

## Determination Of Copper Ions (II) In Aqueous Solutions Using Organic Reagent 3-Hydroxy-4 - [(2-Hydroxy Benzylidene) Amino] Naphthalene Sulphonic Acid-1 (HHBAN) By Spectrophotometric method)

(تحديد أيونات النحاس الثنائي في المحاليل المائية باستخدام الكاشف العضوي ٣-هيدروكسي - ٤ - [(٢-هيدروكسي بنزليدين) أمينو] نفتالين-١ - حمض السلفونيك (HHBAN) بالطريقة الطيفية اللونية)

Mohammad Maarouf : Faculty of Pharmacy Al-Sham Private University\_Latakia\_Syria.

Ammar Ismaiel  : Organization of Technological Industries\_ Latakia\_Syria.

Corresponding: [mohammadmaarof53@gmail.com](mailto:mohammadmaarof53@gmail.com)

Submitted date: 2025 - Accepted date: 2025.

### ABSTRACT

Spectrophotometric methods using organic reagents are the most widely used methods because of their rapid, simplicity, low cost, and wide applications. In this research, the possibility of forming a colored complex between copper (II) and the reagent 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxy benzylidene) amino] naphthalene Sulphonic Acid-1 to determine copper (II) in aqueous solutions by spectrophotometric method was studied. This research aims to use the reagent to determine copper (II) in aqueous solutions by the Spectrophotometric method and through the formation of a stable and colored complex, determine the limit of detection, study spectral properties for the complex, and then compare it with other organic reagents. The method focused on the following sections: choosing the optimum pH and temperature, testing some organic solvents and choosing the optimum solvent, determining the molar ratio, the molar absorptivity and stability constant, the optimum concentration of the reagent and the sequence of additions, the liner range, studying the effect of blocked ions, and finally testing the method on lab-prepared samples for copper (II). Practical experiments revealed that the reagent reacts with Copper ions in Britton buffer medium (pH=7) and acetonitrile as a solvent (4%) at room temperature to give an orange complex ( $\lambda_{max}=430nm$ ). The composition of complex is [(Cu:L)-(1:2)] and the molar absorptivity and stability constant are calculated and found to be  $\epsilon=3.236 \times 10^4 l.mol^{-1}.cm^{-1}$  and  $\beta k = 0.5749 \times 10^3$ . Calibration is linear over the range (0.3-6) mg/l and the detection limit was 0.02 mg/l. The proposed method was examined on standard solutions of Copper, and RSD% in the range (0.25-5.26)%, and the recovery (95-102.5)%. We conclude from the results that the method is valid and accurate and the proposed reagent can be used to determine copper ions.

**Keywords:** 3-Hydroxy-4-[(2-Hydroxy Benzylidene) Amino] Naphthalene Sulphonic Acid-1, Direct Spectrophotometric Method, Copper (II).

### المخلص

تُعد الطرائق الطيفية باستخدام الكواشف العضوية من أكثر الطرائق استخداماً نظراً لسرعتها، وبساطتها، وكلفتها المنخفضة، وتطبيقاتها الواسعة؛ إذ تم في هذا البحث دراسة إمكانية تشكيل معقد ملون بين النحاس (II) والكاشف ٣-هيدروكسي - ٤ - [(٢-هيدروكسي بنزليدين) أمينو] نفتالين-١ - حمض السلفونيك من أجل استخدامه في تحديد النحاس (II) في المحاليل المائية بالطريقة الطيفية الضوئية اللونية،

ويهدف هذا البحث إلى استخدام الكاشف لتحديد النحاس (II) في المحاليل المائية بالطريقة الطيفية اللونية من خلال تشكيل معقد ثابت وملون معه، وتحديد حد الكشف ودراسة الخصائص الطيفية للمعقد المتشكل، ثم مقارنته مع كواشف عضوية أخرى. تركزت الطريقة على المحاور الآتية: اختيار درجة الـ pH ودرجة الحرارة المثلى، اختبار عدد من المذيبات واختيار المذيب الأمثل، تحديد النسبة المولية، تحديد ثابت استقرار المعقد ومعامل الامتصاص المولاري وتحديد تركيز الكاشف الأمثل وتسلسل الإضافات، تحديد المجال الخطي ودراسة تأثير الأيونات المعيقة، وأخيراً اختبار الطريقة على عينات تجريبية محضرة مخبرياً للنحاس (II). أظهرت التجارب العملية أن الكاشف يتفاعل مع النحاس (II) بوجود منظم البريتون  $\text{pH}=7$  والأسيتونتريل كمذيب بنسبة (٤٪) في درجة حرارة المختبر ليعطي معقداً بلون برتقالي ( $\epsilon 430 \text{ nm}$ )، فكان تركيب المعقد من الشكل  $[(\text{Cu:L})-(1:2)]$  وقيمة معامل الامتصاص المولاري  $1.0 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  وثابت تشكل المعقد  $K = 0.5749 \times 10^3$ . درست العوامل المؤثرة في عملية تشكيل المعقد نحاس - كاشف كافةً، وكانت الخطية محققة ضمن المجال (٠.٣-٦)  $\text{mg/l}$  وحد كشف قدره  $0.02 \text{ mg/l}$ ، وتراوح قيم الانحراف المعياري النسبي المئوي ضمن المجال (٠.٢٥-٥.٢٦) % والاسترجاعية ضمن المجال (٩٥-١٠٢.٥) %، نستنتج من النتائج بأن الطريقة تتمتع بصحة ودقة، وبالتالي إمكانية استخدام الكاشف المقترح في تحديد أيونات النحاس.

**الكلمات المفتاحية:** ٣-هيدروكسي-٤- [٢-هيدروكسي بنزليدين] أمينو [نفتالين-١-حمض السلفون، طريقة طيفية مباشرة، النحاس (II)].

## المقدمة

ومرض السكري، واضطرابات في الكلى، وتخرب الكبد، ويسبب التعرض لسويات مرتفعة منه إلى تشنجات وآلام في البطن وتلف الكبد وغثيان وإسهال وتقيؤ وقد يؤدي في النهاية إلى فشل في أعضاء الجسم (كبد، كلى) ومن ثم الوفاة، وبالتالي أُنجزت العديد من الأبحاث لتحديد النحاس في العينات المختلفة [2]. حُد النحاس (II) باستخدام الكاشف 7-برومو-2-نترزو-1-أوكزانفتالين-3،6- ثنائي حمض السلفونيك في المحاليل المائية؛ إذ تشكل معقد ملون عند طول موجة امتصاص أعظمي قدره  $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$  و  $\text{pH}=4$ ، وكانت آلية محققة ضمن مجال التراكيز  $0.5-15 \text{ } \mu\text{g}/25\text{ml}$  وبمعامل امتصاص مولوي قدره  $\epsilon = 5.8824 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  وبلغت قيمة كل من حد الكشف وحساسية ساندل  $0.141 \text{ } \mu\text{g}/25\text{ml}$  و  $0.0092 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2$  على التوالي [3]. طُبقت طريقة طيفية استخلاصية لتحديد النحاس (II) باستخدام الكاشف 2-كلورو بنزالدهيد ثيوكاربوهيدرازون، من خلال تشكيل معقد ملون عند  $\text{pH}=7.4$ ،  $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$  وكانت الخطية محققة ضمن مجال التراكيز (٢.٥-17.5)  $\text{ppm}$  وبمعامل امتصاص مولوي  $\epsilon = 0.3429 \times 10^4$

احتلت مطيافية الأشعة فوق الأشعة البنفسجية والمرئية باستخدام الكواشف العضوية مكانة لا يُستهان بها بين الطرائق الطيفية نظراً لإمكاناتها الكبيرة ولا تساع المجالات البحثية التي يمكن أن تغطيها هذه الطريقة، كتحديد ثوابت تشكّل المعقدات، ومعامل الامتصاص المولي، وعدد التساند، ونسبة الارتباط في جزيئة المعقد المتشكل؛ إذ استخدمت تقانات عدة وطرائق تحليلية مختلفة في تحديد سويات العناصر الثقيلة في العينات المختلفة مثل: الامتصاص الذري، الكروماتوغرافيا، الفولط أمبيرومتري، لكن الطرائق الطيفية باستخدام الكواشف العضوية هي من أكثر الطرائق استخداماً نظراً لسرعتها، وسهولتها، وكلفتها المنخفضة، وتطبيقاتها الواسعة [1]. يُعد النحاس من العناصر النشطة حيوياً؛ إذ إن لمركباته تأثيراً قوياً في أنشطة الكائنات الحية، مثل عملية الاستقلاب ووظائف الأعصاب ونمو العظام، يؤدي التعرض قصير الأمد للنحاس عن طريق الغذاء (بروتينات ودهون...الخ) إلى أضرار في الجهاز الهضمي لكن قدرة النحاس المعدني على التفاعل مع الغشاء المخاطي للمعدة أقل منه في حالة النحاس الأيوني الذي يكون مصدره الرئيس هو المياه، أما التعرض طويل الأمد للنحاس يؤدي إلى فقر الدم،

بين 4 - 7.63 mg/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 عند طول موجة امتصاص أعظمي  $\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$ ،  $\text{pH} = 2$  و بمعامل امتصاص مولاري قدره  $1.25 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ، وكانت الخطية محققة ضمن مجال التراكيز (0.02-8) mg/l وبحد كشف قدره 0.006 mg/l [9]. تتجلى أهمية البحث في تطوير طريقة تحليلية باستخدام كاشف جديد ولأول مرة 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.

### المواد والطرائق

اعتمد أسلوب البحث العلمي التطبيقي القائم على دراسة المعقدات وتحديد الشروط المثلى لتشكيلها (درجة الـ pH، المنظم الأمثل، درجة الحرارة، تركيز الكاشف الأمثل، المذيب العضوي الأمثل) في الوسط المائي، بالإضافة إلى تحديد نسبة الارتباط في المعقد المتشكل (طريقة التغير المستمر، طريقة النسبة المولية) وحساب كل من معامل الامتصاص المولي وثابت استقرار المعقد (طريقة شفارتزناخ)، أُجريت جميع الحسابات الاحصائية بعد اعتماد ثلاثة تكرارات  $n = 3$  والحصول على القيم  $(X_i)$ ، إذ حُسبت القيمة الوسطية من العلاقة الآتية:  $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$ ، ولتحديد صحة ودقة الطريقة تم حساب الانحراف المعياري من العلاقة:

