

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*^{di}
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 Private University, Latakia, Syria.

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

عمار خضر اسماعيل * 

د. محمد معروف **

(تاريخ الإيداع 24 / 6 / 2025. قبل للنشر في 22 / 10 / 2025)

□ ملخص □

تم تحديد النحاس (II) باستخدام الكاشف 4 [(4-أمينو-3-هيدروكسي فينيل)-3-هيدروكسي فينيل] ديازينيل]-3-هيدروكسي نفتالين-1- حمض السلفون في محاليله المائية بالطريقة الطيفية الضوئية اللونية، من خلال تشكيل معقد ملون بلون أصفر مخضر بوجود منظم البريتون $pH=8$. بينت 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 تشكل 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 وبحد 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) ديازينيل]-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

الترخيص CC BY-NC-SA 04

* 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 يُستخدم في صناعة المعدات الكهربائية والإلكترونية، وقطع الغيار للأنظمة الهيدروليكية ومواد السباكة مثل أنابيب المياه المنزلية [1]، وهو من العناصر النشطة حيويًا؛ 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 وتخرب الكبد، وبالتالي أُنجزت العديد من الأبحاث لتحديد النحاس في العينات المختلفة [2].

حُدّد النحاس (II) باستخدام الكاشف 7-برومو-2-نتروزو-1-أوكزانتالين-3،6-ثنائي حمض السلفون في المحاليل المائية؛ إذ تشكل معقد ملون عند طول موجة امتصاص أعظمي $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$ و $\text{pH} = 4$ ، وكانت الية محققة ضمن مجال التراكيز $(0.5-15) \mu\text{g}/25\text{ml}$ وبمعامل امتصاص مولي قدره $\epsilon = 5.8824 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ 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]. اصطنع المركب 5-[(2-كربامو ثيول هيدرازينيلدين) ميثيل]-4-هيدروكسي فينيل { ديازينيل-2-هيدروكسي حمض البنزويك ككاشف جديد لتحديد النحاس (II) بطريقة طيفية مباشرة، بلغ طول موجة الامتصاص الأعظمي للمعقد المتشكل $\lambda_{\max} = 401 \text{ nm}$ عند $\text{pH} = 6$ ، وكان قانون بير-لامبرت محققاً ضمن مجال التراكيز $(0.158-3.177) \mu\text{g}/\text{ml}$ وبمعامل امتصاص مولي $\epsilon = 2.72 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ وحد كشف $0.027 \mu\text{g}/\text{ml}$ ، وكان المعقد المحضر مستقرًا جداً؛ إذ بلغت قيمة ثابت الاستقرار 4.6314×10^8 [4]. طُبقت طريقة طيفية استخلاصية لتحديد النحاس (II) باستخدام الكاشف 2-كلورو بنزالدهيد ثيوكاربوهيدرازون، من خلال تشكيل معقد ملون يستخلص من المحلول عند $\text{pH} = 7.4$ بواسطة 1-البوتانول ليعطي قمة امتصاص أعظمي عند $\lambda_{\max} = 470 \text{ nm}$ ، وكانت الخطية محققة ضمن مجال التراكيز $(2.5-17.5) \text{ ppm}$ وبمعامل امتصاص مولي $\epsilon = 0.3429 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ وحساسية ساندل $0.01851 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ، بقيت هذه الطريقة بنجاح على عينات مختلفة مثل (السبائك، المستحضرات الصيدلانية، الخضار الورقية، المياه، الأسمدة) [5]. تم تحديد النحاس (II) من خلال تشكيل معقد ثابت له مع الكاشف O-N',N'-فينيلين-بيس (3-ميتوكسي ساليسيلدين إيمين) عند طول موجة امتصاص أعظمي $\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$ و $\text{pH} = 4.5$ ، وكانت الخطية محققة ضمن مجال التراكيز تراوح بين $(3.18-318) \mu\text{g}/\text{l}$ وبحد كشف قدره $7.15 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ ومعامل امتصاص مولي قدره $\epsilon = 6.538 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ، استُخدمت هذه الطريقة بنجاح في تحديد النحاس (II) في عينات المياه والمستحضرات الصيدلانية [6].

اصطنع الكاشف 2-(4-بيفينيل) إيميدازول [2,1] بيريميدين-3-هيدرازون لتحديد النحاس الثنائي من خلال تشكيل معقد ملون عند طول موجة امتصاص أعظمي $\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$ وبمعامل امتصاص مولاري قدره $0.175 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ، وتراوحت الخطية ضمن مجال التراكيز $(0.05-500) \text{ mg}/\text{l}$ ، طُبقت هذه الطريقة على عينات المياه والسبائك [7]. طُبقت طريقة طيفية حساسة وسريعة وبسيطة لتحديد النحاس الثنائي في عينات التربة باستخدام الكاشف 3-هيدروكسي -3-m-1-توليل-O-1-كاربوكسي فينيل تريازين، من خلال تشكيل معقد ملون يمتلك قمة امتصاص أعظمي $\lambda_{\max} = 405 \text{ nm}$ و $\text{pH} = (6-6.6)$ وبمعامل امتصاص مولاري قدره $\epsilon = 2.8 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ، وكان الخطية محققة ضمن مجال تراكيز تراوح بين $(1.27-7.63) \text{ mg}/\text{l}$ [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 $\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$ ، $\text{pH} = 2$ و بمعامل امتصاص مولاري قدره $\epsilon = 1.25 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ، وكانت الخطية محققة ضمن مجال التراكيز $(0.02-8) \text{ mg/l}$ وبحد كشف قدره 0.006 mg/l [9].

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 ودراسة الخصائص الطيفية للمعقد المتشكل، ثم مقارنته مع كواشف عضوية أخرى.

