II).

- b - المسح الطيفي للمعقد عند تراكيز متزايدة من النحاس (II)

$C_{Cu^{2+}}$ , mg/l: 1(6), 2(5), 3(4), 4(3), 5(2), 6(1.5), 7(1), 8(0.8), 9(0.6), 10(0.4), 11(0.3), 12(0.2).  
 $[L]=9.44 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ , pH=8,  $V_{\text{Britton}} = 2 \text{ ml}$ ,  $T=40^\circ\text{C}$ ,  $t=10 \text{ min}$ ,  $V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 2 \text{ ml}$ ,  $\lambda_{\text{max}}=440 \text{ nm}$

**10- حساب معامل الامتصاص المولى ( $\epsilon$ ) وثابت تشكيل المعقد ( $\beta_K$ )****Calculation the molar absorption coefficient ( $\epsilon$ ) and the complex formation and its constant ( $\beta_K$ )**يمكن تحديد كل من معامل الامتصاص الجزيئي  $\epsilon$  وثابت تشكيل المعقد  $\beta_K$  انتطلاقاً من العلاقة:

$$\frac{C_{Cu^{2+}}}{A} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{\epsilon \beta_k (C_L - \frac{A}{\epsilon})} \dots \dots \dots \dots \quad (1)$$

وهي علاقة خط مستقيم يقطع المحور  $Y$  في نقطة هي  $1/\epsilon$  وميله يساوي  $\epsilon$ . [15, 14] تم تحضير سلسلة من محليل المعقد المدروس بتركيز ثابت من النحاس (II)  $6.30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  وآخر متزايد من الكاشف ومن ثم قياس الامتصاصية بتتابعية مقلوب تركيز الكاشف، واستخدام طريقة شفارتزنياخ للحصول على معطيات تقريبية مدرجة في الجدول (5).

جدول(5): المعطيات التقريبية لطريقة شفارتزنياخ.

$C_{Cu^{2+}}=6.30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ , pH=8,  $\lambda_{\text{max}}=440 \text{ nm}$   $T=40^\circ\text{C}$ ,  $t=10 \text{ min}$ ,  $V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 2 \text{ ml}$ ,  $A_{\text{max}}=0.56$ .

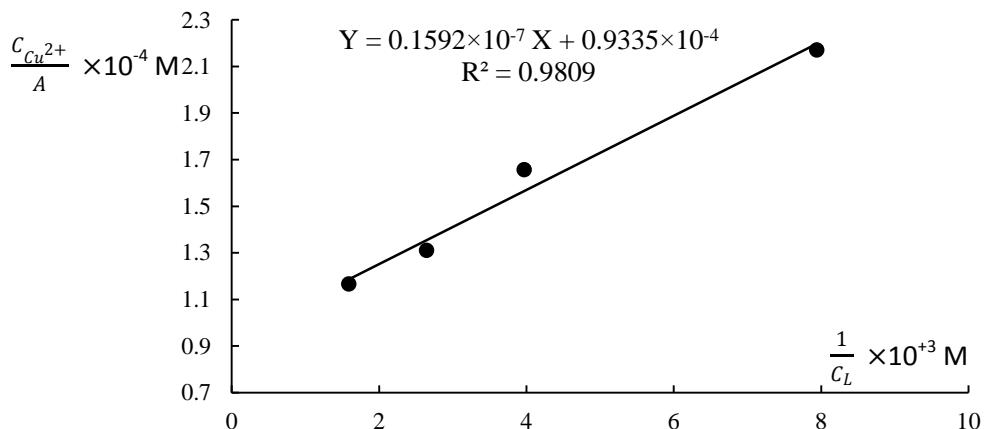
A	$C_L \times 10^{-4} M$	$\frac{1}{C_L} 10^{+3} M^{-1}$	$\frac{C_{Cu^{2+}}}{A} \cdot 10^{-4} M$	$\frac{1}{C_L - \frac{A}{\epsilon}} \times 10^{+3}$	$C_{eq} \times 10^{-5} M$	$\frac{1}{C_L - C_{eq}} \times 10^{+3} M^{-1}$
0.29	1.30	7.94	2.17	10.12	3.26	10.72
0.38	2.52	3.97	3.97	4.62	4.27	5.06
0.48	3.78	2.65	1.31	3.00	5.40	3.09
0.54	6.30	1.59	1.17	1.73	6.070	1.76

