

تقدير الكوبلت الثنائي طيفيا باستخدام مشتق ثيازوليل ازو

محمد خيون كحلول

جامعة الكوفة- كلية العلوم- قسم الكيمياء

e-mail: Mohammed K K @Sci.Kuiraq . com

Abstract

This work include synthesis the organic reagent 4-(6-Nitro-2- benzothizolyl azo) 4-chloro phenol by coupling diazonium salt of 2-amino -6- Nitro benzothizolyl with 4 chloro phenol .The reagent react with cobalt II in acidic medium(PH 5.5) to produce orange colored complex with mole ratio1:2 (L:M) and maximum absorbance at 565 nm . The tability constant was 1.38×10^7 and the molar absorptivity(ϵ) was $9912 \text{ L.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.this method show obey to beers law in the range of 0.25-2.5 ppm., detection limit and sandells sensitivity was 0.013 and $0.00059 \mu\text{g} / \text{cm}$.respectively.While accuracy and precision for this method by measurement of (R.S.D,Erel,Re)% was 0.44,-1.9 and 98.1 respectively.Used Uv.-Vis and FTIR spectroscopy for identification the synthesized ligand and its complex with Co(II).

الخلاصة

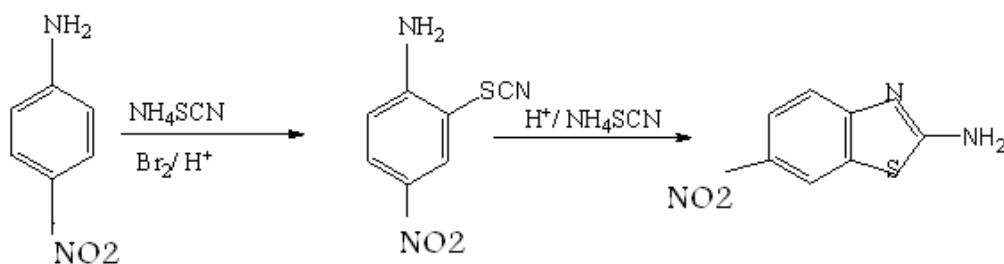
تضمن البحث تحضير الكاشف العضوي (4-(6-Nitro-2- benzothizolyl azo) 4-chloro phenol (6-Nitro-BTACIP) من خلال ازدواج ملح الديازونيوم للمركب ٢- امينو -٦- نايثرو بنزوثيرازوليل مع المركب ٤-كلورو فينول.تفاعل الكاشف مع ايون الكوبلت عند دالة حامضية (PH= ٥,٥) لتكوين معقد برتقالي اللون بنسبة ٢ : ١ (M:L) عند طول موجي ٥٦٥ نانومتر بثابت استقرارية 1.38×10^7 . كما بلغت الامتصاصية المولارية 9912 لتر.مول^{-١}.سم^{-١} وكانت المطاوعة لقانون بير لامبرت 0.25-2.5 جزء بالمليون وبحد كشف ٠,٠١٣ وبلغت حساسية ساندل ٠,٠٠٠٥٩ مايكرو غرام/ سم.كما تم تحديد دقة وضبط الطريقة التحليلية من خلال حساب (Re,Erel,R.S.D)% والتي بلغت 0.44 و-١,٩ و ٩٨,١ على التوالي. اد بينت النتائج بان الطريقة حساسة ودقيقة.تم تشخيص ودراسة المعقد المتكون بعد عزله باستخدام الاشعة فوق البنفسجية-المرئية والاشعة تحت الحمراء وقد حصل تغير في مواقع الحزم والشدة ما بين الكاشف والايون الفلزي وعزي سببها الى حصول عملية التناسق بينهما.