طرائق البحث ومواده:

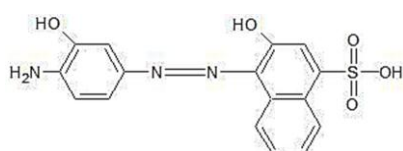
اعتمد أسلوب البحث العلمي التطبيقي القائم على دراسة آلية تشكل المعقدات وتحديد الشروط المثلى لتشكيلها سواء في الوسط المائي أو في طور العضوي، بالإضافة إلى إمكانية الاستفادة من المسح المرجعي الذي أجري في هذا المجال والتواصل مع ما يستجد في هذا الموضوع من خلال شبكة الانترنت وبعض الدوريات المتخصصة المتاحة.

الأدوات والأجهزة المستخدمة:

- 1- جهاز مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من إنتاج شركة PG INSTRUMENTS نموذج T60.
- 2- مقياس pH/mv من إنتاج شركة Sartorius مزود بمسرى زجاجي جمعي.
- 3- ميزان تحليلي بدقة 0.0001 من نوع Sartorius.
- 4- أدوات زجاجية مختلفة من بياشر ودوارق حجمية بحجوم مختلفة.

المواد الكيميائية المستخدمة:

- استخدمت مجموعة من المواد الكيميائية النقية لإنجاز هذا البحث وهي :
- 1- [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- ميثانول، إيثانول، 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.



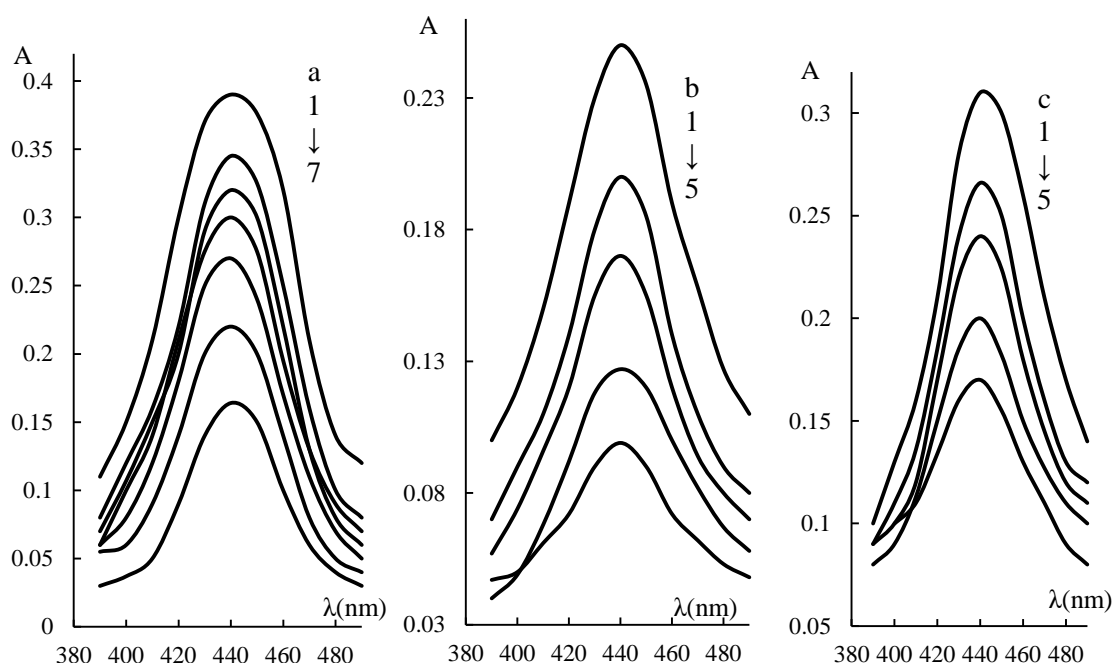
النتائج والمناقشة:

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 حدى 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، وتبين عند اجراء المسح الطيفي في المجال المرئي وفوق البنفسجي وجود قمة امتصاص اعظمية عند 440 nm. مما يدل على تشكل المعقد بين النحاس (II) والكاشف المقترح.

استُبدل مرة منظم البريتون الشكل (1-a) بمنظم الخلات pH= (3.5-9) الشكل (1-b)، ثم بمنظم الفوسفات pH= (6-10) الشكل (1-c)، فُلاحظ تشكل 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), 4(6), 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).

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

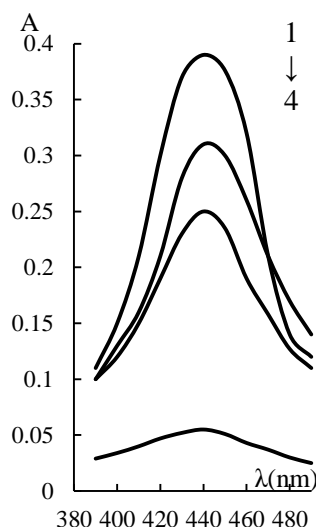
2- اختيار الجملة المنظمة المثلى لتشكيل المعقد:

Selection the optimal buffer solution for complex formation

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

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

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 الـ pH المثلى وفق الترتيب الآتي:

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

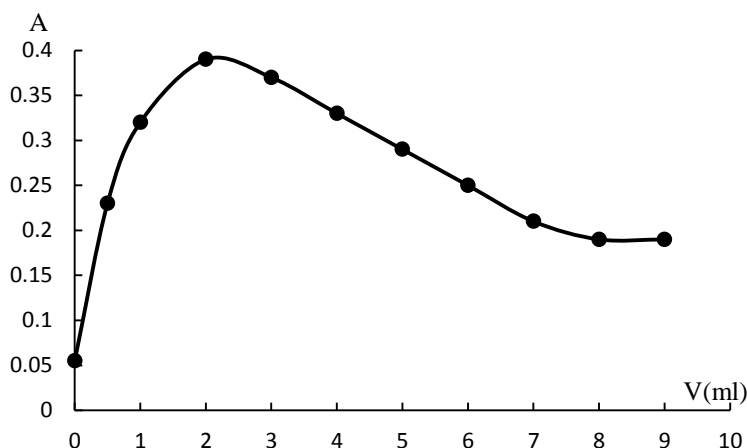
$$[L] = 6.30 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}, [\text{Cu}^{2+}] = 6.30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}, \lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}.$$

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 وُضع في كل منها 1ml من النحاس (II) المحضر بتركيز قدره $1.57 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ و 1ml من الكاشف المحضر بتركيز $1.57 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ وحجوم مختلفة من محلول البريتون المنظم عند pH= 8 بحيث تراوحت نسبته في دورق التفاعل ما بين 2-32 %، تُركت الدوارق لمدة نصف ساعة بالتوازي مع محاليل الشاهد، ثم أُكمل الحجم بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدرج.

