تحضير الكاشف العضوي2{(4،2 ثنائي مثيل فنيل) ازو }-4،5- ثنائي فنيل اميدازول ازو واستخدامه في التقدير الطيفي لايون النيكلII.

عبد الله محمد علي
جامعة الكوفة/ كلية التربية للبنات

مثنى صالح مشكور
جامعة الكوفة/ كلية العلوم

محمد خيون كحلول
جامعة الكوفة/ كلية العلوم

الخلاصة

تضمن البحث تحضير الكاشف العضوي الجديد2 {(4،2 ثنائي مثيل فنيل) ازو }-4،5- ثنائي فنيل اميدازول ازو (DMPAI) واستخدامه في التقدير الطيفي لايون النيكل (II) والذي تم تشخيصه بواسطة تقنية F.T.I.R و Uv. Vis. واستخدامه في تقدير كميات مايكروغرامية من ايون النيكل بطريقة تحليلية طيفية سهلة و سريعة و حساسة .

حضر المعقد من تفاعل الكاشف العضوي مع ايون النيكل عند دالة حامضية (PH=4) وبنسبة مولية(فلز:ليكاند) (2:1) من الايون المركزي الى الكاشف العضوي عند الطول الموجي الاعظم 483 نانومتر ومعامل الامتصاص المولاري x 1.995 10^{+3} لتر.مول$^{-1}$. سم$^{-1}$ وجد ان التراكيز التي تطاوع قانون بيرلامبرت مساوية الى (3– 0.25)جزءبالمليون وبلغت قيمة ثابت الإستقرارية للمعقد المتكون $1.4*10^{7}$لتر^{2}.مول^{2} كذلك تم تحديد قيم R.S.D% ,Re% ,Erel% وهي 98.77 , 1.6 1.23-, على التوالي كما استعملت بعض العوامل لحجب الأيونات المتداخلة وطبقت الطريقة الطيفية لقياس النيكل في إحدى حشوات الأسنان .

Abstract

The research includes the preparation of organic reagent 2[(2,4 Dimethyl phenyl) azo}-4,5 diphenyl imidazol , and this reagent identified by using F.T.I.R. and Uv. Vis. Techniques, then using of determination of Nickel(II).

When preparation of complex from reaction organic reagent with Nickel(II) ion at PH 4 and 1:2 from center ion to organic reagent at λ_{max} 483 nm and molar absorptivity 1.995 x 10^{+3} L. mol^{-1} .cm^{-1}, Beer s law was obeyed in the range (0.25 -3.0)µg.ml^{-1} ,and the stability constant of this complex $1.4 *10^{7}$ L^{2}.mole^{2}

The precision and accuracy determine by (Erel , Re , R.S.D)% is (-1.23,98.77,1.6)% respectively ,then use some material to masking of the interferences ions and finely applied this method of measurement of Nickel in teeth alloy

المقدمـــة

تقدير الكميات القليلة جداً من النيكل اصبحت مهمة في كثير من المجالات مثل البيئة والمستحضرات الصيدلانية والكيمياء الحياتية, إضافة إلى وجوده في خلايا الحيوانات ومكونات الطعام والشراب[1,2] ,وبذلك إزداد عمل الكيمياويون في إستحداث وإكتشاف العديد من الطرق والكواشف في تقدير النيكل منذ إكتشافه في سنة 1751م [3] فقد قام محمد و جماعته [4] بتقدير النيكل بالتسحييح المجهادي مع EDTA بإستخدام قطب إنتقائي وبمدى تركيز(10^{-1} -10^{-7}) مولاري كما قام Liu وجماعته [5] بإستخدام الكاشف 2-(6-methyl benzothiozolyl azo) 5-diethyl amino phenol في تقدير النيكل وبمدى تركيز 2.8 – 0.04 جزء بالمليون وبحد كشف 0.01 جزء بالمليون .ومن الكواشف الاخرى التي استخدمت في تقدير النيكل Azocalix(4)arene [6] و 2-acetylthiophene thiocyanate [7] كما تمكن Kumer وجماعته [8] في تقدير النيكل في سبائك مختلفة باستعمال الكاشف Salicyl aldehyde -3- oxo butanoyl hydrazone عند طول موجي 405 nm وبمعامل امتصاص مولاري 3.025×10^{5} لتر . مول$^{-1}$. سم$^{-1}$ وبمدى تركيز 0.0117 – 0.117 جزء بالمليون .