$1.01851 \mu\text{g/cm}^2$  وحساسية ساندل  $0.01851 \mu\text{g/cm}^2$ ، طُبقت هذه الطريقة بنجاح على عينات مختلفة مثل (السبائك، المستحضرات الصيدلانية، الخضار الورقية، المياه، الأسمدة) [4]. حُدد النحاس (II) بطريقة طيفية باستخدام الكاشف إريثرومايسين حيث شكل معه معقداً ملوناً عند طول موجة امتصاص أعظمي  $\lambda_{\max} = 404 \text{ nm}$  و  $\text{pH} = 5$ ، وكانت الخطية محققة ضمن مجال تراكيز تتراوح بين (2.5-30)  $\mu\text{g/ml}$  وبمعامل امتصاص مولي قدره  $2.5 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ، وبلغت قيمة كل من حد الكشف وحساسية ساندل  $0.27 \mu\text{g/ml}$  و  $0.28 \mu\text{g/cm}^2$  على التوالي. [5]. 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  $0.175 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ، وتراوحت الخطية ضمن مجال التراكيز (0.05-500) mg/l، طُبقت هذه الطريقة على عينات المياه والسبائك [6]. استُخدم الكاشف 2-أمينو-4-((4-نتروفينيل) ديازينيل) بيريدين-3-ول في تحديد النحاس الثنائي (II) من خلال تشكيل معقد ملون معه عند طول موجة امتصاص أعظمي  $\lambda_{\max} = 565 \text{ nm}$  و  $\text{pH} = 8$ ، وبمعامل امتصاص مولي قدره  $1.1 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  وكان قانون بير-لامبرت محققاً ضمن مجال التراكيز (10-180)  $\mu\text{g/ml}$  وبلغت قيمة كل من حد الكشف وحساسية ساندل  $1.36 \mu\text{g/ml}$  و  $0.056 \mu\text{g/cm}^2$  على التوالي، طُبقت هذه الطريقة بنجاح على عينات الخضار والمياه [7]. طُبقت طريقة طيفية حساسة وسريعة وبسيطة لتحديد النحاس الثنائي في عينات التربة باستخدام الكاشف 3-هيدروكسي-3-m-توليل-1-O-كاربوكسي فينيل تريازين، من خلال تشكيل معقد ملون عند طول موجة امتصاص أعظمي  $\lambda_{\max} = 405 \text{ nm}$ ،  $\text{pH} = 6$  وبمعامل امتصاص مولاري قدره  $2.8 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ، وكانت الخطية محققة ضمن مجال تراكيز تتراوح

12)، وذلك بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 2M تدريجياً إلى 25ml من المزيج الحمضي (حمض البور وحمض الخل وحمض الفوسفور) تركيزه 0.5 M حتى الوصول إلى قيمة pH المطلوبة، ثم مُدِدَت المحاليل بعد ذلك بالماء ثنائي التقطير حتى 100 ml. منظم الفوسفات: خُضِرَت سلسلة من محاليل منظم الفوسفات (6-10) pH؛ إذ أُضِيف محلول هيدروكسيد البوتاسيوم ذو التركيز 2M بصورة تدريجية أو حمض الفوسفور ذو التركيز 0.5M إلى 25ml من محلول فوسفات ثنائية البوتاسيوم 0.5 M حتى الوصول إلى قيمة pH المطلوبة، ثم مُدِدَت المحاليل بالماء ثنائي التقطير حتى 100ml. منظم الخل: خُضِرَت سلسلة من محاليل منظم خلاص الأمونيوم (3.5-9) pH، وذلك بإضافة محلول حمض الخل أو هيدروكسيد الأمونيوم تركيز كل منهما 2M بالتدريج إلى 25ml من محلول خلاص الأمونيوم تركيز 0.5M حتى الوصول إلى قيمة pH المطلوبة، ثم مُدِدَت المحاليل بالماء ثنائي التقطير حتى 100ml.

### النتائج:

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

أُضِيف 1ml من النحاس (II) بتركيز  $6.29465 \times 10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup> و 1ml من الكاشف بتركيز  $6.29465 \times 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> و 2ml من المحاليل المنظمة كلاً على حدة، لُحِظ بداية تلون المحاليل المحتوية على النحاس (II) بلون برتقالي ضمن مجال من درجات pH تراوحت بين 5-12 بوجود منظم البريتون، في حين تلونت المحاليل الشاهدة بلون وردي باهت، وتبين عند إجراء المسح الطيفي في المجال المرئي وفوق البنفسجي وجود قمة امتصاص أعظمية عند 430 nm. ما يدل على تشكل المعقد بين النحاس (II) والكاشف المقترح. استُبدِل مرة منظم البريتون بمنظم الخل (3.5-9) pH الشكل (ب-1)، ثم بمنظم الفوسفات (6-10) pH الشكل (ج-1)، فُحِظ

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

، والانحراف النسبي المئوي:

$$RSD\% = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100$$

حُسِبَ الخطأ المعياري التحليلي (ASE) من العلاقة:  $ASE = SD/\sqrt{n}$ ، كما حُسِبَ حد الثقة عن موثوقية (٩٥%) من العلاقة:  $ASE = \frac{SD}{\sqrt{n}}$  حيث t معامل احصائي يعتمد على عدد درجات الحرية وعلى مستوى الثقة المطلوب، وتم حساب المردود النسبي المئوي:  $Re\% = \frac{C_{Found}}{C_{taken}} \cdot 100\%$ ، مجال الخطأ النسبي في المردود:

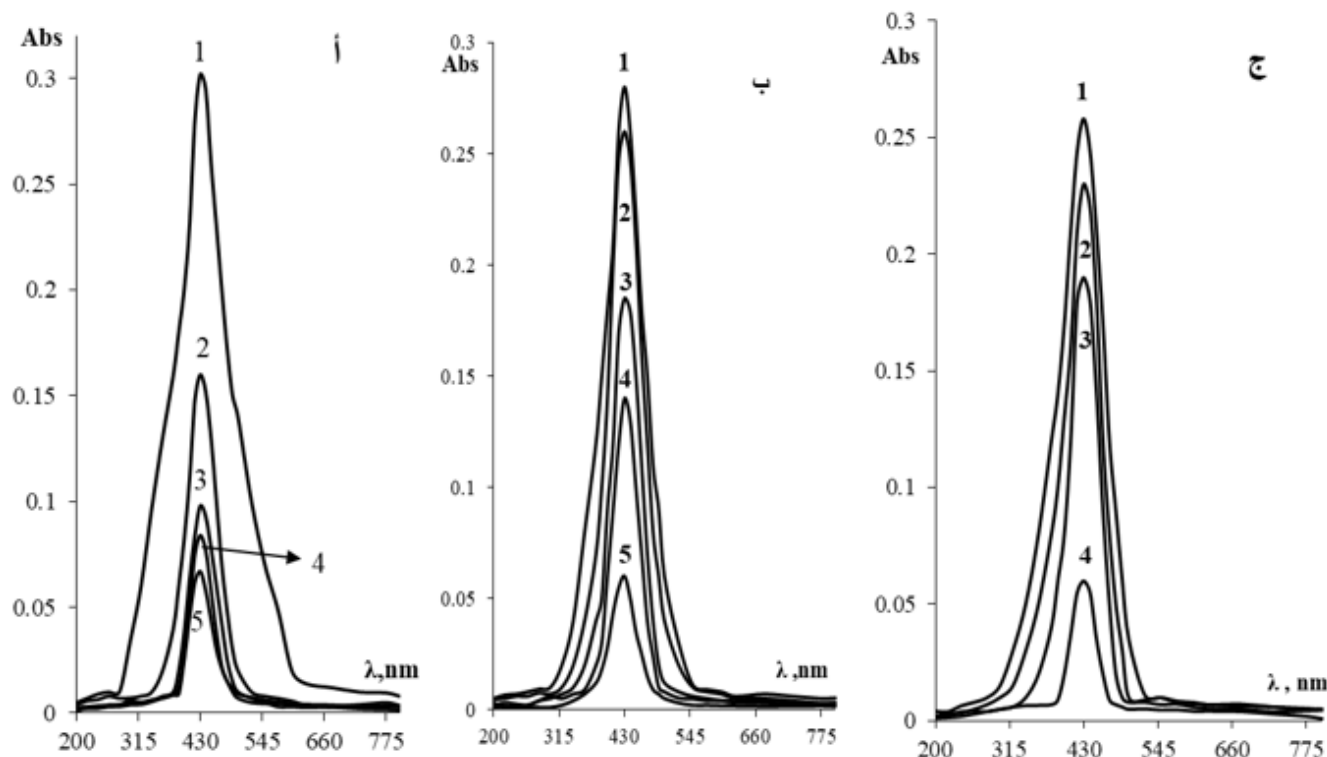
$$RE\% = \frac{R_{max}\% + R_{min}\%}{2} \pm \frac{R_{max}\% - R_{min}\%}{2}$$

بالإضافة إلى إمكان الاستفادة من المسح المرجعي والتواصل مع ما يستجد في هذا المجال من خلال شبكة الإنترنت وبعض الدوريات المتخصصة المتاحة.

### المواد الكيميائية المستخدمة

محلول أم للكاشف العضوي 3-هيدروكسي-4-إ-2-هيدروكسي بنزليدين) أمينو] نفتالين-1-حمض السلفون (M.wt=343.353g/mol) تم تحضيره بتركيز  $(1.5738 \times 10^{-2})$  بإذابة 0.1351 g في كمية قليلة من الماء ثنائي التقطير ثم يُكَمَل الحجم إلى 25ml، مذيبات عضوية مختلفة مثل الاليتون (صنف Analar إنتاج شركة BDH البريطانية 99.5 %) و ميثانول وإيثانول وساليسيل الدهيد (99%)، وحموض مثل حمض البور، حمض كلور الماء، حمض الكبريت، حمض الخل، حمض الفوسفور، محلول أم لكلوريد النحاس الثنائي (100ppm) تم انطلاقاً من محلول عياري للنحاس (II) تركيزه (1000ppm) بأخذ 2.5 ml منه وإذابتها في الماء المقطر بحجم قدره 25 ml تحضيره. منظم البريتون: خُضِرَت سلسلة من محاليل منظم البريتون (2-9) pH

تشكل المعقد أيضاً ضمن كامل مجال الـ pH بالنسبة لكلا المحلولين المنظمين.



الشكل (1): أ- المسح الطيفي للمعقد بوجود منظم البريتون عند درجات pH مختلفة وفق الترتيب الآتي:  
(pH): 1(7), 2(6), 3(8), 4(9), 5(10).

ب - المسح الطيفي للمعقد بوجود منظم الخللات عند درجات pH مختلفة وفق الترتيب الآتي:  
(pH): 1(8), 2(7), 3(6), 4(9), 5(5).

ج - المسح الطيفي للمعقد بوجود منظم الفوسفات عند درجات pH مختلفة وفق الترتيب الآتي:  
(pH): 1(7), 2(6), 3(8), 4(9).

$[L] = 6.29465 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 6.29465 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ .

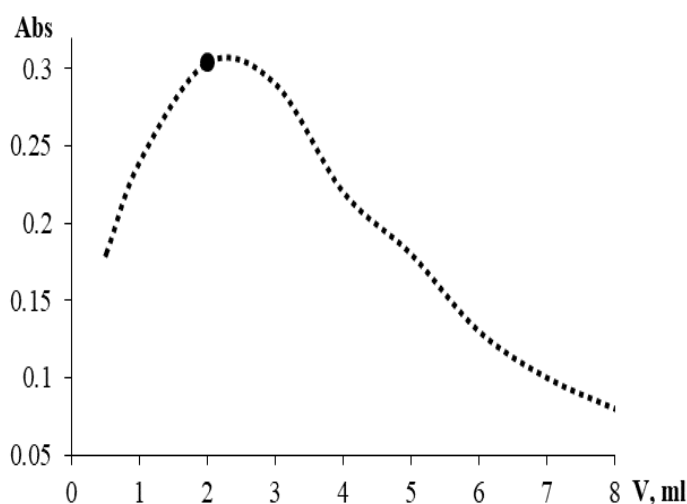
دون إضافة منظم لمقارنة امتصاصية المعقد مع مثيلاتها بوجود المنظمات الثلاثة؛ إذ استُخدمت دوارق حجمية سعة 25ml ووضعت في كل منها 1ml من النحاس (II) المحضر بتركيز  $6.29465 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  و 1ml من الكاشف المحضر بتركيز  $6.29465 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  و 2ml من المحاليل المنظمة كلاً منها وفق درجة الـ pH المثلى، تُركت الدوارق مدة نصف ساعة ثم أُكمل الحجم بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدرج. لُحظ عند إجراء المسح الطيفي الشكل (2)، بأن امتصاصية المعقد متساوية تقريباً بوجود المنظمات الثلاثة، في حين لم يتشكل المعقد في حال غياب المنظم في دورق التفاعل،

نستنتج من الشكل (أ-1) أن امتصاصية المعقد تزداد مع ازدياد قيمة pH منظم البريتون لتبلغ أقصى قيمة لها عند  $\text{pH} = 7$  لتعود وتنخفض بعد تلك القيمة، ويتكرر التجربة السابقة مرة أخرى ولكن بوجود منظم الخللات مرة ومنظم الفوسفات مرة أخرى، كانت قيمة الـ pH المثلى عند 8 من أجل منظم الخللات و  $\text{pH} = 7$  من أجل منظم الفوسفات.

## ٢- اختيار الجملة المنظمة المثلى لتشكيل المعقد:

اعتمدت هذه الدراسة على تشكيل المعقد عند درجات pH المثلى لكل منظم، أي  $\text{pH} = 7$  لمنظم البريتون و  $\text{pH} = 8$  لمنظم الخللات و  $\text{pH} = 7$  لمنظم الفوسفات، (تُركت إحدى الدوارق من

البريتون المنظم عند  $\text{pH} = 7$  بحيث تراوحت نسبته في دورق التفاعل ما بين  $(2-32)\%$ ، تُركت الدوايق مدة 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، يوضح الشكل (3) تغيير امتصاصية المعقد عند حجوم متزايدة من منظم البريتون، وذلك بإعادة دراسة تأثير درجة الـ  $\text{pH}$  في امتصاصية المعقد بوجود منظم البريتون بنسبة  $8\%$  في دورق التفاعل.



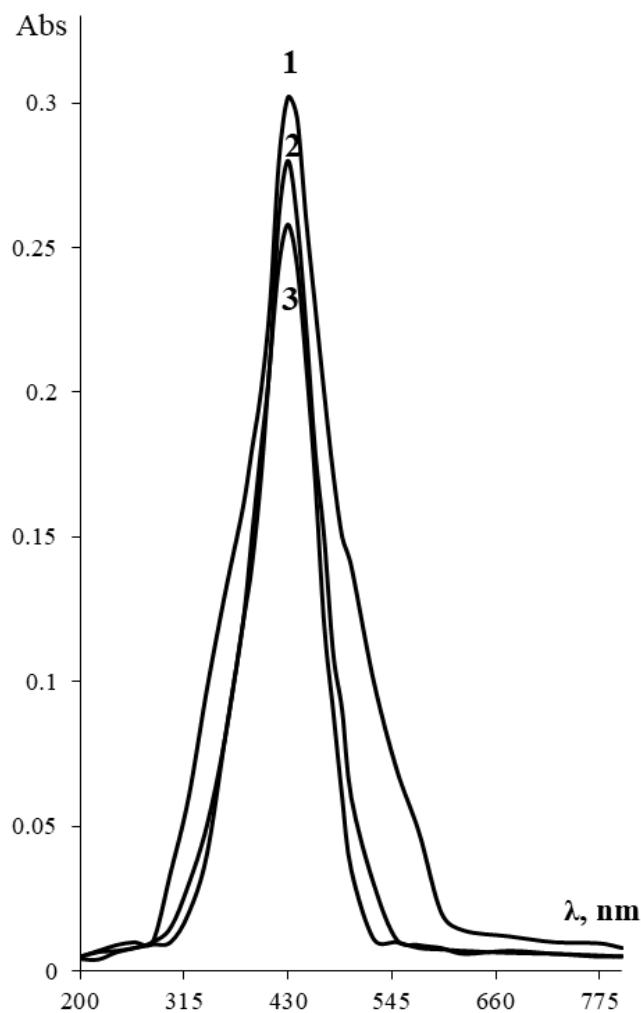
الشكل (3): العلاقة البيانية بين امتصاصية المعقد وحجم منظم البريتون.

$[\text{L}] = 6.29465 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 6.29465 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ .

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

لُدرس تأثير تغيير درجة الحرارة في امتصاصية المعقد المدروس ضمن المجال  $^{\circ}\text{C}$  (30–90) باستخدام دوايق حجمية سعة 25ml؛ إذ وُضع في كل منها 1ml من النحاس (II) المحضر بتركيز قدره  $6.29465 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  و 1ml من الكاشف تركيزه  $6.29465 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  و 2ml من منظم البريتون  $\text{pH} = 7$ ، تُركت المحاليل في درجات الحرارة المدروسة مدة نصف ساعة، ثم بُردت في جو المختبر لتمدّد بعد ذلك بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدرج (تُركت عينة من المحاليل في

ولدى مراقبة امتصاصية المعقد المتشكل مع مرور الزمن تبين أن امتصاصية المعقد ثابتة لمدة لا تقل عن 24 ساعة بوجود المنظّمات الثلاثة، لذا اعتُمد إضافة منظم البريتون في الدراسات اللاحقة.



الشكل (2): المسح الطيفي للمعقد بوجود ثلاثة محاليل منظّمة عند درجات الـ  $\text{pH}$  المثلى وفق الترتيب الآتي:

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

$[\text{L}] = 6.29465 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 6.29465 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ .

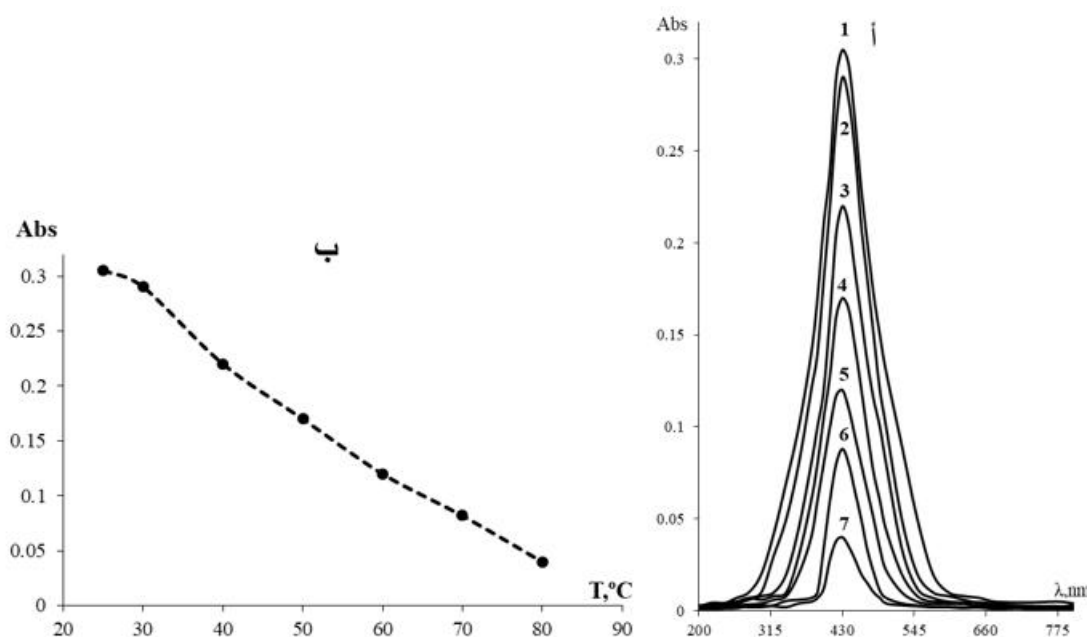
#### ٣- اختيار حجم محلول منظم البريتون الأمثل لتشكيل المعقد:

تمت هذه الدراسة باستخدام دوايق حجمية سعة 25ml؛ إذ وُضع في كل منها 1ml من النحاس (II) المحضر بتركيز قدره  $6.29465 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  و 1ml من الكاشف المحضر بتركيز  $6.29465 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  وحجوم مختلفة من محلول



جزئي في المعقد ما تسبب في تناقص في قيمة الامتصاصية عند طول الموجة الأعظمي، لذلك اعتمدت درجة حرارة المختبر كدرجة حرارة مناسبة لتشكيل المعقد بين النحاس (II) والكاشف في الدراسات اللاحقة.

جو المختبر كشاهد). لُحظ عند إجراء المسح الطيفي الشكل (أ-4) وتسجيل قيم الامتصاصية عند 430 nm الشكل (ب-4) بأن درجة الحرارة ليس لها أي تأثير إيجابي في امتصاصية المعقد المتشكل، أي أن ازدياد درجة الحرارة أدى إلى تفكك



الشكل (4): أ- المسح الطيفي للمعقد عند درجات حرارة مختلفة  $^{\circ}\text{C}$  (30-80).

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

ب - العلاقة بين امتصاصية المعقد عند درجات حرارة مختلفة.

$[\text{L}] = 6.29465 \times 10^{-4} \text{M}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 6.29465 \times 10^{-5} \text{M}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ .

النسبة المئوية لمنظم البريتون 8%.

الشكل (٥) وتسجيل قيم الامتصاصيات عند  $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ ، أن المعقد يتشكل مهما كانت طبيعة المذيب المستخدم ونسبته الجدول (١)، ويُلاحظ من الجدول (١) أن امتصاصية المعقد كانت أعلى عند استخدام مذيب الأسيتونتريل بحجم قدره 1 ml أي بنسبة قدرها  $1/25 \times 100 = 4\%$  من باقي المذيبات الأخرى لذلك اعتمد على تشكيل المعقد باستخدام الأسيتونتريل في الدراسات اللاحقة.

#### ٦- تسلسل الإضافات لتشكيل المعقد:

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

دُرس تأثير سبعة مذيبات عضوية قابلة للامتزاج بالماء في امتصاصية المعقد المدروس عند وجودها بسبع نسب مئوية تراوحت بين (٢-٤٠)٪، إذ أُضيف 1 ml من النحاس (II) في دوارق حجمية سعة 25 ml و 1 ml من الكاشف و 2 ml من منظم البريتون  $\text{pH} = 7$  ثم أُضيفت سبعة حجومات متزايدة من كل مذيب على حدة وفق تجارب عدة مستقلة، تُركت المحاليل مدة نصف ساعة في جو المختبر ثم أُكمل الحجم بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدرج. تبين بعد إجراء المسح الطيفي وفق

طريقة الإضافات وبامتصاصيات متقاربة وكان أفضلها عند اتباع التسلسل الآتي:

**نحاس (II)، منظم البريتون ، الكاشف،** يُترك المحلول مدة نصف ساعة، ثم يُضاف 1ml من الأسيتونتريل، ثم يُكمل الحجم بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدرج.