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



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

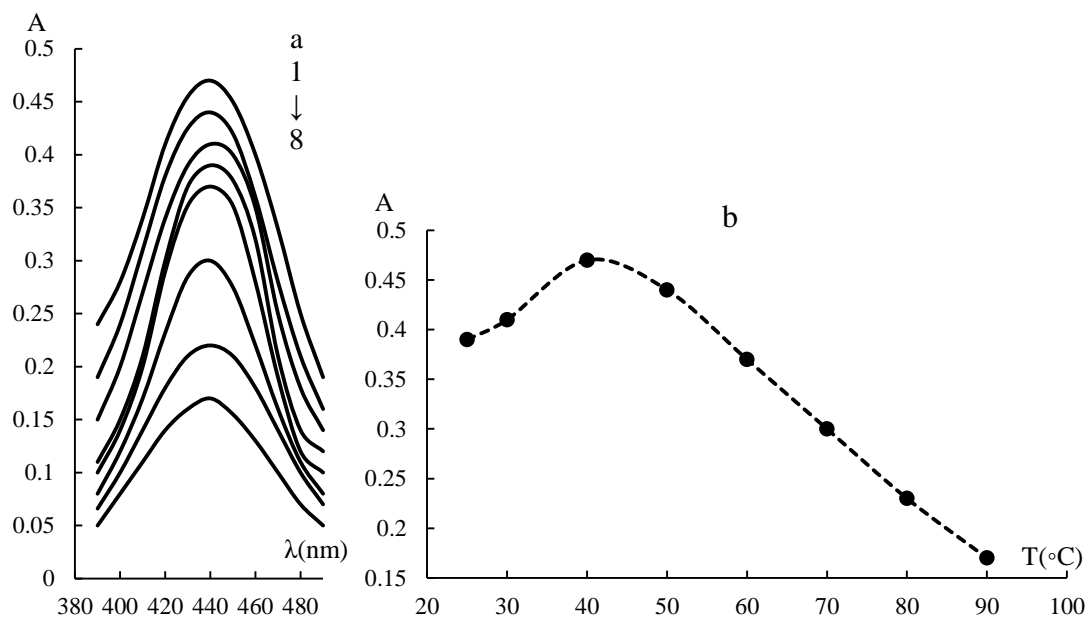
[L] = $6.30 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 6.30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, pH=8, $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$.

4- تأثير درجة الحرارة في امتصاصية المعقد المتشكل:

Effect of temperature on the absorbance of the formation complex

دُرس تأثير تغيير درجة الحرارة في امتصاصية المعقد المدروس ضمن المجال $^{\circ}\text{C}$ (30-90) باستخدام دوارق حجمية سعة 25ml؛ إذ وُضع 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 pH=8، تُركت المحاليل في درجات الحرارة المدروسة لمدة ربع ساعة، ثم بُردت في جو المختبر لتمدد بعد ذلك بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدرج (تُركت عينة من المحاليل في جو المختبر كشاهد).

لُحظ 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°C لتعود وتتناقص الامتصاصية بعد ذلك نتيجة لتفكك المعقد، لذلك اعتمدت درجة الحرارة 40°C كدرجة حرارة مناسبة لتشكل المعقد بين النحاس (II) والكاشف في الدراسات اللاحقة.



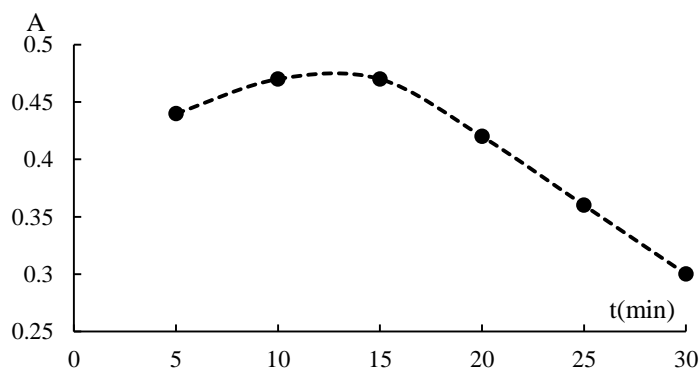
شكل (4): a- المسح الطيفي للمعقد عند درجات حرارة مختلفة $^{\circ}\text{C}$ (25-90).

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.

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

دُرس تأثير زمن التسخين في امتصاصية المعقد المتشكل؛ إذ تم تسخين محاليل المعقد المدروس لفترات زمنية مختلفة في درجة الحرارة المثلى (40°C)، وعند إجراء المسح الطيفي ودراسة العلاقة بين الامتصاصية والزمن تبين أن امتصاصية المعقد المتشكل تبل أعلى قيمة لها عند زمن تسخين ما بين (10-15) min لتتخفض بعد ذلك مع ازدياد زمن التسخين الشكل (5)، لذلك اعتمد زمن التسخين 10 min في الدراسات اللاحقة.



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

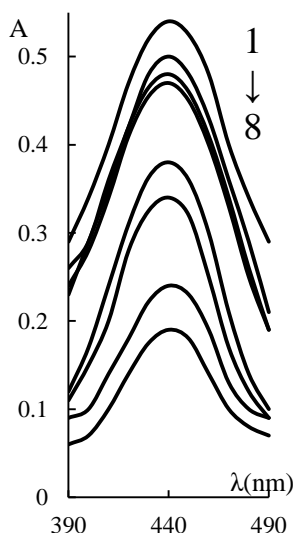
$[\text{L}] = 6.30 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 6.30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, $\text{pH} = 8$, $V_{\text{Britton}} = 2 \text{ ml}$, $T = 40^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$.