تبين برسم العلاقة  $(\frac{C_{Cu^{2+}}}{A}) = f(\frac{1}{C_L})$  اعتماداً على معطيات الجدول (5) كما هو موضح في الشكل (11)، مع إهمال التركيز التوازني للمعقد المتشكل أن للخط المستقيم معادلة من الشكل:

$$Y = 0.1592 \times 10^{-7} X + 0.9335 \times 10^{-4}, R^2 = 0.9809.$$

يُلاحظ أن الخط المستقيم يقطع محور Y في النقطة المعرفة  $\frac{1}{\varepsilon} = 0.9335 \times 10^{-4}$  والتي يُستنتج منها أن:

$$\cdot \varepsilon = 1.0712 \times 10^{+4} \approx 1.07 \times 10^{+4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$



شكل (11): الخط البياني للعلاقة  $\frac{C_{Cu^{2+}}}{A} = f\left(\frac{1}{C_L}\right)$  والمرسوم بموجب المعطيات التقريرية لطريقة شفارتنباخ.

$C_{Cu^{2+}} = 6.30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $pH = 8$ ,  $V_{\text{Britton}} = 2 \text{ ml}$ ,  $T = 40^\circ \text{C}$ ,  $t = 10 \text{ min}$ ,  $V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 2 \text{ ml}$ ,  $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$

بالاعتماد على قيمة  $\varepsilon$  وإدخالها في العلاقة  $\frac{C_{Cu^{2+}}}{A} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon \beta_K (C_L - \frac{A}{\varepsilon})}$  وإعادة رسم العلاقة (11)

بدلالة  $1/(C_L - A/\varepsilon)$  تم الحصول على خط مستقيم جديد معادله:

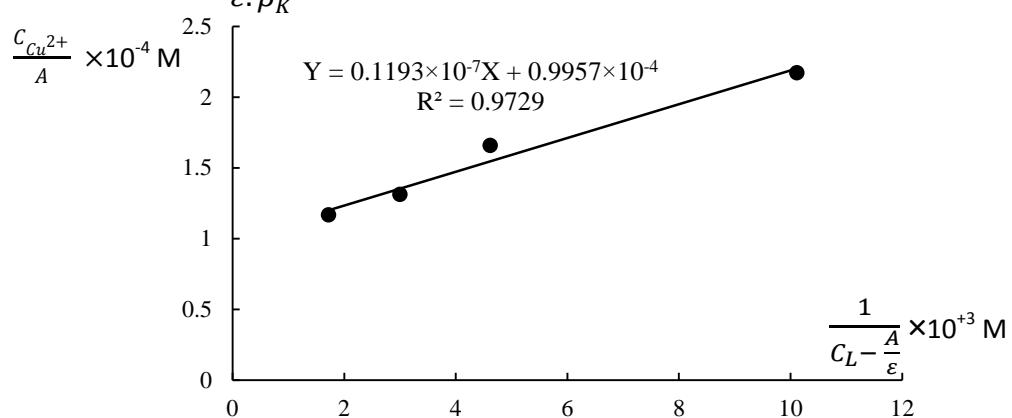
$$Y = 0.1193 \times 10^{-7} X + 0.9957 \times 10^{-4}, R^2 = 0.9729$$

يُلاحظ من الشكل (12) أن نقطة تقاطع الخط مع المحور Y هي :

$$\frac{1}{\varepsilon} = 0.9957 \times 10^{-4} \Rightarrow \varepsilon = 1.0043 \times 10^{+4} \approx 1 \times 10^{+4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

أما ميل الخط المستقيم فهو  $1/\varepsilon \cdot \beta_K$  ومنه :

$$\frac{1}{\varepsilon \cdot \beta_K} = 0.1193 \times 10^{-7} \Rightarrow \beta_K = 8.34 \times 10^{+3}$$



شكل (12): المنحني البياني للعلاقة  $\frac{C_{Cu^{2+}}}{A} = f\left(\frac{1}{C_L - \frac{A}{\varepsilon}}\right)$  والمرسوم بموجب المعطيات المدققة لطريقة شفارتنباخ ومنحني الاشباع