في هذا البحث تم تحضير الكاشف العضوي الجديد 2{(4،2 ثنائي مثيل فنيل) ازو }-4،5- ثنائي فنيل اميدازول ازو واستخدم في تقدير كميات نزرة جدا من ايون النيكل الثنائي في المحاليل المائية وكانت الطريقة الطيفية حساسة وسريعة وسهلة وعند درجة حرارة الغرفة .

الجزء العملي

الاجهزة الكيميائية

1-جهاز قياس الأشعة تحت الحمراء نوع(Shimadzu S 8400 F.T.I.R)
2-جهاز قياس الأشعة فوق البنفسجية والمرئية نوع303 DT spectrophotometric
3-جهاز مطيافية الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية نوع (Uv. Visible spectrophotometric 1650 pc)

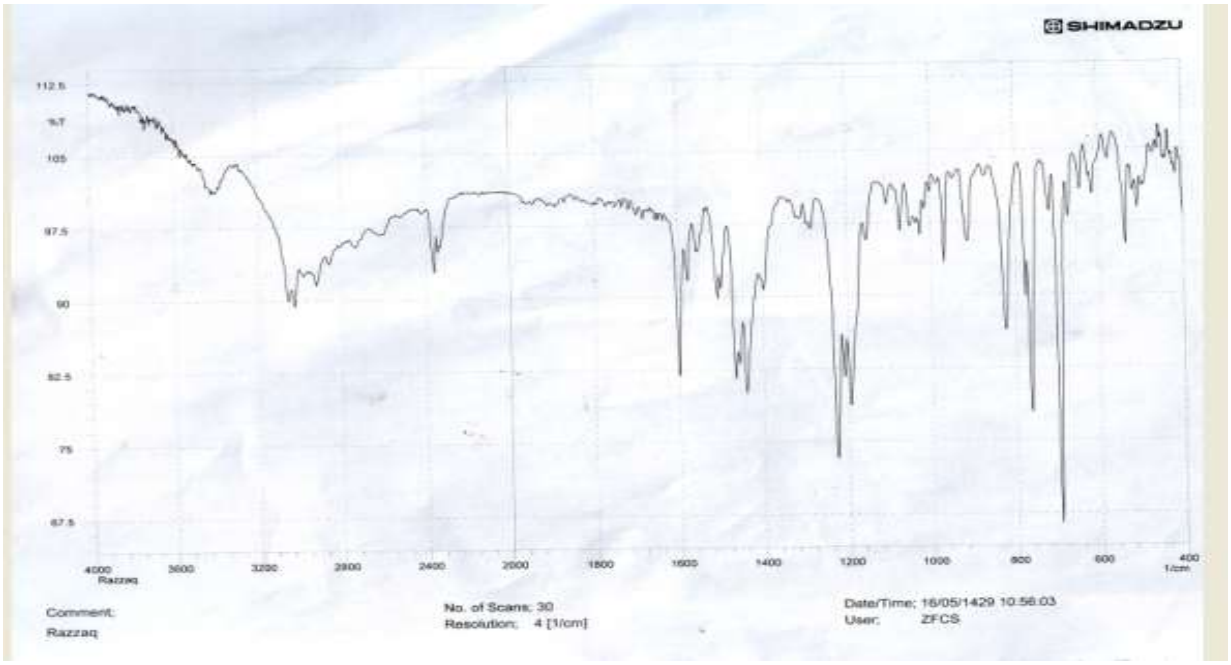
تحضير الكاشف

تم تحضير الكاشف باستعمال الطريقة التي استعملت لتحضير مركبات الازو اميدازول [9] . حضر محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف باخذ 2 مل من الحامض المركز في 50 مل ماء مقطر واضيف الى(1.21 غم ,10 مليمول)من 4,2 ثنائي مثيل انلين مع التحريك والتبريد الى الصفر المئوي , 10 مل من محلول نتريت الصوديوم(0.7 غم ,11 مليمول) اضيفت ال المحلول قطرة فقطرة مع المحافظة على درجة الحرارة بين (5-0)°م عندها تكون ملح كلوريد الدايزونيوم الذي ازوج مباشرة مع (2.2 غم , 10 مليمول) من 5,4 ثنائي فنيل ازو اميدازول الذائب في خليط من 50 مل من الايثانول المطلق و 25 مل من 10% محلول هيدروكسيد الصوديوم مع التحريك لمدة ساعة عند الصفر المئوي ثم عادل المحلول الاحمر بواسطة حامض الهيدروكلوريك المخفف لحين الوصول الى دالة حامضية تساوي 6.0 بعدها يرسب ناتج التفاعل البرتقالي اللون ثم يجفف بالهواء ثم تجري له عملية اعادة بلورة لمرتين بواسطة الايثانول الساخن, بلغت نسبة الناتج 60% بوزن 2.172 غم .و كانت درجة انصهاره بين (229 – 232)°م .