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

Effect of some organic solvent mixable with water on complex absorbance

دُرس تأثير سبعة مذيبات عضوية قابلة للامتزاج بالماء في امتصاصية المعقد المدروس عند وجودها بسبع نسب مئوية تراوحت بين (2-40)%، إذ أُضيف 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 $\text{pH} = 8$ ثم أُضيفت سبعة أحجام متزايدة من كل مذيب على حدة وفق تجارب عدة مستقلة، تُركت المحاليل لمدة نصف ساعة في جو المختبر ثم تم تسخين المحاليل لمدة 10 دقائق في درجة الحرارة (40°C)، ثم تُركت لتبرد وأُكمل الحجم بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدرج. تبيّن بعد إجراء المسح الطيفي الشكل (6) وتسجيل قيم الامتصاصيات عند $\lambda_{\text{max}} = 440\text{nm}$ الجدول (1)، أن المعقد يتشكل على الرغم من اختلاف طبيعة المذيب المستخدم ونسبته، وأن امتصاصية المعقد تتغير بتغير المذيب ونسبته مع بقائها ثابتة تقريباً عندما كانت نسبته تتراوح بين (4-24) % في ورق 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%.

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

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

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

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

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

امتصاصية المعقد في وسط مائي: $A = 0.47$

6- تسلسل الإضافات لتشكيل المعقد:

The additions sequence for the formation of the complex

دُرس تأثير تغيّر تسلسل الإضافات المتتبع بطرائق مختلفة عند دراسة الشروط السابقة لتشكيل المعقد، كما هو موضح في الجدول الآتي:

جدول (2): تغيّر امتصاصية المعقد بتغيّر 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، يُترك المحلول لمدة نصف ساعة، ثم يُضاف الأسيتونتريل بنسبة 8%، تسخين لمدة 10 دقائق في درجة الحرارة (40°C) ثم تُبَرَّد المحاليل في جو المختبر، ليُكَمَّل الحجم بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدرج.

7- تأثير زيادة تركيز الكاشف في امتصاصية المعقد المدروس:

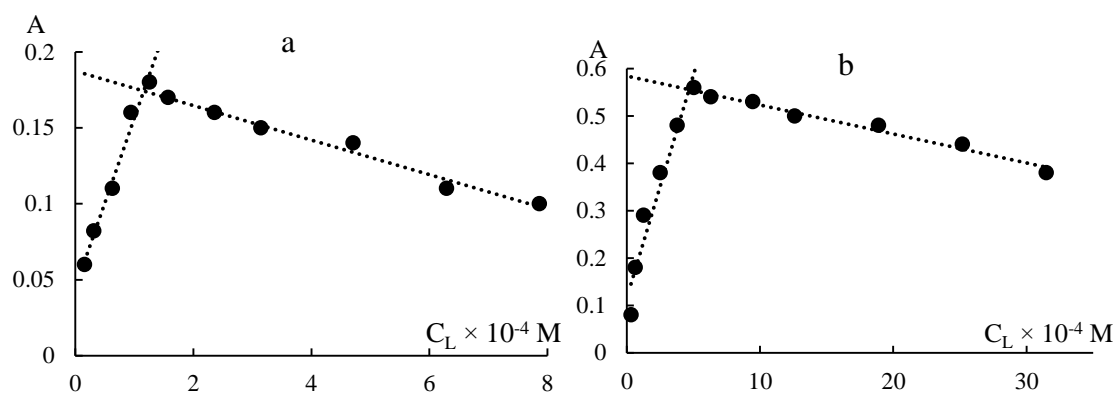
Effect of increasing the reagent concentration on the absorbance of the studied complex

دُرس 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 $0.16 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ و $7.87 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ من أجل التركيز الأول للنحاس (II) و $0.32 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ و $31.48 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ للتركيز الثاني كلاً على حدة، في دوارق حجمية سعة 25ml مع مراعاة إضافة 2ml من منظم البريتون ($\text{pH}=8$) والتسخين (40°C , 10 min) و 2ml من الأسيتونتريل ، ثم تُركت المحاليل في جو المختبر لمدة نصف ساعة ليُكَمَّل الحجم بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة السعة. لُحِظ بعد قياس امتصاصية المحاليل المحضرة عند $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$ بأنها تتزايد مع تزايد 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 تقريباً مع استمرار زيادة تركيز الكاشف الجدول (3)، لُحِظ أيضاً 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 تغيّر امتصاصية المعقد المدروس وتركيز الكاشف المضاف.

جدول (3): تغير امتصاصية المعقد بتغير تركيز الكاشف

pH= 8, V_{Britton}=2ml, T=40°C, t=10min, λ_{max}= 440 nm, V_{CH₃CN} = 2ml

C _L × 10 ⁻⁴ mol.l ⁻¹	امتصاصية المعقد [Cu ²⁺]= 6.295×10 ⁻⁵ mol.l ⁻¹	C _L × 10 ⁻⁴ mol.l ⁻¹	امتصاصية المعقد [Cu ²⁺]= 1.574×10 ⁻⁵ 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
5.04	0.56	1.26	0.18
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

[Cu²⁺]= 1.57×10⁻⁵ mol.l⁻¹b- تغير امتصاصية المعقد مع تغير تركيز الكاشف عند [Cu²⁺]= 6.30×10⁻⁵ mol.l⁻¹λ_{max}= 440 nm, pH= 8, V_{Britton}=2ml, T=40 °C, t=10min, V_{CH₃CN} = 2ml.