دُرس تأثير تغيُّر تسلسل الإضافات المتبع بطرائق مختلفة عند دراسة الشروط السابقة لتشكيل المعقد على النحو الآتي:

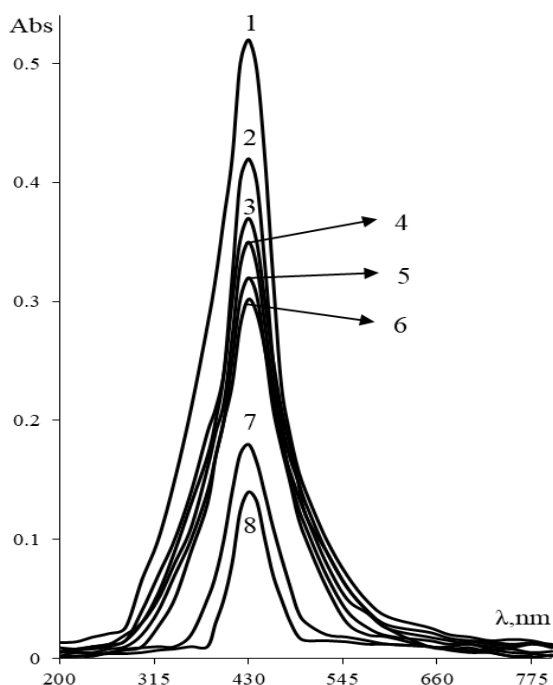
- نحاس (II)، الكاشف، بريتون./- نحاس (II) ، بريتون ، الكاشف./- الكاشف، نحاس (II) ، بريتون.

- الكاشف، بريتون، نحاس (II)./ - بريتون ، نحاس (II) ، الكاشف./- بريتون ، الكاشف ، نحاس (II).

تبيين بعد إجراء المسح الطيفي وقياس الامتصاصيات عند

$\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$  أن المعقد المدروس يتشكل مهما اختلفت

الجدول (1): تغير امتصاصية المعقد مع تغير طبيعة المذيب العضوي المضاف ونسبته المئوية. $\text{pH} = 7, \lambda_{\max} = 430 \text{ nm}, [\text{L}] = 6.29465 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}, [\text{Cu}^{2+}] = 6.29465 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ النسبة المئوية لمنظم البريتون 8%.							
نوع المذيب المئوية	أسيتون	أسيتونتريل	ميثانول	إيثانول	أست الدهيد	أ. إيثيل غليكول	أ. بروبان 2,1 ديول
2	0.40	0.50	0.14	0.17	0.36	0.35	0.30
4	0.42	0.52	0.14	0.18	0.37	0.37	0.32
8	0.39	0.51	0.13	0.19	0.37	0.35	0.32
16	0.34	0.49	0.13	0.17	0.35	0.3	0.31
24	0.33	0.47	0.12	0.16	0.33	0.28	0.31
32	0.32	0.46	0.11	0.16	0.32	0.26	0.29
40	0.30	0.46	0.10	0.14	0.30	0.25	0.27
$A=0.303$ امتصاصية المعقد بدون مذيب:							





الشكل (5): المسح الطيفي للمعقد بوجود مذيبات مختلفة بنسبة مئوية قدرها 4%.  
 $\text{pH} = 7, \lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}, [\text{L}] = 6.2952 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}, [\text{Cu}^{2+}] = 6.2952 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$   
 النسبة المئوية للمنظم 8%

المذيب: 1 (أسيتونتريل)، 2 (أسيتون)، 3 (أست ألدهيد)، 4 (إيثلين غليكول)، 5 (بروبان ديول)، 6 (بدون مذيب)، 7 (إيثانول)، 8 (ميثانول).

ساعة ليكمل الحجم بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة السعة.  
 لحظ بعد قياس امتصاصية المحاليل المحضرة عند  $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$  بأنها تتزايد مع تزايد تركيز الكاشف لتبلغ قيمتها العظمى عند تركيز للكاشف قدره  $1.57366 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  للتركيز الأول للنحاس و  $6.29465 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  للتركيز الثاني، وبعدها تبقى ثابتة مع استمرار زيادة تركيز الكاشف الجدول (2)، لحظ أيضاً أن امتصاصية المعقد تبقى ثابتة مع مرور الزمن مدة لا تقل عن 10 ساعات عند وجود الكاشف بأضعاف مضاعفة من تركيز النيكل، كما يوضح الشكل (6) العلاقة بين تغير امتصاصية المعقد المدروس وتركيز الكاشف المضاف.

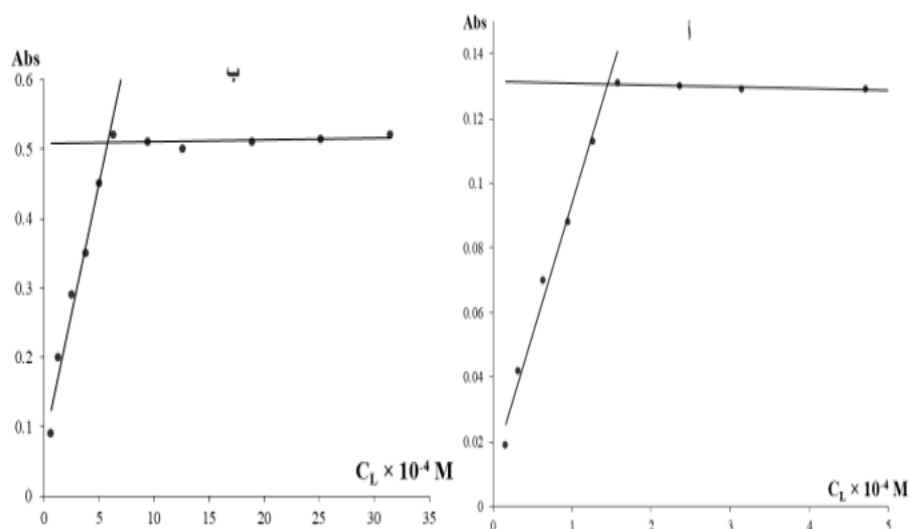
## ٧- تأثير زيادة تركيز الكاشف في امتصاصية المعقد المدروس:

درس تأثير زيادة تركيز الكاشف في امتصاصية المعقد من أجل تركيزين مختلفين للنحاس (II) الأول قدره  $1.57366 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  والثاني قدره  $6.29465 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  وتركيز مختلف من الكاشف تراوحت بين  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  من أجل التركيز الأول  $(0.157366 - 6.29465) \text{ mol.l}^{-1}$  وللنحاس (II) و  $(0.6295 - 31.476) \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  للتركيز الثاني كلاً على حدة، في دوارق حجمية سعة 25ml مع مراعاة إضافة 2ml من منظم البريتون ( $\text{pH} = 7$ ) و 1ml من الأسيتونتريل، ثم تركت المحاليل في جو المختبر مدة نصف

الجدول (2): تغير امتصاصية المعقد بتغير تركيز الكاشف

$\text{pH} = 7, \lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}, V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 1 \text{ ml}$ , النسبة المئوية للمنظم البريتون 8%.

$\text{C}_L \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$	امتصاصية المعقد $[\text{Cu}^{2+}] = 6.29465 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$	$\text{C}_L \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$	امتصاصية المعقد $[\text{Cu}^{2+}] = 1.57366 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$
0.629465	0.09	0.157366	0.019
1.25893	0.2	0.31476	0.042
2.51786	0.29	0.629465	0.071
3.77679	0.35	0.9441975	0.088
5.03572	0.45	1.25893	0.113
6.29465	0.52	1.57366	0.131
9.4419	0.46	2.360494	0.13
12.5893	0.5	3.147325	0.129
18.8839	0.49	4.720988	0.129
25.1786	0.485	6.29465	0.128
31.4733	0.48	-	-



الشكل (6): أ- تغير امتصاصية المعقد مع تغير تركيز الكاشف عند  $[Cu^{2+}] = 1.57366 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$   
 ب- تغير امتصاصية المعقد مع تغير تركيز الكاشف عند  $[Cu^{2+}] = 6.29465 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 1 \text{ ml}$  ، النسبة المئوية للمنظم 8 %

كما يبين الجدول (3) تراكيز كل من الكاشف والنحاس (II) والكسر المولي والامتصاصيات المقابلة لسلسلة المحاليل المحضرة بطريقة التغير المستمر.

#### طريقة النسب المولية:

تحضر وفق طريقة Jop [12,11] التي 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.

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

عندما يتغير ميل هذه العلاقة الخطية بتغير تركيب المعقد المتشكل يتم الحصول على خط مستقيم ينكسر عند تلك النقاط التي تتوافق مع تركيب المعقدات المتشكلة في المحاليل المدروسة. يُبين الشكل (8-أ<sup>1</sup>) المسح الطيفي للمعقد المتشكل عند نسب مولية مختلفة من أجل تركيزين مختلفين للنحاس (II)  $C_2 = 3.14733 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  و  $C_1 = 6.29465 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

#### ٨- تحديد نسبة الارتباط للمعقد المتشكل:

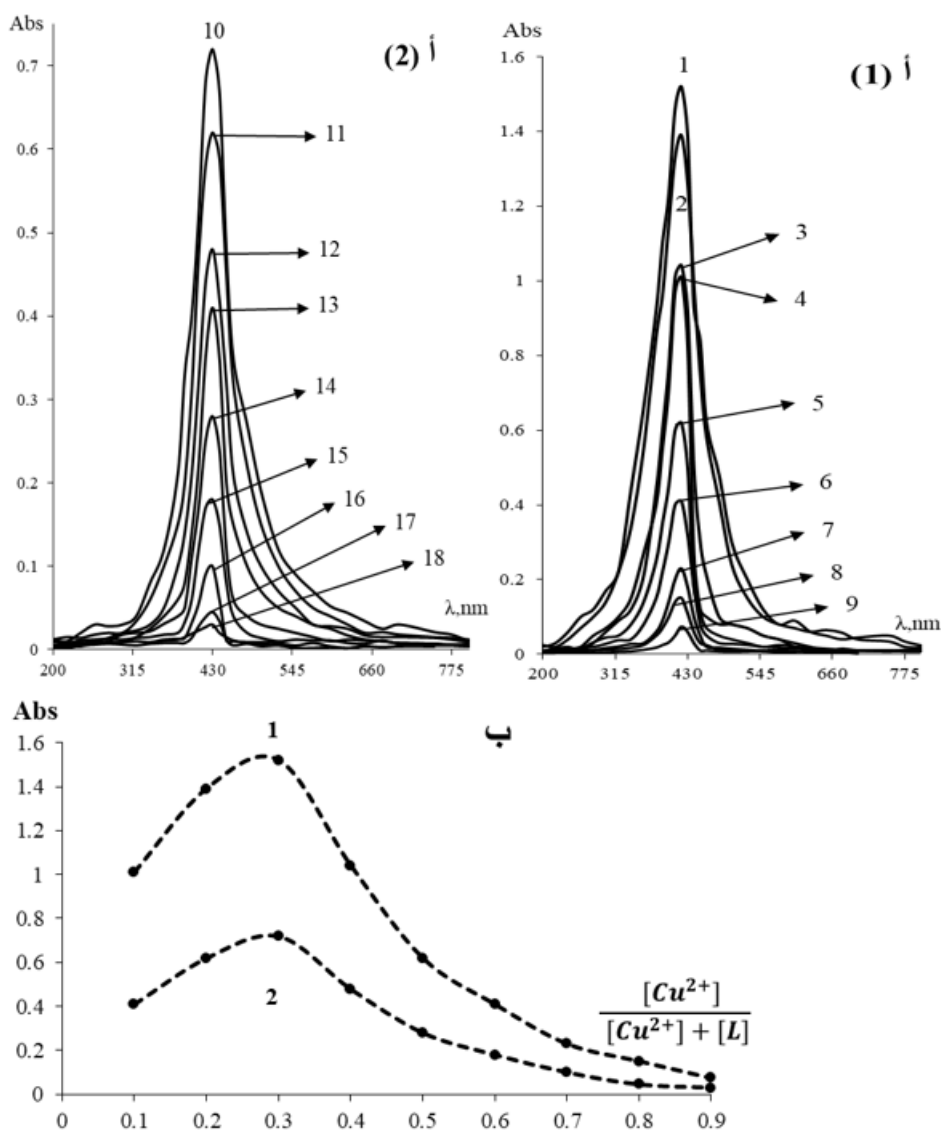
##### طريقة التغير المستمر (الإيزومولية):