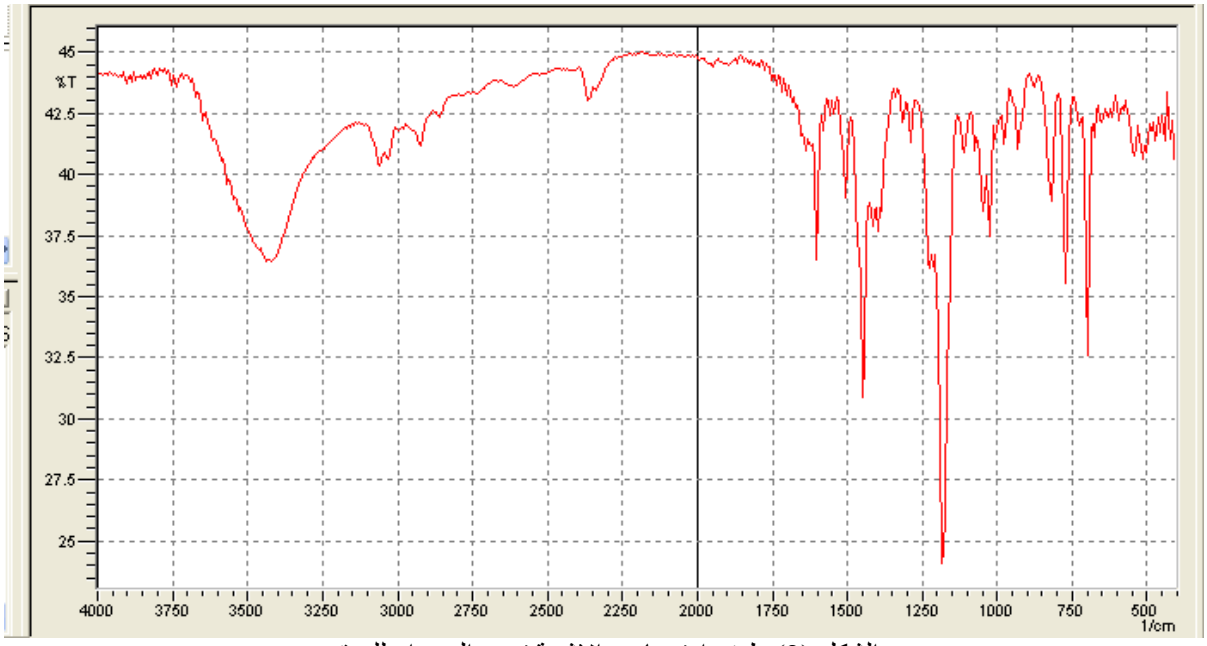
1- محلول النيكل القياسي
حضرمحلول النيكل بتركيز 1000 جزء بالمليون بإذابة 0.313 غم من نترات النيكل في 100 مل ماء مقطر
2- محلول الكاشف القياسي
حضر 1×10^{-3}مولاري من محلول الكاشف بإذابة 0.0352 من الكاشف في 100 مل من الأبثانول االمطلق .

ا لنتائج والمناقشة

طيف الاشعة تحت الحمراء
الحزمة الخاصة للاصرة(C=N).
اظهر شكل رقم(1) طيف الاشعة تحت الحمراء للكاشف حزمة قوية عند الموقع (1600cm-1) والتي تعود هذه الحزمة الى اهتزازات مط الآصرة (C=N)v لحلقة الاميدازول[10] وقد لوحظ في الشكل رقم (2) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد حصول تغير في موقع وشدة هذه الحزمة دليل على حصول حالة تناسق مع الايون الفلزي .
الحزمة الخاصة للاصرة (N=N) الازوجسرية :
تعتبر هذه الحزم مهمة في دراسة اطياف ليكاندات الازو الانها تشكل موقع للتناسق مهم في هذه الليكاندات , ومن خلال دراسات العديد من الباحثين لاطياف الاشعة تحت الحمراء لمثل هذا النوع من الليكاند التي تم التاكيد فيها على ان حزم الامتصاص الواقعة ضمن المدى (1481cm-1) تعود الى الاهتزاز المطي لهذه الاصرة[11] كما هو واضح في الشكل رقم (1) اما في الشكل رقم (2) فلوحظ تغير واضح في هذه الحزمة يدل على حصول التناسق مع الايون الفلزي وقد اكدت دراسات الاشعة السينية ان الذرة التي اشتركت في عملية التناسق هي الذرة البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة.