8- تحديد نسبة الارتباط للمعقد المتشكل:

Determination of the Linked ratio for the formed complex

Continuous

1.8- طريقة التغير المستمر (الإيزومولية)

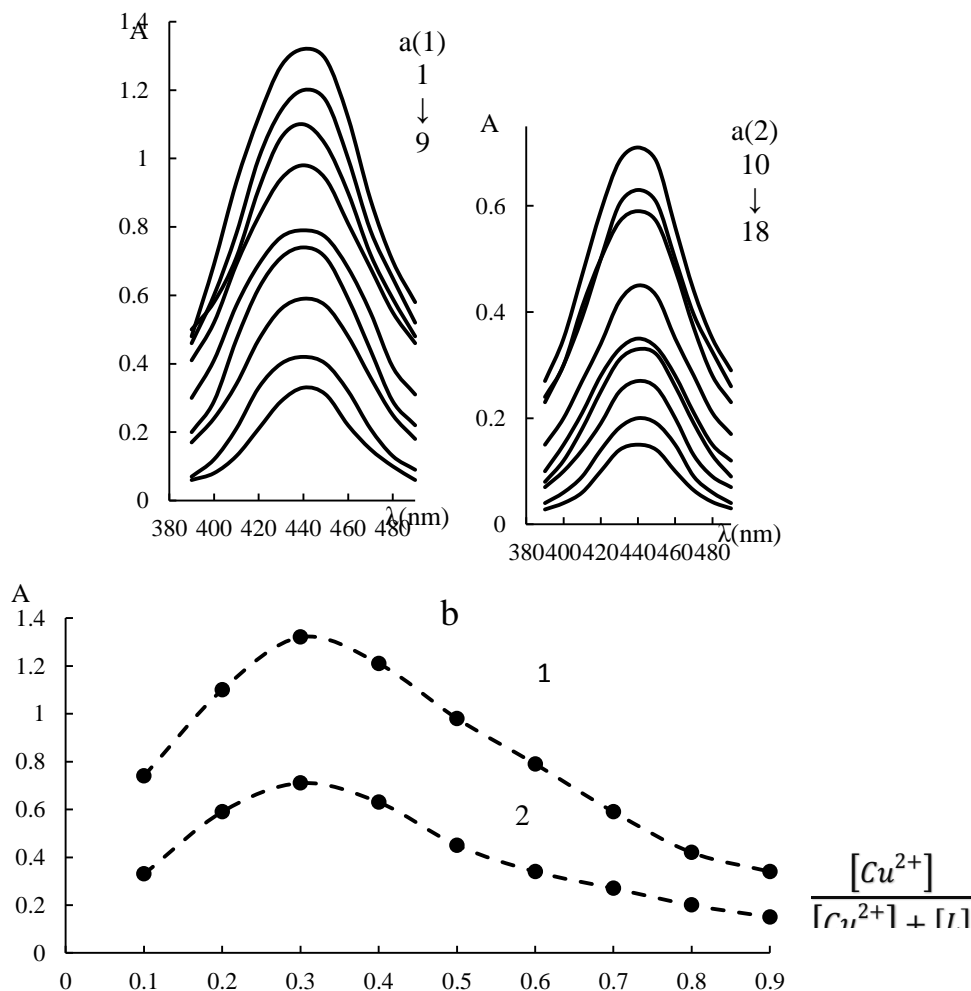
variation method

تعتمد هذه الطريقة على قياس الامتصاصية الجزيئية عند طول موجة الامتصاص الأعظمي لسلسلة من محاليل المعقد المدروس عند قيمة pH ثابتة بحيث يتغير فيها تركيز كل من الشاردة والمربطة 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 (8-1,2a) تغير طيف الامتصاص الجزيئي المرئي للمعقد المتشكل بدلالة الكسر المولي لأيون النحاس (II) ، كما يبين الشكل (8-1,2b) العلاقتين اللتين تم الحصول عليهما بهذه الطريقة في حالتين مختلفتين، والذي يوضح وجود نقطة انكسار وحيدة في كلا المنحنيين عند كسر مولي = 0.3 ، وهذا يعني أن نسبة الارتباط هي (1:2) والمعقد المتشكل هو من الشكل $Cu(L)_2$ ، كما يبين الجدول (4) تراكيز كل من الكاشف والنحاس (II) والكسر المولي والامتصاصيات المقابلة لسلسلة المحاليل المحضرة بطريقة التغير المستمر.



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

a_{1,2} - المسح الطيفي للمعقد عند كسور مولية مختلفة للنحاس (II).

$\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}] + [L]}$ a₁: 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).

a₂: 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_{1,2} - تغير الامتصاصية الجزيئية للمعقد بدلالة الكسر المولي للنحاس (II).

pH=8, V_{Britton}=2ml, λ_{max} = 440 nm, T=40 °C, t=10min V_{CH₃CN} = 2ml

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

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

تركيز النحاس (II)		تركيز الكاشف L		$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] + [L]}$	A (abs)	
(1) $C_{\text{Cu}^{2+}} \times 10^{-5}$ mol.l^{-1}	(2) $C_{\text{Cu}^{2+}} \times 10^{-5}$ mol.l^{-1}	(1) $C_L \times 10^{-5}$ mol.l^{-1}	(2) $C_L \times 10^{-5}$ 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
18.88	9.44	44.06	22.03	0.3	1.32	0.71
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