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 والمرتبطة على أن يبقى مجموع تركيزهما ثابتاً. 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 (7-أ<sup>1</sup>) تغير طيف الامتصاص الجزيئي المرئي للمعقد المتشكل بدلالة الكسر المولي لأيون للنحاس (II) ، كما يبين الشكل (7-ب<sup>1</sup>) العلاقات 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  $Cu(L)_2$ ،

$5 \text{ mol.l}^{-1}$ ، كما يُبين الشكل (8-ب2) وجود نقطة انكسار وحيدة على كلا المنحنيين تقابل نسبة مولية قدرها (2)؛ أي أن المعقد المتشكل من الشكل  $\text{Cu(L)}_2$ .



الشكل (7): تحديد النسبة المولية للمعقد بطريقة التغير المستمر.  
أ<sub>2,1</sub>-المسح الطيفي للمعقد عند كسور مولية مختلفة للنحاس (II).

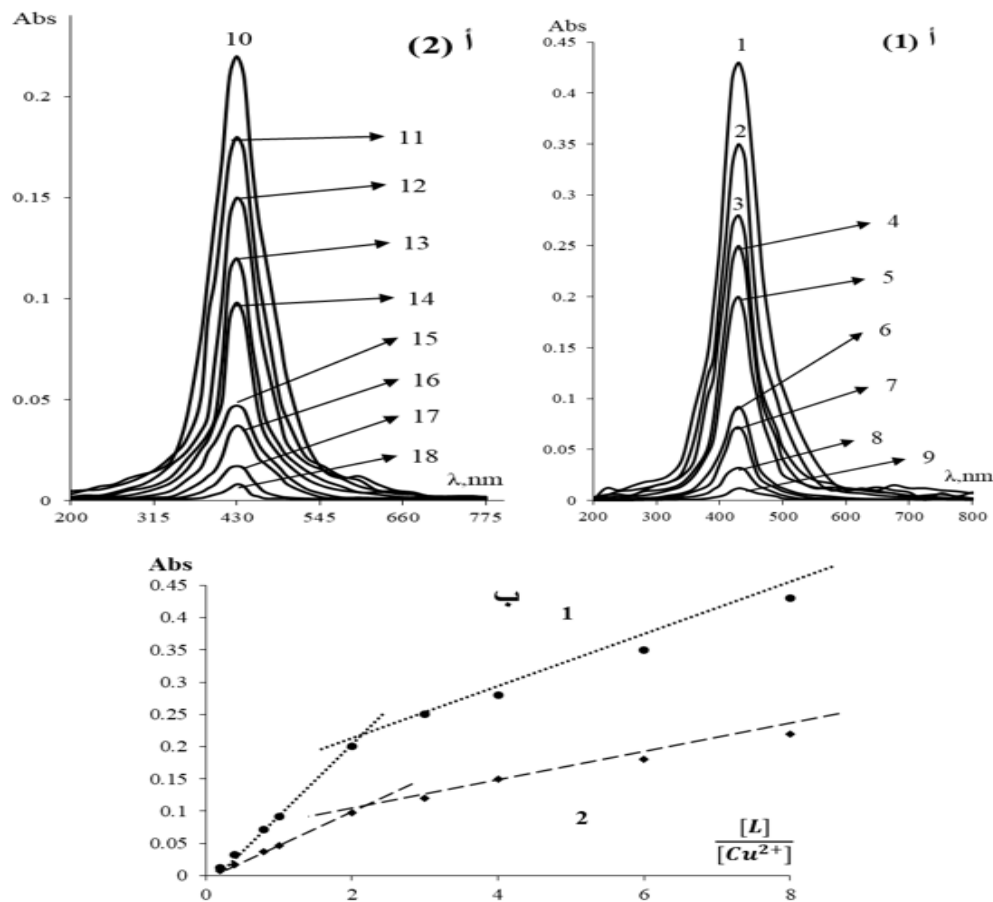
$\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}] + [L]}$  أ<sub>1</sub>: 0.3(1), 0.2(2), 0.4(3), 0.1(4), 0.5(5), 0.6(6), 0.7(7), 0.8(8), 0.9(9).

أ<sub>2</sub>: 0.3(1), 0.2(2), 0.4(3), 0.1(4), 0.5(5), 0.6(6), 0.7(7), 0.8(8), 0.9(9).

ب 2,1-تغير الامتصاصية الجزيئية للمعقد بدلالة الكسر المولي للنحاس (II).

ب 2,1-تغير الامتصاصية الجزيئية للمعقد بدلالة الكسر المولي للنحاس (II).  
النسبة المئوية لمنظم البريتون 8%, pH= 7,  $\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$ ,  $V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 1 \text{ ml}$

الجدول (3): معطيات طريقة التغير المستمر لتحديد نسبة الارتباط في المعقد. $\lambda_{\text{max}} = 430\text{nm}$ , $\text{pH} = 7$ , $V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 1\text{ml}$ , النسبة المئوية للمنظم 8%.						
تركيز النحاس (II)		تركيز الكاشف L		$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] + [\text{L}]}$	$\text{A}$ (abs)	
(1)	(2)	(1)	(2)		(1)	(2)
$\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$	$\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$	$\text{C}_L \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$	$\text{C}_L \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$			
6.29465	3.14732	56.6519	28.32595	0.1	1.01	0.47
12.5893	6.29465	50.3572	25.1786	0.2	1.39	0.91
18.88396	9.44198	44.06257	22.03129	0.3	1.52	0.62
25.1786	12.5893	37.7679	18.88395	0.4	1.04	0.43
31.47327	15.7366	31.47327	15.7366	0.5	0.62	0.26
37.7679	18.88395	25.1786	12.5893	0.6	0.41	0.18
44.06257	22.03129	18.88396	9.44198	0.7	0.23	0.09
50.3572	25.1786	12.5893	6.29465	0.8	0.15	0.05
56.6519	28.32595	6.29465	3.14732	0.9	0.074	0.03



الشكل (8): تحديد نسبة الارتباط للمعقد المتشكل وفق طريقة النسب المولية.  
أ<sub>2,1</sub>: المسح الطيفي للمعقد المتشكل عند نسب مولية مختلفة.

$$\frac{[L]}{[Cu^{2+}]} \text{ أ}_1: 1(0.2), 2(0.4), 3(0.8), 4(1), 5(2), 6(3), 7(4), 8(6), 9(8).$$

$$\frac{[L]}{[Cu^{2+}]} \text{ أ}_2: 10(0.2), 11(0.4), 12(0.8), 13(1), 14(2), 15(3), 16(4), 17(6), 18(8).$$

ب<sub>2,1</sub>: تغير امتصاصية المعقد المتشكل بدلالة النسب المولية.

$$C_1 = 6.29465 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}, C_2 = 3.14733 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}, \text{pH}=7, V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 1\text{ml}, \lambda_{\text{max}}=430 \text{ nm}.$$

النسبة المئوية لمنظم البريتون 8%.

#### ١١ - حساب معامل الامتصاص المولي (ε) وثابت تشكل

المعقد (β<sub>K</sub>):

يمكن تحديد كل من معامل الامتصاص الجزيئي ε وثابت تشكل المعقد β<sub>K</sub> 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/ε وميله يساوي ε/β<sub>K</sub>. [16, 15]. تم تحضير سلسلة من محاليل المعقد المدروس بتركيز ثابت من النحاس (II) 6.2952×10<sup>-5</sup> mol.l<sup>-1</sup> وآخر متزايد من الكاشف ومن ثم قياس الامتصاصية بتابعية مقلوب تركيز الكاشف، واستخدام طريقة شفارتزناخ للحصول على معطيات تقريبية مدرجة في الجدول (4). تبين برسم العلاقة  $\frac{C_{Cu^{2+}}}{A} = f\left(\frac{1}{C_L}\right)$  اعتماداً على معطيات الجدول (4) كما هو موضح في الشكل (12-4)، مع إهمال التركيز التوازني للمعقد المتشكل أن للخط المستقيم معادلة من الشكل:

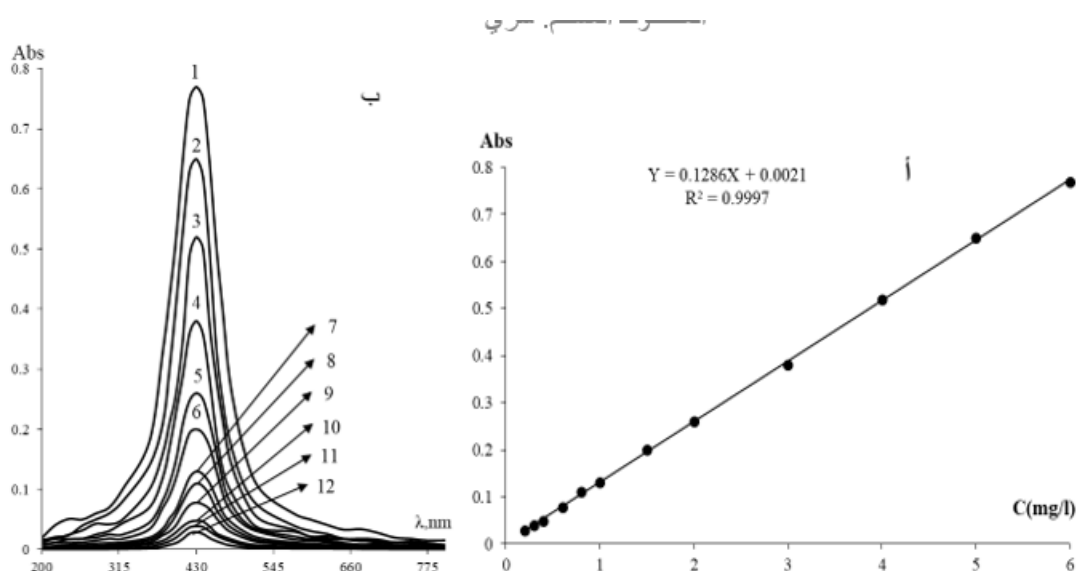
$$Y = 0.5589 \times 10^{-7} X + 0.309 \times 10^{-4}, R^2 = 0.9963.$$

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

حدد المجال الخطي لتركيز النحاس (II) الذي يحقق قانون بير-لامبرت وذلك من أجل تحديده طيفياً باستخدام الكاشف آخذين في الحسبان جميع الشروط المثالية التي تمت دراستها سابقاً. يبين الشكل (أ-9) أفضل خط مستقيم تم الحصول عليه بطريقة أصغر المربعات حاسوبياً. يُلاحظ من الشكل أن قانون بير-لامبرت يكون محققاً ضمن المجال (0.2-6) mg/l وهذا يقابل تركيزاً مولارياً قدره 0.314733×10<sup>-5</sup> mol.l<sup>-1</sup> وأن معادلة أفضل خط مستقيم هي من الشكل A 9.44198، وأن قيمة معامل الارتباط R<sup>2</sup> = 0.9997، وبالتالي قانون بير-لامبرت يتحقق بدرجة ممتازة ضمن المجال المعتمد لهذه الدراسة.