شكل (1) طيف الاشعة تحت الحمراء للكاشف

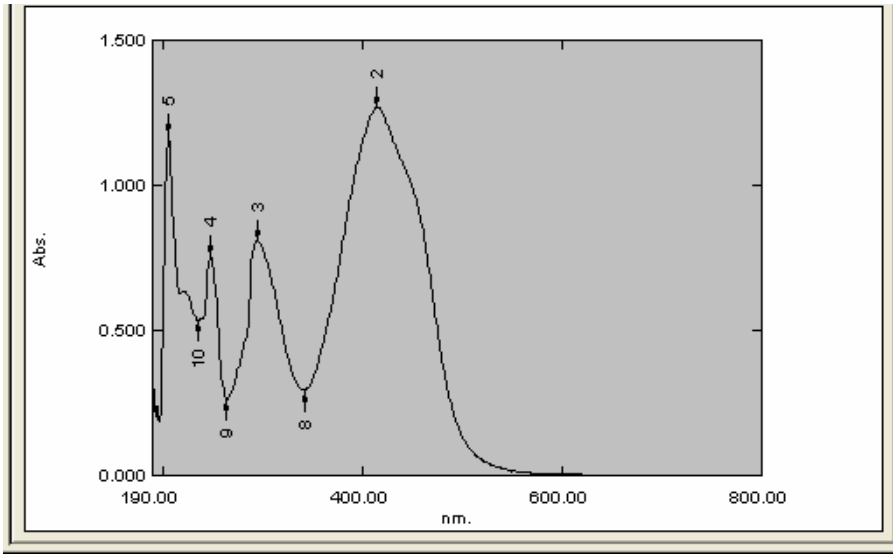


الشكل (2) طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء للمعقد

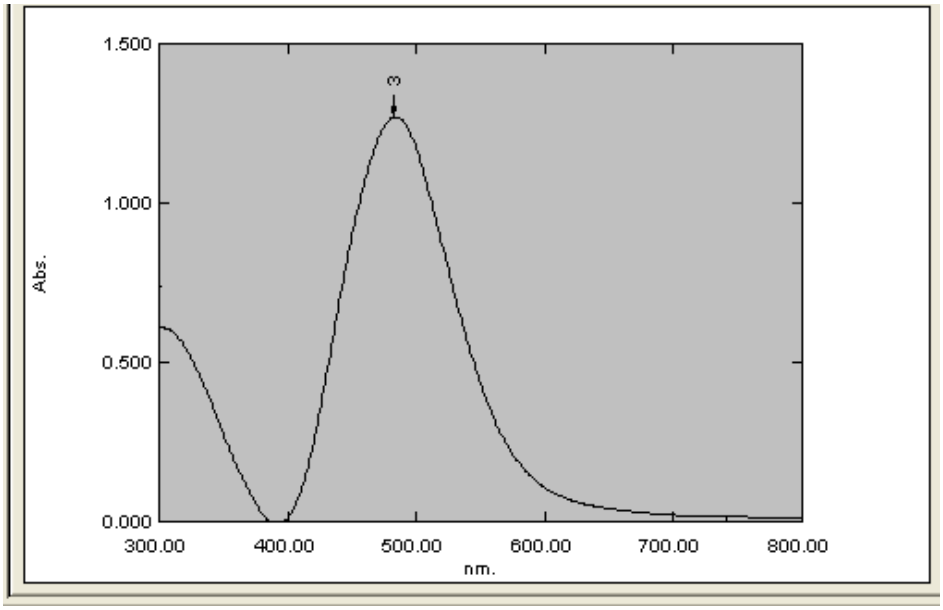
2 - **دراسة تفاعلات النيكل الثنائي مع الكاشف** (DMPAI)

أ-***أطياف الإمتصاص***

يبين الشكل (3) طيف إمتصاص الكاشف في المنطقة المرئية وما فوق البنفسجية والذي أظهر محلوله قيمة إمتصاص عظمى عند 415 نانومتر والتي تشير إلى إنتقالات π الى π^* بينما الشكل (4) يمثل طيف إمتصاص المعقد في المنطقة المرئية وما فوق البنفسجية والذي أظهر قيمة إمتصاص عظمى عند 483 نانو متر .