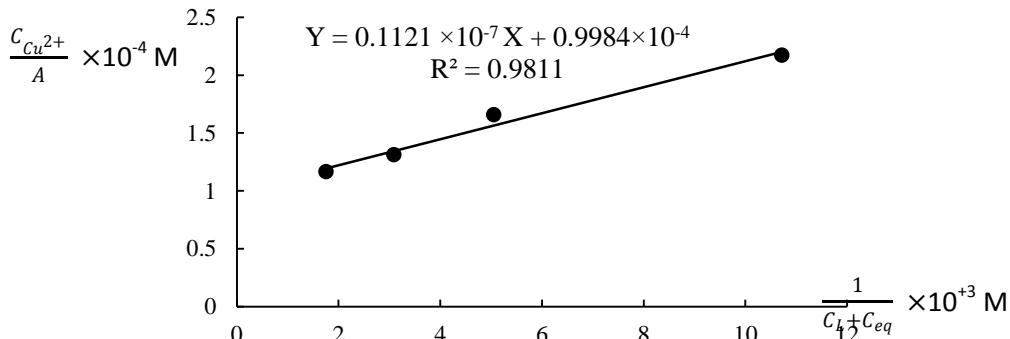
$C_{Cu^{2+}} = 6.30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $pH = 8$ ,  $V_{\text{Britton}} = 2 \text{ ml}$ ,  $T = 40^\circ \text{C}$ ,  $t = 10 \text{ min}$ ,  $V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 2 \text{ ml}$ ,  $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$

وللتتأكد من قيمتي  $\epsilon$  و  $\beta_k$  المحسوبتين بالطريقة السابقة أعيد حسابهما بطريقة منحنى الإشباع مع الأخذ بالحسبان التركيز التوازي للمعقد المتشكل  $C_{eq}$  والذي يحسب من العلاقة:

$$C_{eq} = C_{Cu^{2+}} \times \frac{A}{A_{max}}$$

$$\left[ \frac{C_{Cu^{2+}}}{A}, \frac{1}{C_L - C_{eq}} \right]$$

أدى رسم الخط البياني للعلاقة السابقة في جملة إحداثيات جديدة  $Y = 0.4829 \times 10^{-7} X + 0.3426 \times 10^{-4}$ ,  $R^2 = 0.9965$  الشكل (13).



شكل(13): المنحنى البياني للعلاقة  $\frac{C_{Cu^{2+}}}{A} = f\left(\frac{1}{C_L + C_{eq}}\right)$  والمرسوم وفق المعطيات التقريرية لمنحنى الإشباع.

$C_{Cu^{2+}} = 6.30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $pH = 8$ ,  $V_{\text{Britton}} = 2 \text{ ml}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $t = 10 \text{ min}$ ,  $V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 2 \text{ ml}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ .

يُلاحظ أن قيمة  $\epsilon$  تساوي  $1.0016 \times 10^{+4} \approx 1 \times 10^{+4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  وهي قريبة من القيمة السابقة، أما ميل الخط الجديد:

$$\beta_k = \frac{1}{\epsilon \cdot \beta_k} = \frac{1}{8.906 \times 10^{+3}} = 0.1121 \times 10^{-7}$$

وهي قريبة من القيمة السابقة، وبالتالي تكون النتائج التي تم الحصول عليها متطابقة في جميع الطرائق المعتمدة لحساب كل من  $\epsilon$  و  $\beta_k$  للمعقد المتشكل.

### Effect of Blocked Ions

### 11- تأثير الأيونات المعيقة:

تمت دراسة تأثير العديد من الأيونات المعيقة في تشكيل المعقد المدروس وذلك عند الشروط المثلث لتشكيله؛ إذ وجد أن بعض الأيونات تعيق تشكيله عندما تكون بتركيز مولي يماثل تركيز الشاردة المدروسة وبعضها لا يبدأ تأثيرها إلا بوجودها بتركيز مولي يبلغ 4 أضعاف أو أكثر من ذلك، كما أن هناك العديد من الأيونات لم تؤثر في تشكيل المعقد حتى عند وجودها بتركيز يساوي 12 ضعفاً من تركيز النحاس (II)، الجدول (6).

جدول(6): الأيونات المعيقة وغير المعيقة ونسبة الأيونات المؤثرة في تشكيل المعقد.

$C_{Cu^{2+}} = 6.30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $pH = 8$ ,  $V_{\text{Britton}} = 2 \text{ ml}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $t = 10 \text{ min}$ ,  $V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 2 \text{ ml}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ .

الأيونات المعيقة			الأيونات غير المعيقة
1:4	1:2	1:1	
$Mn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Ba^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Fe^{3+}$	$Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Cr^{3+}$	$Zr^{4+}$ , $Co^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Ag^{+}$ , $Fe^{2+}$	$Na^+$ , $K^+$ , $HPO_4^{2-}$ , $CH_3COO^-$ , $Cl^-$ , $PO_3^{3-}$ , $NH_4^+$ , $I^-$

**12- الدراسة الإحصائية للطريقة التحليلية المقترحة:****The Statistical study of the proposal analytical method**

يبين الجدول (7) نتائج التحليل التي تم الحصول عليها من عينات تجريبية تم تحضيرها مخبرياً والتي تؤكد أن الطريقة المقترحة تمتاز بدقة وصحة جيدتين؛ إذ تحقق ميزة الصحة من خلال المردود النسبي المئوي (95-105%) ، أما دقة الطريقة فتميزت بالقيمة المنخفضة للانحراف المعياري ( $SD \leq 0.035$ ) وبالتالي للانحراف المعياري النسبي المئوي ( $RSD \leq 4.23\%$ )، كما حسب كل من الخطأ المعياري التحليلي ASE ، وحد التقة CL عند مستوى ثقة 95% ، والخطأ النسبي في المردود RE% ووجد أنه يقع عند النسبة  $(100 \pm 5\%)$  وهو ضمن الحدود المقبولة تحليلياً، وهذا تؤكد هذه النتائج امكانية تطبيق الطريقة المقترحة تحليلياً.

جدول(7): النتائج الاحصائية التحليلية لتقدير صحة ودقة الطريقة الطيفية المقترحة لتحديد النحاس(II).

$pH=8, V_{\text{Britton}} = 2\text{ml}, T=40^{\circ}\text{C}, t=10\text{min}, V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 2\text{ml}, \lambda_{\text{max}}=440\text{ nm}$

CL <sub>95%</sub> , mg/l	ASE, mg/l	Re%	RSD%	SD, mg/l	C <sub>Cu<sup>2+</sup></sub> , mg/l	
					C <sub>found</sub> ( $\bar{X}$ )	C <sub>taken</sub>
0.19±0.02	0.005	95	4.23	0.008	0.19	0.2
0.42±0.038	0.009	105	3.67	0.015	0.42	0.4
0.59±0.038	0.009	98.3	2.56	0.015	0.59	0.6
0.82±0.038	0.009	102.5	1.87	0.015	0.82	0.8
1.02±0.038	0.009	102	1.5	0.015	1.02	1
2.04±0.05	0.012	102	0.98	0.02	2.04	2
3.02±0.072	0.017	100.7	0.95	0.029	3.02	3
4.03±0.087	0.02	100.8	0.87	0.035	4.03	4
5.02±0.066	0.015	100.4	0.53	0.026	5.02	5
6 ±0.052	0.012	100	0.35	0.021	6	6

**13- حساب حد الكشف:**

حسب حد الكشف انطلاقاً من العلاقة الآتية [16]:

$$DL = \sqrt{s_0^2 \frac{n-2}{n-1} \times \frac{t}{b}}$$

حيث n عدد النقاط المختارة من المنحنى العياري و b ميل المنحنى العياري و t معامل ستودنت عند سوية ثقة مقدارها

$$S_0^2 = \frac{\sum (A_{exp} - A_{cal})^2}{n-1} \quad \text{معامل تباين يُعبر عنه بالعلاقة الآتية: } 95\%$$

حيث  $A_{exp}$  الامتصاصية العملية و  $A_{cal}$  الامتصاصية المحسوبة من علاقة المنحنى العياري.

يوضح الجدول(8) المعطيات الحسابية لحد الكشف في تحديد النحاس (II) باستخدام الكاشف المدروس.

جدول (8): المعطيات الحسابية لحد الكشف في تحديد النحاس (II) باستخدام الكاشف المدروس.