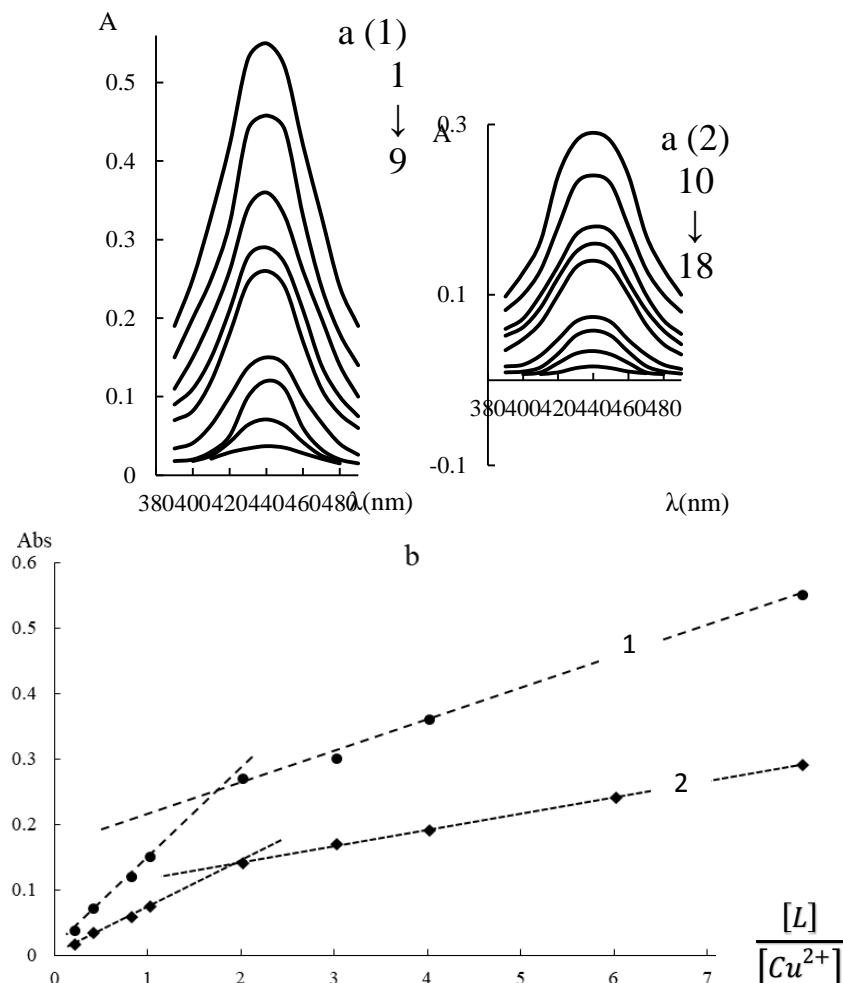
2.8- طريقة النسب المولية:

تحضر وفقاً لطريقة Jop [12,11] والتي عدلها Vosburgh [13] سلسلة من محاليل المعقد المدروس يتغير فيها تركيز المرتبطة L بانتظام مع بقاء تركيز الأيون المعدني المدروس ثابتاً ثم تقاس الامتصاصية 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 المعقدات المتشكلة في المحاليل المدروسة.

يُبين الشكل (9-1,2) a) 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 (9-1,2) b) وجود نقطة انكسار وحيدة على كلا المنحنيين تقابل نسبة مولية قدرها (2)؛ أي أن المعقد المتشكل من الشكل Cu(L)_2 .



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

a_{1,2}: المسح الطيفي للمعدن المتشكل عند نسب مولية مختلفة.

$\frac{[L]}{[Cu^{2+}]}$ a₁: 1(8), 2(6), 3(4), 4(3), 5(2), 6(1), 7(0.8), 8(0.4), 9(0.2).

$\frac{[L]}{[Cu^{2+}]}$ a₂: 10 (8), 11(6), 12(4), 13(3), 14(2), 15(1), 16(0.8), 17(0.4), 18(0.2).

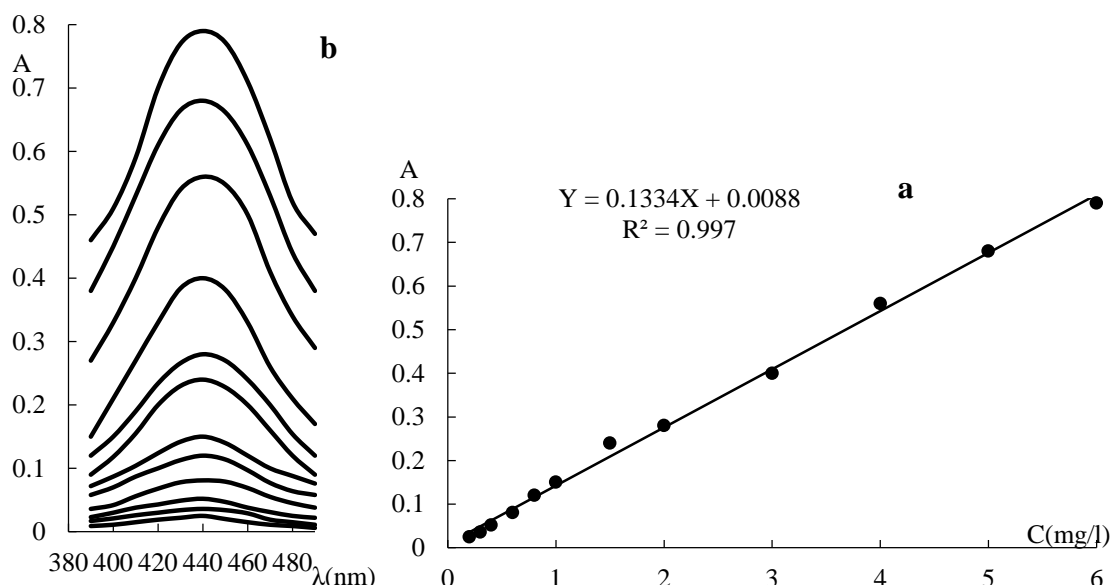
b_{1,2}: تغير امتصاصية المعدن المتشكل بدلالة النسب المولية.

$C_1 = 6.30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, $C_2 = 3.15 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, 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

حُدِدَ المجال الخطي لتركيز النحاس (II) الذي يحقق قانون بير-لامبرت وذلك من أجل تحديده طيفياً باستخدام الكاشف المدروس آخذين بالحسبان جميع الشروط المثالية التي تمت دراستها سابقاً. يبين الشكل (a-10) أفضل خط مستقيم تم الحصول عليه بطريقة أصغر المربعات حاسوبياً. يُلاحظ 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 المعياري 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 المولي (ϵ) وثابت تشكّل المعقد (β_K):Calculation the molar absorption coefficient (ϵ) and the complex formation and its constant (β_K)يمكن تحديد كل من معامل الامتصاص الجزيئي ϵ وثابت تشكّل المعقد β_K انطلاقاً من العلاقة:

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

وهي علاقة خط مستقيم يقطع المحور Y في نقطة هي $1/\epsilon$ وميله يساوي $1/\beta_K \cdot \epsilon$. [15, 14].