شكل (3) طيف إمتصاص الكاشف في المنطقة المرئية وما فوق البنفسجية



شكل (4) طيف امتصاص للمعقد في المنطقة المرئية وما فوق البنفسجية

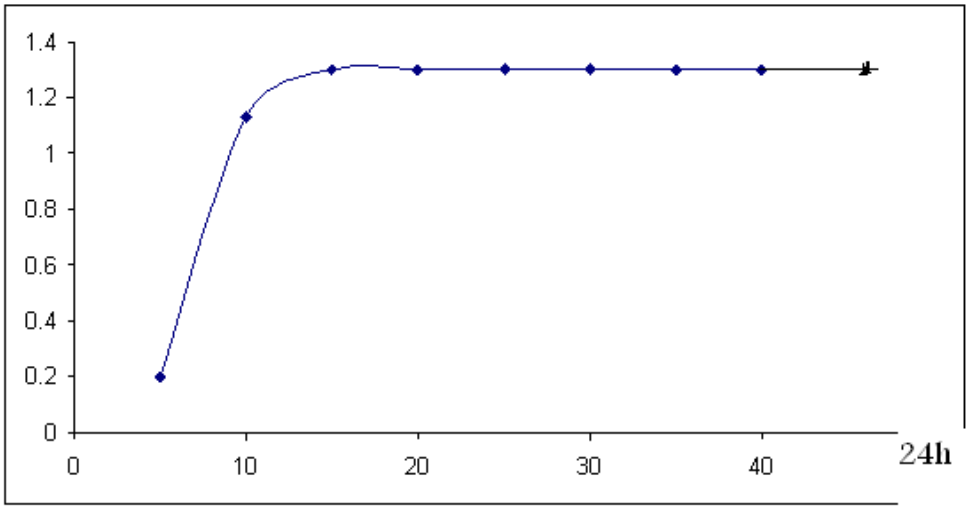
ب- **الحجم الأفضل للكاشف**

عند أخذ حجوم تراوحت بين (0.5-4) مل من الكاشف ذو التركيز($1\ 10\ x^{-3}$)مولاري إلى (1) مل من ايون النيكل الثنائي ذو التركيز 10 جزء بالمليون ,تبين أن 3 مل هو أفضل حجم .

حجم الكاشف بالمليلتر	الأمتصاص عند الطول الموجي483 نانومتر
0.5	0.078
1.0	0.139
1.5	0.223
2.0	0.281
2.5	0.354
3.0	0.410
3.5	0.402
4.0	0.405

جـ تاثير الفترة الزمنية

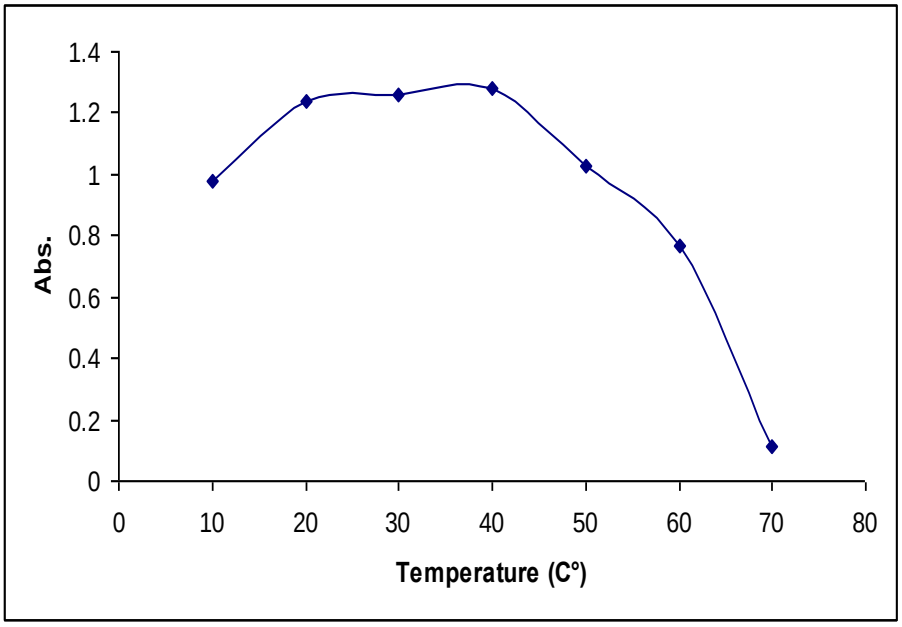
يبين الشكل (5) ان الزمن اللازم لاكمال التفاعل هو 15 دقيقة لتركيز(30) جزءبالمليون من النيكل الثنائي و (3مل) من (1 10 x $^{-3}$)مولاري من الكاشف وان المعقد مستقر الى فترة 24 ساعة مما يدل على ثبوتية المعقد.