$$Y = 0.1334 X + 0.0088, \text{ معادلة المنحنى العياري} \quad n=10, t=2.262$$

X <sub>i</sub>	A <sub>exp</sub>	A <sub>cal</sub>	A <sub>exp</sub> -A <sub>cal</sub>	(A <sub>exp</sub> -A <sub>cal</sub> ) <sup>2</sup>
0.2	0.025	0.035	-0.01	0.0001
0.4	0.052	0.062	-0.01	0.0001
0.6	0.081	0.088	-0.007	0.000049
0.8	0.12	0.116	0.004	0.000016
1	0.15	0.142	0.008	0.000064
2	0.28	0.276	0.004	0.000016
3	0.4	0.409	-0.009	0.000081
4	0.56	0.542	0.018	0.000324
5	0.68	0.678	0.002	0.000004
6	0.79	0.809	-0.019	0.000361
				$\Sigma = 0.001115$

$$DL = \sqrt{s_0^2 \frac{n-2}{n-1} \times \frac{t}{b}} = \sqrt{0.000124 \times \frac{8}{9} \times \frac{2.262}{0.1334}} = 0.043 \approx 0.04 \text{ mg/l}$$

تم تحديد ثوابت تأين الكاشف وفقاً لثلاث طرائق (نصف الارتفاع، الامتصاصية المحددة، كولتيه)، كما هو موضح في الجدول (9)؛ إذ نلاحظ تقارب القيم من بعضها البعض مما يدل على وجود أربع مراحل تأين للكاشف عند قيم pH مختلفة.

جدول (9): القيم المتوسطة لثوابت تأين الكاشف وفقاً للطرائق الثلاث.

pK <sub>t</sub>	كولتيه	الامتصاصية المحددة	نصف الارتفاع	$\lambda(\text{nm})$
3.05	3.08	3	3.07	pK <sub>1</sub>
5.3	5.31	5.33	5.26	pK <sub>2</sub>
8.11	8.13	8.2	8	pK <sub>3</sub>
10.77	10.68	10.83	10.8	pK <sub>4</sub>

وضعت مجلد النتائج التي تم الحصول عليها في تحديد النحاس (II) طيفياً بوساطة الكاشف المقترن في الجدول (10).

جدول (10): الخصائص الطيفية للمعدن المتشكل والشروط المئوية لتشكيله.

بريتون، 8%	نوع محلول المنظم ونسبة
8	درجة pH الوسط
30	الزمن اللازم لتشكيل المعدن، دقيقة
40	درجة الحرارة، °C
8% أسيتونزيل، 1	المذيب ونسبة (%) زمن استقرار المعدن، يوم
بنفسجي باهت	لون الكاشف
أصفر مخضر، 440	لون المعدن و $\lambda_{\text{max}}$ nm
1:2	نسبة الارتباط Cu: L
$(0.32-9.44) \times 10^{-5}$	المجال التحليلي الخطى، mol/l
(0.2-6)	المجال التحليلي الخطى mg/l
0.1334	الميل
0.997	معامل الارتفاع
$1.07 \times 10^{-4}$	معامل الامتصاص المولى (شفارتنباخ) $1.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

$8.91 \times 10^{-3}$	ثابت تشكل المعقد، $\beta$
0.01	حساسية ساندل $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
0.04	حد الكشف، $\text{mg}/\text{l}$

### الاستنتاجات والتوصيات:

تم استخدام كاشف عضوي جديد ولأول مرة في تحديد النحاس الثنائي بطريقة طيفية مباشرة في المجال المرئي؛ إذ شكل معقداً بلون أصفر مخضر عند  $\lambda_{max} = 440 \text{ nm}$  وبنسبة ارتباط ( $C_{Cu:L} = 1:2$ ) في درجة حرارة المختبر. بلغت قيمة معامل الامتصاص المولاري  $1.07 \times 10^{+4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  وثابت تشكل المعقد  $8.91 \times 10^{-3}$  وبلغت قيمة حد كشف وحساسية ساندل  $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  و  $0.04 \text{ mg/l}$  على التوالي، وكانت الخطية محققة ضمن مجال التركيز  $(0.2-6) \text{ mg/l}$ .