#### ١٠ - مجال التركيز الأمثل للنحاس (II):

رُسمت العلاقة بين تغيرات النفوذية المئوية T% واللوغاريتم العشري لتركيز النحاس (II) بوحدة μg/ml وفق الشكل (10). يُبين الشكل (10) أن المجال الأمثل لتحديد النحاس (II) عن طريق تشكيله معقدًا مع الكاشف يقع ضمن المجال (0.3-6) mg/l، (0.472099-9.44198)×10<sup>-5</sup> mol.l<sup>-1</sup>؛ إذ أبدى التابع علاقة خطية بمعامل ارتباط قدره R<sup>2</sup> = 0.9702 وميل يساوي -59.978 ونقطة تقاطع مع محور النفوذية عند 68.468.



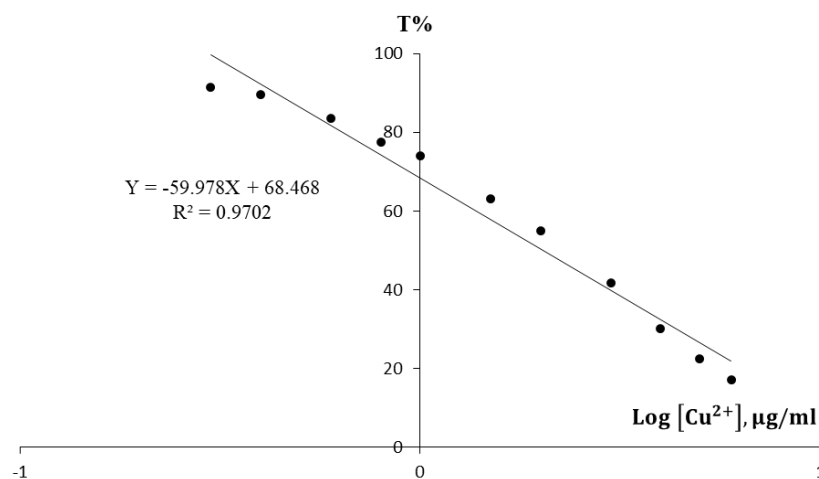
الشكل (9): المنحني العياري لتحديد النحاس (II) باستخدام الكاشف.

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

ب - 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).

. النسبة المئوية لمنظم البريتون 8% ,  $[L] = 9.44198 \times 10^{-4} M$ ,  $pH = 7$ ,  $V_{CH_3CN} = 1 ml$ ,  $\lambda_{max} = 430 nm$



الشكل (10): طريقة Ringbom لتحديد مجال التركيز الأمثل للنحاس (II) [14].

. النسبة المئوية لمنظم البريتون 8% ,  $[L] = 9.4429 \times 10^{-4} M$ ,  $pH = 7$ ,  $V_{CH_3CN} = 1 ml$ ,  $\lambda_{max} = 430 nm$

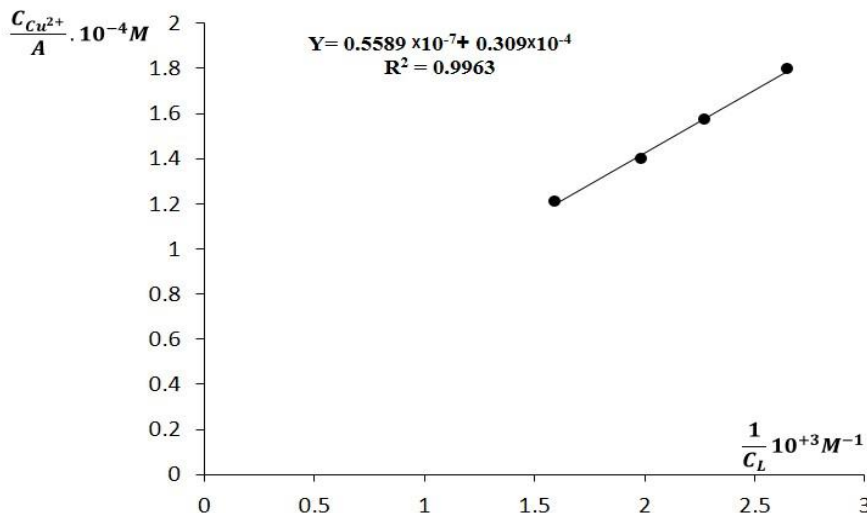
الجدول (4): المعطيات التقريبية لطريقة شفارتزباخ.

$L = [HHBAN]$ ,  $C_{Cu^{2+}} = 6.294653 \times 10^{-5} M$ ,  $pH = 7$ ,  $\lambda_{max} = 430 nm$ ,  $V_{CH_3CN} = 1 ml$ ,  $A_{max} = 0.52$ .

A	$C_L \times 10^{-4} M$	$\frac{1}{C_L} \times 10^{+3} M^{-1}$	$\frac{C_{Cu^{2+}}}{A} \cdot 10^{-4} M$	$\frac{1}{C_L - \frac{A}{\epsilon}} \times 10^{+3}$	$C_{eq} \times 10^{-5} M$	$\frac{1}{C_L - C_{eq}} \times 10^{+3} M^{-1}$
0.35	3.777679	2.64775	1.79847	2.72581	4.236786	2.998221
0.4	4.40657	2.2695	1.57366	2.33483	4.842041	2.549482
0.45	5.03572	1.98581	1.398812	2.042204	5.447296	2.22668
0.52	6.29465	1.58867	1.210510	1.630266	6.294653	1.765167

يُلاحظ أن الخط المستقيم يقطع محور  $Y$  في النقطة الموافقة لـ  $1/\varepsilon = 0.309 \times 10^{-4}$  والتي يُستنتج منها أن:

$$\varepsilon = 3.23625 \times 10^{+4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$



الشكل (11): الخط البياني للعلاقة  $\frac{C_{Cu^{2+}}}{A} = f\left(\frac{1}{C_L}\right)$  والمرسوم بموجب المعطيات التقريبية لطريقة سفارتزنيباخ.  $C_{Cu^{2+}} = 6.294653 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 1 \text{ ml}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ , النسبة المئوية لمنظم البريتون 8%.

وللتأكد من قيمتي  $\varepsilon$  و  $\beta_K$  المحسوبتين بالطريقة السابقة أُعيد حسابهما بطريقة منحني الإشباع مع الأخذ في الحسبان 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).

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

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

$$Y = 0.5403 \times 10^{-7} X + 0.3156 \times 10^{-4}, R^2 = 0.9962$$

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

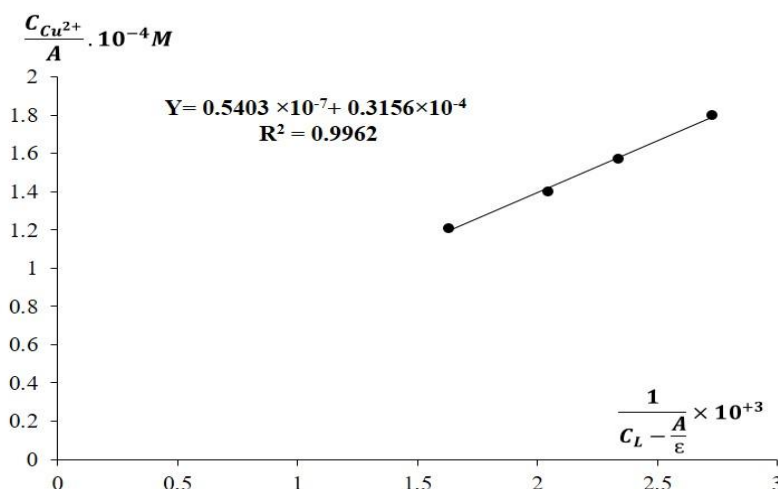
هي:

$$\frac{1}{\varepsilon} = 0.3156 \times 10^{-4} \Rightarrow \varepsilon = 3.1685 \times 10^{+4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

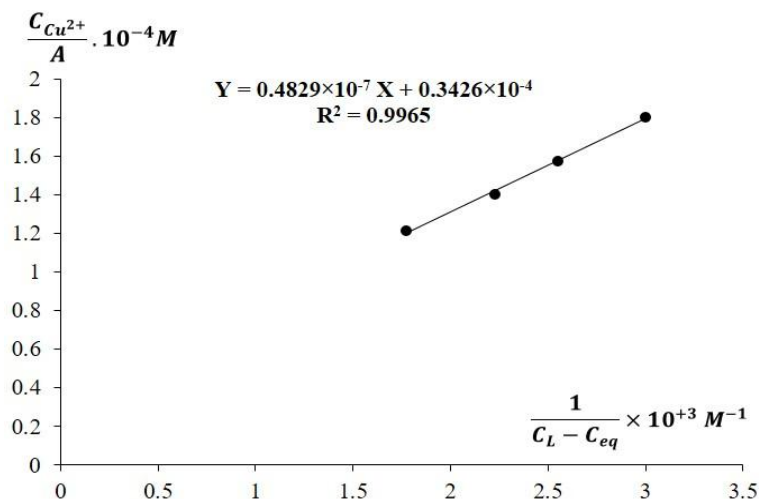
أما ميل الخط المستقيم فهو  $1/\varepsilon \cdot \beta_K$  ومنه:

$$\frac{1}{\varepsilon \cdot \beta_K} = 0.5403 \times 10^{-7} \Rightarrow \beta_K = 0.5841 \times 10^{+3}$$





شكل (12): المنحني البياني للعلاقة  $\frac{C_{Cu^{2+}}}{A} = f\left(\frac{1}{C_L - \frac{A}{\epsilon}}\right)$  والمرسوم بموجب المعطيات المدققة لطريقة شغارتزنباخ ومنحني الإشباع  $C_{Cu^{2+}} = 6.294653 \times 10^{-5} M$ , pH= 7,  $V_{CH_3CN} = 1ml$ ,  $\lambda_{max} = 430 nm$ ، النسبة المئوية لمنظم البريتون 8%.