شكل (5) تاثير الفترة الزمنية على المعقد

د-تأثير درجة الحرارة

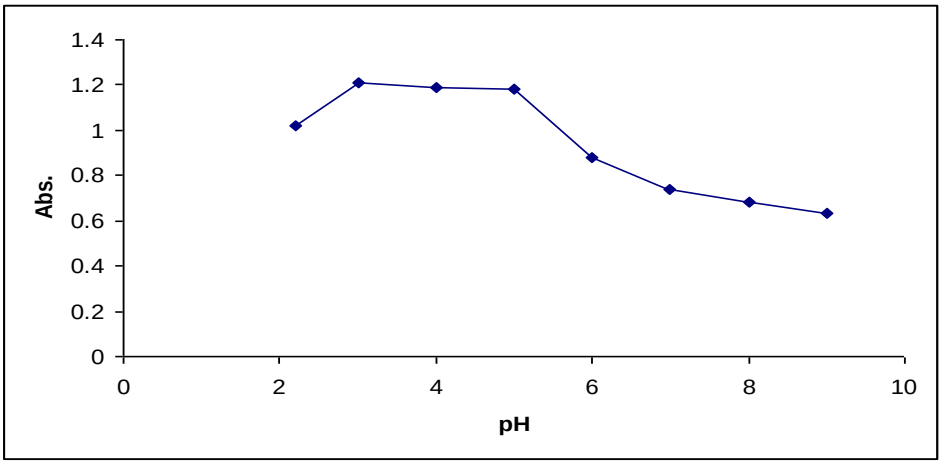
اظهر الشكل (6) بان أفضل درجة حرارية لتركيز(30) جزءبالمليون من النيكل الثنائي و (3مل) من (1 10 x $^{-3}$) مولاري من الكاشف لتكوين المعقد تكون ما بين(20 – 40)°م اما بعد 40 °م فان المعقد يكون في حالة تفكك.



شكل (6) تأثيردرجة الحرارة على المعقد

هـ- تاثير الدالة الحامضية

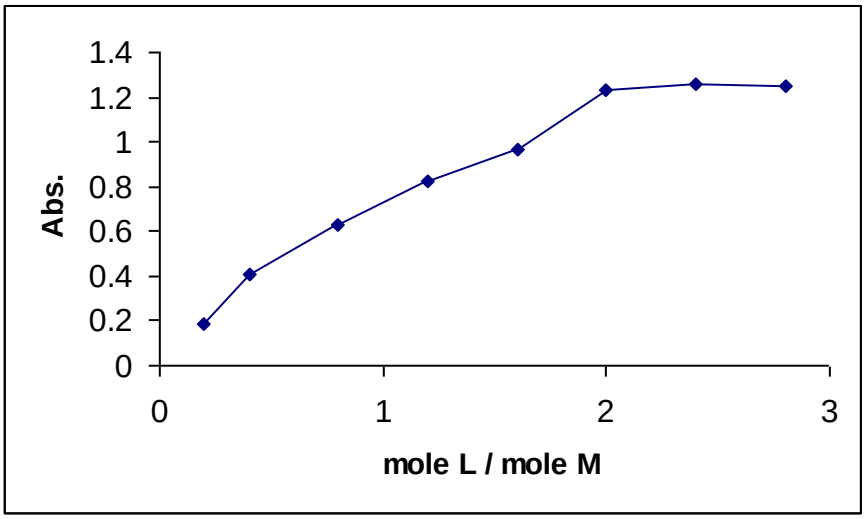
يبين الشكل (7) بان افضل دالة حامضية لتركيز(30) جزءبالمليون من النيكل الثنائي و (3مل) من (1 10 x^{-3}) مولاري من الكاشف لتكوين المعقد عند مدى (5 -3) اما قبل 3 فان ايون الاوكزنيوم ينافس ايون النيكل مع الكاشف لذلك يحصل انخفاض في قيمة الامتصاص اما بعد 5 فتحصل ايضا انخفاض في قيمة الامتصاصية وذلك بسبب تكوين هيدروكسيد النيكل .