تم تحضير سلسلة من محاليل المعقد المدروس بتركيز ثابت من النحاس (II) $6.30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ وآخر متزايد من الكاشف ومن ثم قياس الامتصاصية بتابعية مقلوب تركيز الكاشف، واستخدام طريقة سفارتزناخ للحصول على معطيات تقريبية مدرجة في الجدول (5).

جدول (5): المعطيات التقريبية لطريقة سفارتزناخ.

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

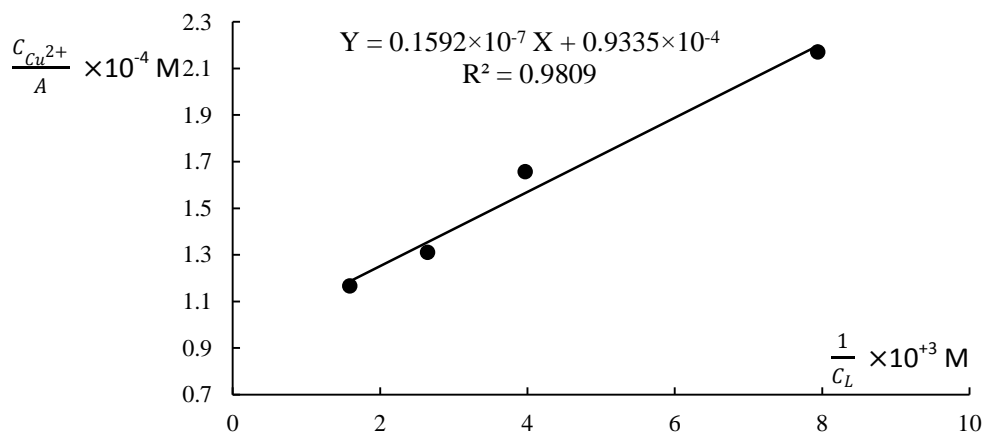
A	$C_L \times 10^{-4} M$	$\frac{1}{C_L} \times 10^{+3} M^{-1}$	$\frac{C_{Cu^{2+}}}{A} \cdot 10^{-4} M$	$\frac{1}{C_L - \frac{A}{\epsilon}} \times 10^{+3}$	$C_{eq} \times 10^{-5} M$	$\frac{1}{C_L - C_{eq}} \times 10^{+3} M^{-1}$
0.29	1.30	7.94	2.17	10.12	3.26	10.72
0.38	2.52	3.97	3.97	4.62	4.27	5.06
0.48	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 $\frac{C_{Cu^{2+}}}{A} = f\left(\frac{1}{C_L}\right)$ 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 الموافقة لـ $1/\varepsilon = 0.9335 \times 10^{-4}$ والتي يُستنتج منها أن:

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



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

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

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

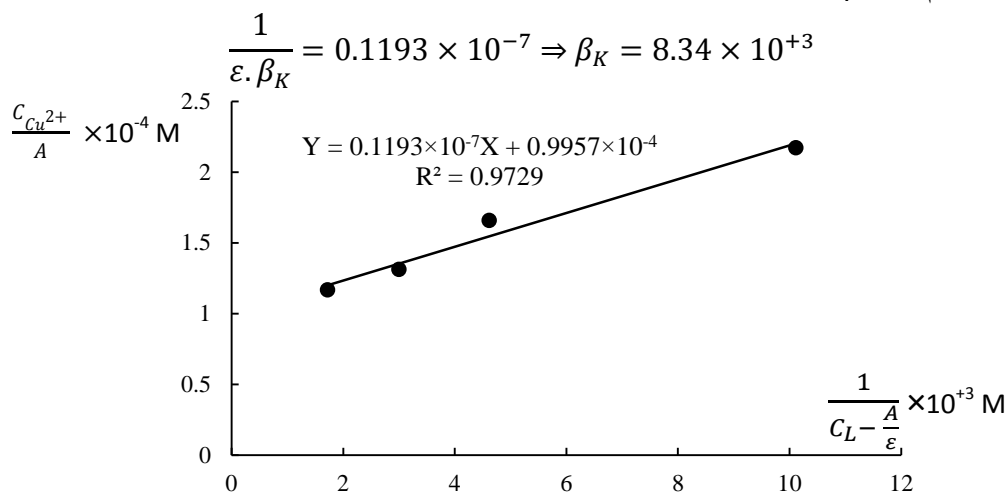
بدلالة $1/(C_L - A/\varepsilon)$ تم الحصول على خط مستقيم جديد معادلته:

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

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

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

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



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 شفارتزباخ ومنحني الاشباع

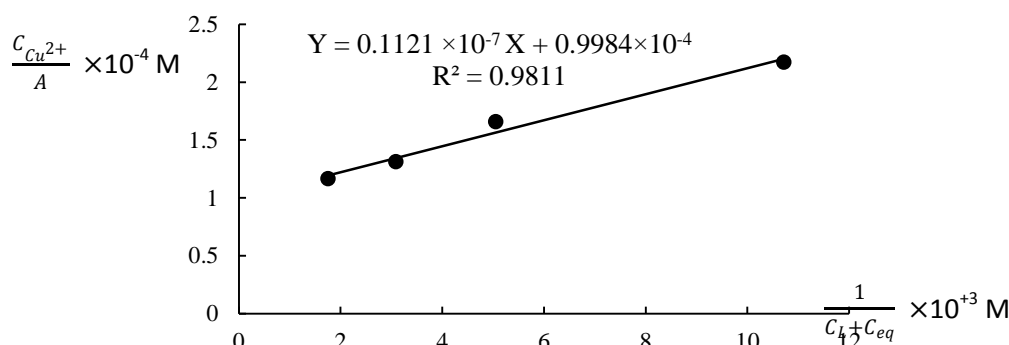
$$C_{Cu^{2+}} = 6.30 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}, \text{ pH} = 8, V_{\text{Britton}} = 2 \text{ ml}, T = 40^\circ \text{C}, t = 10 \text{ min}, V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 2 \text{ ml}, \lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$$