الشكل (13): المنحني البياني للعلاقة  $\frac{C_{Cu^{2+}}}{A} = f\left(\frac{1}{C_L - C_{eq}}\right)$  والمرسوم وفق المعطيات التقريبية لمنحني الإشباع.  $C_{Cu^{2+}} = 6.294653 \times 10^{-5} M$ , pH= 7,  $V_{CH_3CN} = 1ml$ ,  $\lambda_{max} = 430 nm$ ، النسبة المئوية لمنظم البريتون 8%.

## ١٢- 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

يُلاحظ أن قيمة  $\epsilon$  تساوي  $2.91886 \times 10^4 l.mol^{-1}.cm^{-1}$

وهي قريبة من القيمة السابقة، أما ميل الخط الجديد:

$$\beta_k = 0.70946 \times 10^3 \text{ وبالتالي } \frac{1}{\epsilon \cdot \beta_k} = 0.4829 \times 10^{-7}$$

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.

من الأيونات لم تؤثر في تشكيل المعقد حتى عند وجودها بتركيز يساوي 12 ضعفاً من تركيز النحاس (II)، الجدول (5).

الجدول (5): الأيونات المعيقة وغير المعيقة ونسبة الأيونات المؤثرة في تشكيل المعقد. النسبة المئوية لمنظم البريتون 8%، $C_{Cu^{2+}} = 6.294653 \times 10^{-5} M$ , pH= 7, $V_{CH_3CN} = 1ml$ , $\lambda_{max} = 430 nm$ .			
الأيونات المعيقة			الأيونات غير المعيقة
1:4	1:2	1:1	
$Mn^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Hg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$	$Cd^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}$	$Zr^{4+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, Ag^{+}, Fe^{2+}$	$Na^{+}, K^{+}, HPO_4^{2-}, CH_3COO^{-}, Cl^{-}, PO_4^{3-}, NH_4^{+}, I^{-}$

### ١٣- الدراسة الإحصائية للطريقة التحليلية المقترحة:

وبالتالي للانحراف المعياري النسبي المئوي (0.021) (RSD% ≤ 5.26%)، 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 (99±4)% وهو ضمن الحدود المقبولة تحليلياً، وهكذا تؤكد هذه النتائج إمكانية تطبيق الطريقة المقترحة تحليلياً.

يبين الجدول (6) 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 (95-103%)، أما دقة الطريقة فتميزت بالقيمة المنخفضة للانحراف المعياري ( $SD \leq$ )

الجدول (6): النتائج الإحصائية التحليلية لتقدير صحة ودقة الطريقة الطيفية المقترحة لتحديد النحاس (II). النسبة المئوية لمنظم البريتون 8%، pH= 7, $V_{CH_3CN} = 1ml$ , $\lambda_{max} = 430 nm$ .						
CL <sub>95%</sub> , mg/l	ASE, mg/l	Re%	RSD%	SD, mg/l	$C_{Cu^{2+}}$ , mg/l	
					C found ( $\bar{X}$ )	C taken
0.19±0.0248	0.0058	95	5.26	0.01	0.19	0.2
0.41±0.0379	0.0088	102.5	3.76	0.0153	0.41	0.4
0.59±0.0379	0.0088	98.3	2.56	0.0153	0.59	0.6
0.81±0.0517	0.012	101.25	2.57	0.0208	0.81	0.8
1.03±0.0248	0.0058	103	0.97	0.01	1.03	1
2.02±0.0379	0.0088	101	0.76	0.0153	2.02	2
3.03±0.0517	0.012	101	0.69	0.021	3.03	3
4.05±0.0379	0.0088	101.25	0.38	0.0153	4.05	4
5.01±0.0379	0.0088	100	0.31	0.0153	5.01	5
6.01±0.0379	0.0088	100	0.25	0.0153	6.01	6

## ١٤- حساب حد الكشف:

حُسب حد الكشف انطلاقاً من العلاقة الآتية [17]:

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

حيث  $n$  عدد النقاط المختارة من المنحني العياري و  $b$  ميل المنحني العياري و  $t$  معامل ستودنت عند سوية ثقة مقدارها 95% و  $S_0^2$  معامل تباين يُعبر عنه بالعلاقة الآتية:

$$S_0^2 = \frac{\sum (A_{exp} - A_{cal})^2}{n-1}$$

حيث  $A_{exp}$  الامتصاصية العملية و  $A_{cal}$  الامتصاصية المحسوبة من علاقة المنحني العياري. يوضح الجدول (7) المعطيات الحسابية لحد الكشف في تحديد النحاس (II) باستخدام الكاشف المدروس.

الجدول (7): المعطيات الحسابية لحد الكشف في تحديد النحاس (II) باستخدام الكاشف المدروس. معادلة المنحني العياري $Y = 0.1286 X + 0.0021$ , $n=10$ , $t= 2.262$				
$X_i$	$A_{exp}$	$A_{cal}$	$A_{exp}-A_{cal}$	$(A_{exp}-A_{cal})^2$
0.2	0.029	0.028	0.001	0.000001
0.4	0.048	0.054	-0.006	0.000036
0.6	0.078	0.079	-0.001	0.0000001
0.8	0.11	0.11	0	0
1	0.13	0.13	0	0
2	0.26	0.26	0	0
3	0.38	0.39	-0.01	0.0001
4	0.52	0.52	0	0
5	0.65	0.66	-0.01	0.0001
6	0.77	0.77	0	0
				$\Sigma = 0.000238$

$$DL = \sqrt{s_0^2 \frac{n-2}{n-1} \times \frac{t}{b}} = \sqrt{2.644 \times 10^{-5} \times \frac{8}{9} \times \frac{2.262}{0.1286}} = 0.02 \text{ mg/l}$$

وُضعت مجمل النتائج التي تم الحصول عليها في تحديد النحاس (II) تطبيقاً بوساطة الكاشف المقترح في الجدول (8).

الجدول (8): الخصائص الطيفية للمعقد المتشكل والشروط المثلى لتشكيله.	
نوع المحلول المنظم ونسبته	بريتون، 8%
درجة pH الوسط	7
الزمن اللازم لتشكيل المعقد، دقيقة	30
درجة الحرارة، °C	حرارة المختبر (25)
زمن استقرار المعقد، يوم	1
لون الكاشف	وردي
لون المعقد و $\lambda_{max}$ nm	برتقالي، 430
نسبة الارتباط Cu: HHBAN	1:2
المجال التحليلي الخطي، mol/l	$(0.314733-9.44198) \times 10^{-5}$
المجال التحليلي الخطي mg/l	(0.2-6)
المجال الأمثل، mol/l	$(0.472099-9.44198) \times 10^{-5}$
المجال الأمثل، mg/l	(0.3-6)
الميل	0.1286
معامل الارتباط	0.9997
معامل الامتصاص المولي (شفارتزباخ) $l.mol^{-1}.cm^{-1}$	$3.23625 \times 10^{+4}$
ثابت تشكّل المعقد، $\beta_K$	$0.5841 \times 10^{+3}$
حد الكشف، mg/l	0.02
حساسية ساندل، $\mu g/cm^2$	0.004

#### المناقشة:

لُحظ من خلال دراسة إمكانية تشكّل معقد بين النحاس (II) والكاشف المقترح، أن الكاشف يُشكل مع النحاس (II) معقداً بلون برتقالي عند  $\lambda_{max} = 430 \text{ nm}$ ، في وسط مائي، بوجود منظم البريتون، لُحظ بأن امتصاصية المعقد تزداد بازدياد قيمة pH المنظم لتبلغ أكبر قيمة لها عند pH=7 لتعود وتتناقص بعد هذه القيمة، وعند اختبار منظمات أخرى مثل منظم الخلّات ومنظم الفوسفات كانت أكبر قيمة للامتصاصية عند قيم pH تساوي (8) و (7) على التوالي، وعند اختيار أفضل منظم لتشكّل المعقد، أُجري مسح طيفي للمعقد بوجود المنظمات الثلاثة السابقة عند درجات الـ pH المثلى، وبالمقارنة بين قيم الامتصاصية لُحظ بأن أكبر قيمة للامتصاصية كانت عند

استخدام منظم البريتون عند pH=7، تم اختبار أفضل حجم من منظم البريتون لتشكّل المعقد؛ إذ تم اختبار حجوم مختلفة منه تراوحت بين (0.5-8) ml، وبإجراء المسح الطيفي ومقارنة قيم الامتصاصية لُحظ بأن امتصاصية المعقد تزداد بازدياد حجم منظم البريتون لتبلغ أكبر قيمة لها عند V=2ml لتتناقص بعد ذلك. تُدرس أيضاً تأثير درجة الحرارة في امتصاصية المعقد المتشكل ضمن مجال  $(30-90)^\circ\text{C}$ ، تبين من خلال التجربة بأن امتصاصية المعقد تتناقص بازدياد درجة الحرارة ما يدل على التأثير السلبي لدرجة الحرارة في امتصاصية المعقد ما يدل على تفكك المعقد بازدياد درجة الحرارة، لذلك اعتمد على تشكيل المعقد في درجة حرارة المختبر، وعند دراسة تأثير المذيبات العضوية في امتصاصية المعقد لُحظ بأن أفضل مذيب هو

الأيونات المعيقة من خلال تحضير محاليل لها بتركيز مختلفة وبوجود كل من النحاس (II) والكاشف وقياس امتصاصية هذه المحاليل عند طول موجة الامتصاص الأعظمي للمعقد ( $\lambda_{\max}$  430nm=)؛ إذ لوحظ بأن بعض الأيونات المعيقة تعيق تشكل المعقد عند وجودها بتركيز مساوٍ لتركيز النحاس والبعض الآخر يؤثر عند وجوده بتركيز قدره ضعفي أو أربعة أضعاف تركيز النحاس، أي أن هذه الأيونات قد تسببت في تفكك المعقد المدروس (تخربه) أو أنها شكلت معقدات مع الكاشف المقترح عند أطوال موجية مختلفة عن طول موجة الامتصاص الأعظمي للمعقد، اختُبرت الطريقة المقترحة على عينات تجريبية محضرة مخبرياً وذات تركيز معلوم من النحاس (II)، فأظهرت النتائج من خلال المردود النسبي المئوي  $R\% = (95-103)$  صحة الطريقة، أما دقة الطريقة فتميزت بالقيمة المنخفضة للانحراف المعياري ( $SD \leq 0.01$ )، ولم تتجاوز قيمة الانحراف المعياري النسبي المئوي ( $5.26\%$ )، كما حُسب الخطأ النسبي المئوي في المردود  $RE\%$  ووجد أنه يقع عند النسبة  $(99 \pm 4)\%$  وهو ضمن الحدود المقبولة تحليلياً، وهكذا تؤكد النتائج إمكانية تطبيق الطريقة المقترحة تحليلياً. تمت مقارنة النتائج التي تم التوصل إليها مع كواشف مرجعية سابقة، كما هو موضح في الجدول (٩).