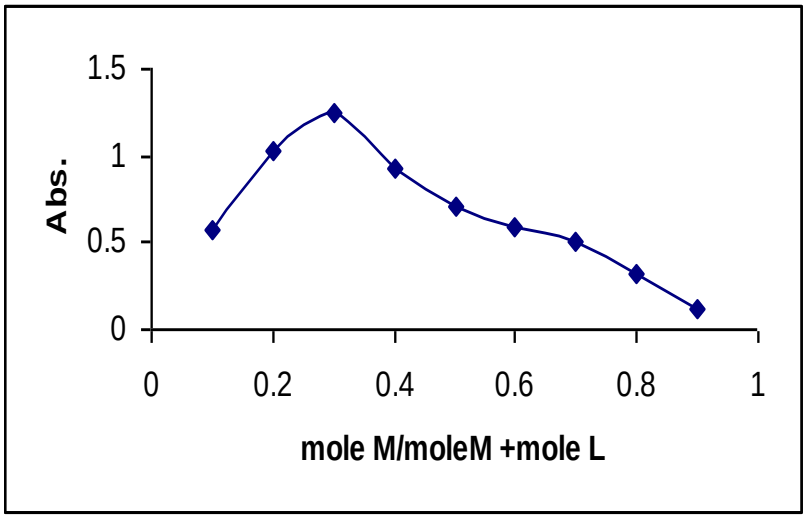
(7) تاثير الدالة الحامضية على المعقد

تحديد نسبة الفلز الى الكاشف[12]

يبين الشكل (8) و (9) طريقتي النسبة المولية والتغيرات المستمرة لمعقد النيكل , اذ يستنتج في هذين الشكلين ان نسبة الفلز الى الكاشف هي 2:1 عند دالة حامضية =4 وتم حساب ثابت الاستقرارية للمعقد ووجد بانه 1.4 × 10 ^{7}) لتر^{2} . مول$^{-2}$ مما يدل على استقرارية المعقد .



شكل (8) طريقة النسبة المولية لمعقد النيكل عند الدالة الحامضية=4

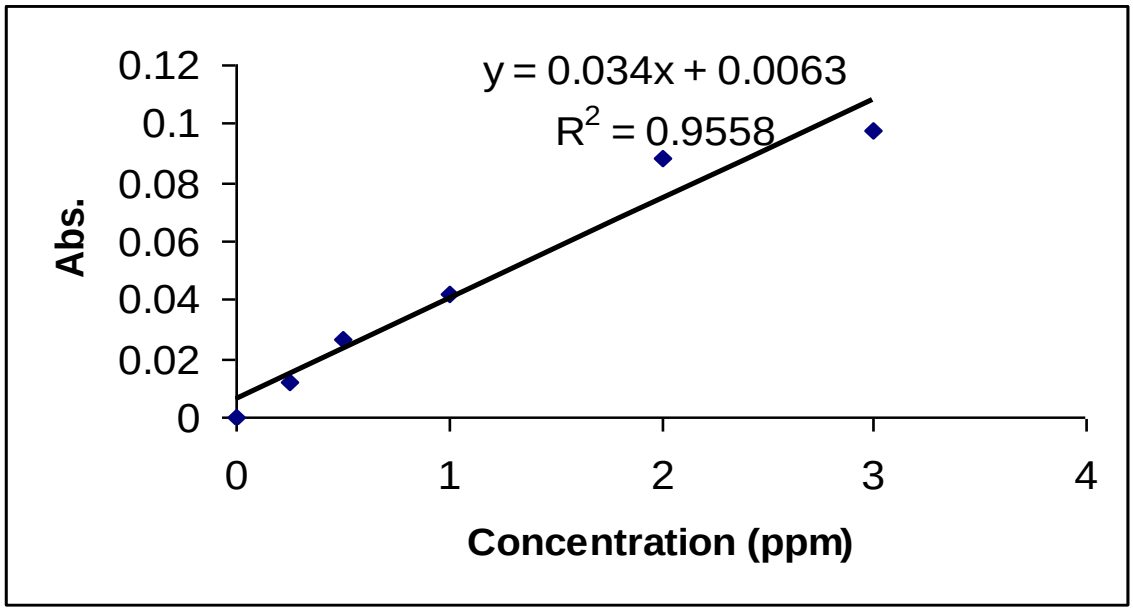


شكل (9) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد النيكل عند الدالة الحامضية=4

الخواص التحليلية

أ- منحني المعايرة

يظهر الشكل (10) مطاوعته لقانون بيرلتراكيز بين (3 – 0.25) جزءبالمليون من محلول النيكل مع الكاشف عند 483 نانومتر وبمعامل ارتباط 0.9556 وبحد كشف 0.21 جزءبالمليون وبمعامل امتصاص مولاري 1.995 x10 $^{3+}$ لتر . مول$^{-1}$. سم$^{-1}$