### References:

- [1] A. G. Gkouliamtzi, V.C. Tsafitari, M. Tarara and G.Z. Tsogas, "A Low-Cost Colorimetric Assay for the Analytical Determination of Copper Ions with Consumer Electronic Imaging Devices in Natural Water Samples," \*Molecules\*, Vol. 28, no. 4831, pp. 1-11, 2023.
- [2] S.S. Aharthi and H.M. Al-Saidi, "Spectrophotometric Determination of Trace Concentrations of Copper in Waters Using the Chromogenic Reagent 4-Amino-3-Mercapto-6-[2-(2-Thienyl)Vinyl]-1,2,4-Triazin-5(4H)-One: Synthesis, Characterization, and Analytical Applications," \* Applied Science\*, Vol. 10, no. 10, pp. 1-17, 2022.
- [3] S. Sh. Nazirov, Turaev. Kh. Kh and Kasimov. Sh. A, "Spectrophotometric determination of copper (II) ion with 7-bromo-2-nitroso-1- oxinaphthalene-3,6-disulphocid," \*Indian Journal of Chemistry\*, Vol. 63, pp. 500-505, 2024.
- [4] H.M. Mahdi and S. H. Guzar, "Synthesis, Characterization and Spectral Studies of Cu (II) with a New Ligand 5-[{3-[{(2-carbamothioylhydrazinylidene)methyl]-4-hydroxyphenyl}diazenyl]-2-hydroxybenzoic acid,"\* Moroccan Journal of Chemistry\*, Vol. 12, no. 3, pp. 1058-1072, 2024.
- [5] A. V. Sadlapurkar, U. B. Barache and A.B. Shaikh, "2-chlorobenzaldehyde thiocarbohydrazone: a novel reagent for liquid-liquid extractive spectrophotometric determination of copper(II) from environmental and real samples", \* International journal of environmental analytical chemistry\*, pp. 1-22, 2021.
- [6] S. Omarova, S. Demir and M. Andaca, "Development of a New spectrophotometric based flow injection analysis method for the determination of copper (II)," \*Journal of Taibah University for Science\*, pp.1-6, 2018.
- [7] S.M. Yaseen, B.B. Qassim and N. O. Al-lami, "Spectrophotometric Determination of Cu (II) by Complexation with 2-(4-biphenyl) Imidazo[1,2-J]Pyrimidine-3-Hydrazone and Studying Characteristics of Prepared Complex," \*Egyptian Journal of Chemistry\*, Vol. 64, no. 2, pp. 673-691, 2021.
- [8] O. Ombaka, "Spectrophotometric Determination Of Copper (II) In Soil From Ahero Rice Irrigation Schemes Using Hydroxytriazene," \*Journal of Applied Chemistry\*, Vol. 13, no. 11, pp.22-30, 2020.

- [9] M. Maarouf and L. Debany, "Analytical Study for Determine Copper (II) in Aqueous Solutions Using 4-Hydroxy-3-[(2-hydroxy phenyl) methylene] amino] benzene Sulphonic Acid by Spectrophotometric Method," \*An International Journal for Pharmacy Research\*, Vol. 14, no. 2, pp. 29-38, 2016.
- [10] M. Maarouf, B. Kahila and A. Ismaiel," An analytical study by Spectrophotometric method for determination of cobalt (II) in aqueous solutions by using organic reagent (HPHMAB)," \*Chemistry Research Journal\*, Vol. 4, no 2, pp.176-184, 2019.
- [11] P. JOB, "Spectrographic Study of the Formation of Complex in Solution and of Their Stability," Vol. 3, no. 3, pp. 928-930, 1925.
- [12] P. JOB, "Concerning Hydrochloric Acid and Hydrobormic Acid solution of Salts of Cobalt, Copper and Bivalent Nickel by Spectrophotometric Measurements," \*J. Ann. Chem. Soc\* , Vol. 6, no. 7, pp.97-144, 1936.
- [13] C. Vosburgh and R. Coopre, "Complex Ions .I. Identification of Complex Ions in Solution by Spectrophotometric Measurements," \*J. Ann. Chem. Soc\*, Vol. 63, pp.437-442, 1841.
- [14] M. Maarouf and R. Aisha, "Chemical Analytical Study for Determination of Manganese (II) Using Organic Reagent (HPHMAB) in Aqueous Solution by using Spectrophotometric Method," \*Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies-Basic Sciences Series\*, Vol. 44, no.4, pp.133–150, 2022.
- [15] M. Maarouf, B. Kahila and A. Ismaiel, "Chemical Analytical Study for Determination Nickel (II) in Aqueous Solutions Using Organic Reagent (HPHMAB) by Spectrophotometric Method," \*Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies-Basic Sciences Series\*, Vol. 41, no. 2, pp. 85-104, 2019.
- [16] M. Maarouf and A. Ismaiel, "Determination of Iron (II) in Aqueous Solutions Using Organic Reagent 3-Hydroxy-4-[ (2-hydroxy benzylidene) amino] naphthalene-1- Sulphonic Acid by Spectrophotometric Method," \*Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies-Basic Sciences Series\*, Vol. 46, no.5, pp. 81-101, 2024.