الأسيتونتريل بحجم قدره 1ml مقارنةً بباقي المذيبات المستخدمة (أسيتون، أسيت ألدريد، إيثيلين غليكول)، ما يدل على زيادة استقرار المعقد عند استخدام الأسيتونتريل كمذيب في حين كان لكل من الإيثانول والميثانول تأثيراً سلبياً في استقرار المعقد وبالتالي تناقص في قيمة الامتصاصية، ولم يؤثر تسلسل الإضافات في امتصاصية المعقد، وكانت جميع القيم متقاربة، لذلك اعتمد التسلسل: نحاس (II)، منظم البريتون، الكاشف، أما تأثير زيادة تركيز الكاشف في امتصاصية المعقد كان لها تأثير إيجابي في امتصاصية المعقد لتبلغ أكبر قيمة لها عندما تكون نسبة تركيز الكاشف 10 أضعاف تركيز النحاس (II) وتبقى بعد هذه النسبة تقريباً ثابتة مع ازدياد تركيز الكاشف، أي أن المعقد كان أكثر استقراراً عند النسبة المذكورة سابقاً، حددت نسبة الارتباط بين الكاشف والنحاس (II) وفق طريقتين: الكسر المولي والنسبة المولية، ومن خلال التجربة تبين أن نسبة الارتباط هي (1:2) والمعقد المتشكل هو من الشكل  $Cu(L)_2$ . تم تحديد كل من معامل الامتصاص المولي وثابت استقرار المعقد وفق طريقة شيفارتنزباخ وبلغت  $3.236 \times 10^4$  و  $0.5749 \times 10^3$  على التوالي، وكان قانون بير-لامبرت محققاً ضمن مجال تراكيز تراوح بين (0.3-6) mg/l وبمعامل ارتباط قدره (0.9997) الذي تدل قيمته على الارتباط الممتاز بين الامتصاصية والتركيز، تم أيضاً دراسة تأثير وجود بعض

الجدول (9): مقارنة نتائج التحليل الطيفي مع نتائج تحليل كواشف مرجعية أخرى لتحديد النحاس.					
المرجع	العام	حد الكشف	$\epsilon$ $l.mol^{-1}.cm^{-1}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	اسم الكاشف
3	2024	0.141 $\mu g/25ml$	$5.38 \times 10^4$	600	7-برومو-2-نتروزو-1-أوكزانفتالين-3،6-ثنائي حمض السلفونيك
4	2022	-	$3.429 \times 10^4$	470	2-كلورو بنزالدهيد ثيوكاربوهيدرازون
5	2023	0.27 mg/l	$2.5 \times 10^3$	404	إريثرومايسين
6	2021	-	$1.75 \times 10^2$	430	2-(4-بيفينيل) إيميدازول [2,1] بيريميدين-3-هيدرازون
7	2022	1.36 mg/l	$1.1 \times 10^4$	565	2-أمينو-4-(4-نتروفينيل) ديازينيل بيريدين-3-ول
8	2022	-	$2.8 \times 10^4$	405	3-هيدروكسي-m-3-توليل-1-O-كاربوكسي فينيل تريازين
9	2016	0.006 mg/l	$1.25 \times 10^4$	430	4-هيدروكسي-3-[(2-هيدروكسي فينيل) ميثيل] أمينو بنزن حمض السلفون
هذه الدراسة	2025	0.02 mg/l	$3.236 \times 10^4$	430	3-هيدروكسي-4-(2-هيدروكسي بنزليدين) أمينو [نفتالين-1-حمض السلفونيك

0.021)، ولم تتجاوز قيمة الانحراف المعياري النسبي المئوي القيمة (5.26% ≤ RSD)، كما حُسب الخطأ النسبي في المردود RE% ووجد أنه يقع عند النسبة (99±4%) وهو ضمن الحدود المقبولة تحليلياً، ما يدل على استخدام الكاشف المقترح في تحديد النحاس (II).

٥- تطبيق الشروط التي تم التوصل إليها في تحديد النحاس (II) في عينات طبيعية في أبحاث لاحقة.

6- الاستمرار في استخدام الكاشف في تحديد عناصر معدنية أخرى ولا سيما الانتقالية منها.

7- دراسة إمكانية زيادة انتقائية الكاشف عن طريق إدخال زمر وظيفية أخرى إلى بنيته.

### المراجع:

1. Maarouf M, Ismaiel A, Kahila B. Chemical Analytical Study for Determination Nickel (II) in Aqueous Solutions Using Organic Reagent (HPHMAB) by Spectrophotometric Method. Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Sciences Series. 2019;41(2):85-104.
2. Alharthi SS, Al-Saidi HM. 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 Sciences. 2020 Jun 4;10(11):3895.
3. Nazirov S, Turaev KH, Kasimov A. Spectrophotometric determination of copper(II) ion with 7-bromo-2-nitroso-1-oxinaphthalene-3,6-disulphocid. Indian Journal of Chemistry. 2024 May; 63(5): 500-505.
4. Elsherif KH, Hadidan Q, Alkariwi KH. Spectrophotometric Determination of Zn(II) and Cu(II) in Analytical Samples Using Murexide Reagent. Progress in Chemical and Biochemical Research. 2022 June; 5(3): 229-238.
5. Kolkaila S, Elasala G, Ali A. Spectrophotometric Determination of Copper by using Erythromycin. Austin Journal of Analytical & Pharmaceutical Chemistry. 2023 Dec; 10(3): 1-4 .
6. Yaseen SM, Qasim BB, Al-lame NO. 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. 2021 Feb; 1;64(2):673-91.

تبيّن من خلال المقارنة أن الكاشف المستخدم ينافس مجموعة من الكواشف العضوية المستخدمة في تحديد النحاس، وتجدر الإشارة هنا إلى قيمة معامل الامتصاص المولاري الكبيرة  $3.236 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  والتي تشير إلى حساسية تحديد النحاس، وهي من المرتبة نفسها لبعض معاملات الامتصاص المولاري [5,7] وأكبر أحياناً [3,9]، بالإضافة إلى قيمة حد الكشف 0.02 mg/l التي هي أصغر من بعض القيم [4,6,7] وأكبر أحياناً من القيم المرجعية الأخرى [3,9]، لذلك يمكننا القول: إن المكانية التحليلية للطريقة المقترحة في تحديد النحاس (II) لا يستهان بها وتنافس العديد من الطرائق المرجعية الأخرى.

### الاستنتاجات والتوصيات:

١- تبين لدينا عند دراسة إمكانية تحديد النيكل بواسطة الكاشف المقترح، بأنه يُشكل معقداً ملوناً ومستقراً معه عند طول موجة امتصاص أعظمي  $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ ، بوجود منظم البريتون كأفضل مذيب (pH=7,  $V_{\text{Britton}} = 2\text{ml}$ ) في درجة حرارة المختبر.

٢- بلغت قيمة كل من معامل الامتصاص المولي وثابت استقرار المعقد  $3.236 \times 10^4$  و  $0.5749 \times 10^3$  على التوالي.

٣- دُرِس تأثير جميع العوامل المؤدية إلى استقرار المعقد وتحسين خصائصه التحليلية مثل: درجة الحرارة، طبيعة المذيب العضوي ونسبته، نسبة الكاشف إلى النحاس (II)، تسلسل الإضافات، الأيونات المعيقة؛ إذ كانت درجة الحرارة المثلى لتشكيل المعقد هي درجة حرارة المختبر، وأفضل مذيب هو الأسيتونتريل ( $V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 1\text{ml}$ ) وكانت أفضل نسبة للكاشف هي 10 أضعاف تركيز النحاس، أما تسلسل الإضافات فلم يكن له أي تأثير.

٤- اختُبرت الطريقة المقترحة على عينات تجريبية ذات تركيز معلوم من النحاس، فأظهرت النتائج صحة الطريقة من خلال المردود النسبي المئوي  $R\% = (95-103)$ ، أما دقة الطريقة فتميزت بالقيمة المنخفضة للانحراف المعياري ( $SD_{\leq}$ )

20. Maarouf M, Ismaiel A. 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 Studies and Scientific Research- Basic Sciences Series. 2024;46(5):81-101.

التمويل: جامعة تشرين.

مساهمات المؤلفين: عمار اسماعيل: الإطار المفاهيمي - المنهجية - التحقيقات - الكتابة - المسودة الأصلية - المراجعة والتحرير - محمد معروف: إدارة المشروع - الإشراف - الكتابة - المسودة الأصلية - الكتابة - المراجعة والتحرير.

تضارب المصالح: "يعلن المؤلفون أنه ليس لديهم أي مصالح متضاربة".

توافر البيانات والمواد: "جميع البيانات متوفرة في النص الرئيس أو في المواد التكميلية".

7. Moustafa A, El Sayed H, Amin A. Surfactant assisted spectrophotometric determination of copper(II), and mercury(II) in real samples using 2-amino-4-((4-nitrophenyl)diazenyl)pyridine-3-ol. Bulletin of Faculty of Science, Zagazig University. 2022 Dec; 2023 (3): 11-26 .

8. Ombaka O. Spectrophotometric Determination Of Copper (II) In Soil From Ahero Rice Irrigation Schemes Using Hydroxytriazene. Journal of Applied Chemistry. 2022 Nov; 13(11): 22-30.

9. Maarouf M, Debany L. An analytical study for spectrophotometric determination of cu (ii) ions in aqueous solutions using 4 hydroxy 3-2 hydroxy phenyl methyl amino benzene sulfonic acid. An International Journal for Pharmacy Research. 2016;14(2):29-38.

10. Yoe JH, Jones AL. Colorimetric determination of iron with disodium-1, 2-dihydroxybenzene-3, 5-disulfonate. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition. 1944 Feb; 16(2):111-5.

11. Maarouf M, Elias B, Kahila L. Direct Spectrophotometric Determination of Cadmium by 4-Hydroxy-3-[(2-hydroxy phenyl) methylene amino] benzene Sulphonic Acid. Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research -Basic Sciences Series. 2011;33(2):175-191.

13. Babayeva K, Demir S, Andac M. A novel spectrophotometric method for the determination of copper ion by using a salophen ligand, N,N-disalicylidene-2,3-diaminopyridine. Journal of Taibah University for Science. 2017 Feb; 11(2017): 808-814 .

14. Maarouf M, Ismaiel A, Kahila B. An analytical study by Spectrophotometric method for determination of cobalt (II) in aqueous solutions by using organic reagent (HPHMAB). Chemistry Research Journal. 2019; 4(2): 176-184 .

15. Maarouf M, Rowlana A. Chemical Analytical Study for Determination of Manganese (II) Using Organic Reagent (HPHMAB) in Aqueous Solution by

16. using Spectrophotometric Method. Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research -Basic Sciences Series. 2024;46(5):81-101.

17. Heller J, Schwarzenbach G. Metallindikatoren IV. Die aciditätskonstanten und die eisenkomplexe der chromotropsäure. Helvetica Chimica Acta. 1951;34(6):1876-1889.

18. Maarouf M, Debany L. Analytical Studying of Determination Iron (II) Ions in Aqueous Solutions Using 4-Hydroxy-3-[(2-hydroxy phenyl) methylene] amino] benzene Sulphonic Acid by Spectrophotometric Method. Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research -Basic Sciences Series. 2015;38(2):83-97.