شكل (10) منحني معايرة لمعقد النيكل

ب-الدقة والضبط

من خلال قيم الانحراف القياسي المئوي ونسبة الاستيعادية و الخطأ النسبي المبينة في الجدول (1) تبين بان الطريقة ذات دقة وضبط جيدين

R. S. D%	1.6
Re.%	98.77
Erel%	-1.23

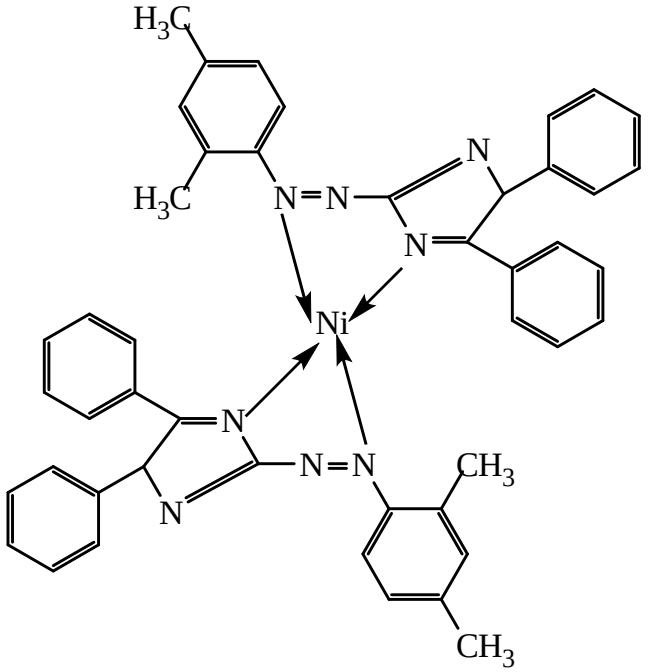
ا لحجب [13و14]

تم استخدام مجموعة من عوامل الحجب بتركيز (0.1) مولاري مع ايون النيكل بتركيز (2)جزء بالمليون و هي كالآتي:
(oxalic acid , sodium floride , ascorbic acid , citric acid , tartaric acid , 1.10 –phenanthrolin , sulfosalcylic acid)

وقد تبين أن citric acid ,oxalic acid, 1.10 –phenanthrolin لا تؤثر على امتصاصية المعقد واستخدمت كعوامل حجب في الدراسة كما في الجدول أدناه.

عامل الحجب (0.1) مولاري ودالة حامضية=4	الامتصاص
oxalic acid	0.095
sodium floride	0.036
ascorbic acid	0.46
citric acid	0.093
tartaric acid	0.021
1.10 –phenanthrolin	0.091
sulfosalcylic acid	0.033

اقتراح الصبغة التركيبية للمعقد المتكون



التطبيقات

تم اجراء تطبيق الطريقة التحليلية المتبعة لتقدير النيكل في احدى حشوات الاسنان حيث كانت النسبة الحقيقية للنيكل في الحشوة 0.7% اما عند تقدير النسبة بهذه الطريقة فكانت % 0.66

REFRENCE

1- K.Lee,M.Oshima and Smotomizo , Anal . Sci . , , 20 , 1423, (2004)
2- H . W . Qoo , Y. chang , H . , and Q , song Yc , J . Korean chemic , Soc . , 22 , 6, (2001)
3- A . A . Kassam , M . Sc . Thesis , Babylon university (2005)
4- M . H . Mashhadizaden , and A . Momeni , Talanta , 59 , 47 (2003)
5- Q . Liu , J .Liu , Y . Tong , and J . cheng , Anal . chin . Acta . , 269 , 223 (1992)
6- S . K . Kumar , P . S . Rao , L . Krishnaiah , B . Jayarj , and P . chiranjeevi , Anal . sci. , 20 , 95 , (2004)
7- Q.Ma, H.Ma , M.Su , Z.Wang ,L. Nie , and S.Liang ., Anal.Chim.Acta, 439,73 (2001).
8- R.S.Lokhande .,et.el .,Asian .Chem., 14,153,(2002).
9- A.M.Ali,A.S.Hussein and L.A.Mohemmed, kufa Med.Journal. , , 10(1) , 362 ., 2007
10- K . Luttke , and W . Zeit , Electrochem. , 64 ,650 (1960)
11- K.Veno ,J.Amen Chem. Soc. ,(1957),79,3066 .
12- W . C . Vosburgh , and G . R . Cooper , J . A m . chem. . Soc . , 63 , 347, (1941).
13- W . Abd AL-Azezz , ph . D . Thesis , Babylon university (1999)
14- H . Shuker , M . Sc . Thesis , Mosul university ,(1990)