وللتأكد من قيمتي ε و β_k المحسوبيتين بالطريقة السابقة أُعيد حسابهما بطريقة منحني الإشباع مع الأخذ بالحسبان التركيز التوازني للمعقد المتشكل C_{eq} والذي يُحسب من العلاقة:

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

أدى رسم الخط البياني للعلاقة السابقة في جملة إحداثيات جديدة $\left[\frac{C_{Cu^{2+}}}{A}, \frac{1}{C_L - C_{eq}}\right]$

ينتج خط مستقيم معادلته: $Y = 0.4829 \times 10^{-7} X + 0.3426 \times 10^{-4}$, $R^2 = 0.9965$ الشكل (13).



شكل(13): المنحني البياني للعلاقة $\frac{C_{Cu^{2+}}}{A} = f\left(\frac{1}{C_L - C_{eq}}\right)$ والمرسوم وفق المعطيات التقريبية لمنحني الاشباع.

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

يُلاحظ أن قيمة ε 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:

$$\frac{1}{\varepsilon \cdot \beta_k} = 0.1121 \times 10^{-7} \text{ وبالتالي } \beta_k = 8.906 \times 10^3 \simeq 8.91 \times 10^3$$

وهي قريبة من القيمة السابقة، وبالتالي تكون النتائج التي تم الحصول عليها متطابقة في جميع الطرائق المعتمدة لحساب كل من ε و β_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 المثلى لتشكيله؛ إذ وُجد 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 هنالك العديد من الأيونات لم تؤثر في تشكيل المعقد حتى عند وجودها بتركيز يساوي 12 ضعفا من تركيز النحاس (II)، الجدول (6).

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

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

الأيونات المعيقة			الأيونات غير المعيقة
1:4	1:2	1:1	
$\text{Mn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$	$\text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$	$\text{Zr}^{4+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ag}^{+}, \text{Fe}^{2+}$	$\text{Na}^{+}, \text{K}^{+}, \text{HPO}_4^{2-}, \text{CH}_3\text{COO}^{-}, \text{Cl}^{-}, \text{PO}_3^{3-}, \text{NH}_4^{+}, \text{I}^{-}$

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 تحققت 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 حُسب كل من الخطأ المعياري التحليلي ASE، وحد الثقة CL عند مستوى ثقة 95%، والخطأ النسبي في المردود RE% ووجد أنه يقع عند النسبة $(100 \pm 5)\%$ وهو ضمن الحدود المقبولة تحليلياً، وهكذا تؤكد هذه النتائج إمكانية تطبيق الطريقة المقترحة تحليلياً.

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

pH= 8, VBritton = 2ml, T=40 °C, t =10min, V_{CH₃CN} = 2ml, λ_{\max} = 440 nm

CL _{95%} , mg/l	ASE, mg/l	Re%	RSD%	SD, mg/l	C _{Cu²⁺} , mg/l	
					C _{found} (\bar{X})	C _{taken}
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

Calculation the limit of detection

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 المنحني العياري و b ميل المنحني العياري و t معامل ستودنت عند سوية ثقة مقدارها

$$s_0^2 = \frac{\sum (A_{exp} - A_{cal})^2}{n-1}$$

حيث A_{exp} الامتصاصية العملية و A_{cal} الامتصاصية المحسوبة من علاقة المنحني 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.

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

X_i	A_{exp}	A_{cal}	$A_{exp}-A_{cal}$	$(A_{exp}-A_{cal})^2$
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.

$\overline{pK_i}$	كولتيه	الامتصاصية المحددة	نصف الارتفاع	$\lambda(\text{nm})$
3.05	3.08	3	3.07	pK_1
5.3	5.31	5.33	5.26	pK_2
8.11	8.13	8.2	8	pK_3
10.77	10.68	10.83	10.8	pK_4

وُضعت مجمل النتائج التي تم الحصول عليها في تحديد النحاس (II) طيفياً بواسطة الكاشف المقترح في الجدول (10).

جدول (10): الخصائص الطيفية للمعقد المتشكل والشروط المثلى لتشكله.

نوع المحلول المنظم ونسبته	بريتون، 8%
درجة pH الوسط	8
الزمن اللازم لتشكيل المعقد، دقيقة	30
درجة الحرارة، °C	40
المذيب ونسبته (%)	أسيتونتريل، 8%
زمن استقرار المعقد، يوم	1
لون الكاشف	بنفسجي باهت
لون المعقد و λ_{max} nm	أصفر مخضر، 440
نسبة الارتباط Cu: L	1:2
المجال التحليلي الخطي، mol/l	$(0.32-9.44) \times 10^{-5}$
المجال التحليلي الخطي mg/l	(0.2-6)
الميل	0.1334
معامل الارتباط	0.997
معامل الامتصاص المولي (شفارتنباخ) $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	1.07×10^4

8.91×10^{-3}	ثابت تشكّل المعقد، k_{β}
0.01	حساسية ساندل $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
0.04	حد الكشف، mg/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 $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ ، $\text{pH} = 8$ وبنسبة ارتباط $(C_{\text{Cu:L}} = 1:2)$ في درجة حرارة المختبر. بلغت قيمة معامل الامتصاص المولاري $1.07 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ وثابت تشكّل المعقد 8.91×10^{-3} وبلغت قيمة حد كشف وحساسية ساندل 0.04 mg/l و $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ على التوالي، وكانت الخطية محققة ضمن مجال التراكيز $(0.2-6) \text{ mg/l}$.

References:

- [1] A. G. Gkouliamtzi, V.C. Tsaftari, 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]diazanyl]-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-]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, 1941.
- [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 benzyldene) 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.