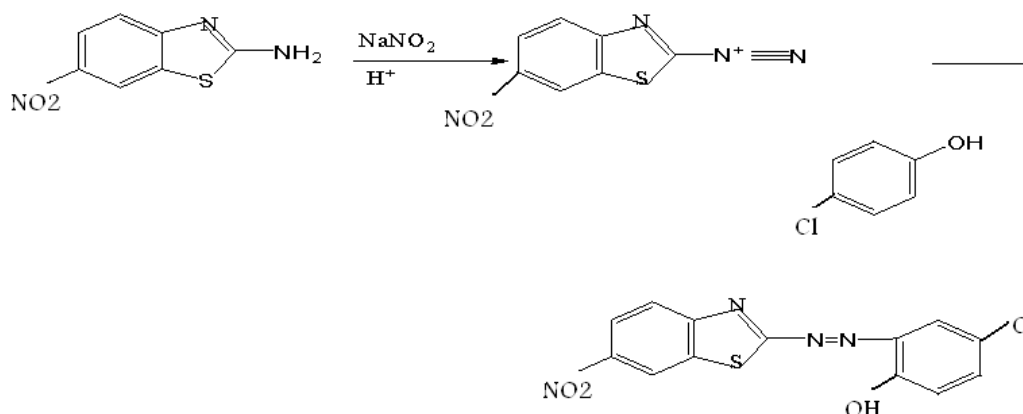
المقدمة

الكواشف العضوية غالبا مركبات قليلة الذوبان في الماء ذات اوزان جزيئية عالية لها مزايا متعددة من اهمها امتلاكها لمجاميع فعالة وتكون ذات انتقائية عالية ولها القدرة على الارتباط مع العديد من العناصر الفلزية^(١). لقد فضلت الكواشف العضوية على اللاعضوية في تكوين المعقدات نظرا لاستقرار معقداتها^(٢).تعد اصباغ الازو احد انواع الكواشف العضوية المستخدمة في التقدير الطيفي وخاصة تلك المحتوية على مجموعة الازو N=N- حيث تمتاز بسهولة تحضيرها واستقرارها وحساسيتها العالية^(٣) وفي بعض الدراسات الحديثة اذ تمكن Nejazi وجماعته^(٤) من تقدير الكوبلت (II) طيفيا باستخدام الكاشف 1-(2-pyrdilazo)-2- naphthol بمدى تقدير ٠,٣-٢٩,٣ جزء بالمليون ، كما استطاع Lin وجماعته^(٥) من تقدير الكوبلت (II) بواسطة مطيافية الامتصاص الذري الكهروحراري وبحد كشف ٤,٨ * ١٠^{-٤} جزء بالمليون.اما في هذا البحث تم تحضير كاشف عضوي كمشتق لمركبات الازو وهو مكون من جزئين الاول ثيازول والثاني ٤ كلورو فينول وازدواجهم من خلال مجموعة الازو وقد استخدم هذا الكاشف العضوي في دراسة ايون الكوبلت الثنائي في المحاليل المائية .

الجزء العملي**تحضير الكاشف العضوي (6-Nitro-BTACIP)**

تم تحضير الكاشف باستخدام الطريقة المتبعة في البحث^(٦) اذ تشمل الخطوة الاولى وهي تحضير مركب الثيازوليل من خلال اضافة مزيج مكون من (١,٢) مل من ماء البروم والمخفف في (١٥) مل حامض الخليك الثلجي قطرة قطرة الى مزيج مكون من (٣,٤٥) غم (٠,٠٢٥) مول من بارا نايترو انلين و (٣,٨) غم (٠,٠٥) مول من ثايوسيانات الامونيوم المذابان في (٧٠) مل حامض الخليك الثلجي مع تبريد المحلول الى (١٠) درجة مئوية ويحرك بشكل مستمر ثم يترك المزيج ليستقر لمدة ١٥ دقيقة وبعدها يخفف بالماء البارد تدريجيا ، بعد ذلك يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز والبارد تدريجيا الى مزيج التفاعل لجعله قاعديا حيث يرسب مشتق الثيازول ذو اللون الاصفر الذي يغسل بالماء عدة مرات تعاد بلورته بواسطة الايثانول النقي ثم يترك ليحفظ بالهواء، بعدها تبدأ الخطوة الثانية باذابة (٠,٩٧٥) غم (٠,٠٠٥) مول من مشتق الثيازول المحضر في الخطوة الاولى في مزيج متكون من ٥ مل حامض الهيدروكلوريك المركز و ٢٠ مل من حامض الخليك الثلجي و ٢٥ مل ماء مقطر ومبرد الى درجة (٠) م ، ثم يضاف محلول نترت الصوديوم المحضر باذابة (٠,٣٤٥) غم (٠,٠٠٥) مول من نترت الصوديوم في ٥ مل ماء مقطر قطرة قطرة الى المزيج مع التحريك مع ضمان عدم ارتفاع درجة الحرارة عن الصفر المئوي، بعد ذلك يترك المحلول لمدة ٥ دقائق لاتمام عملية الديدرة، بعدها يضاف محلول ملح الدايزونيوم قطرة قطرة الى المحلول المتكون من (٠,٦٤) غم (٠,٠٠٥) مول من ٤-كلورو فينول و (١) غرام هيدروكسيد الصوديوم المذابان في ٥٠ مل ماء مقطر والمبرد الى دون الصفر المئوي ، عندها نلاحظ تلون المزيج باللون البزقالي وبعد اتمام الاضافة بساعتين تضاف كمية من الماء المقطر المبرد وجعل الوسط عند $\text{PH} = 6$ ثم يترك المحلول لمدة (٢٤) ساعة حتى يكتمل ترسيب الكاشف العضوي بعدها يرشح الراسب ويغسل عدة مرات بالماء المقطر وتعاد بلورته بواسطة الايثانول وجفف فوق كلوريد الكالسيوم وقد كانت درجة انصهاره بين ١٩٥-١٩٧ درجة مئوية.





اجهزة القياس

استخدمت جميع المواد الكيميائية من شركتي BDH, Merck وبدون اي عمليات تنقية اضافية ، سجلت أطيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية باستخدام جهاز Shimadzu UV-Vis double beam spectrophotometer Uv (1650) Pc[E] ، قيست إمتصاصيات المحاليل باستخدام جهاز Aple UV-Vis single beam spectrophotometer PD-303 ، سجلت أطيف الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز Shimadzu F.T.I.R 8400 spectrophotometer واستخدم حمام مائي Mennent W13/0137-45 واستخدام جهاز Digt – Electrothermal M.P لقياس درجات الانصهار.

تحضير المحاليل

المحلول القياسي للكاشف العضوي

حضر ٠,٠٠١ مولاري من محلول الكاشف باذابة (٠,٠٨٣٢) غرام من الكاشف في ٢٥٠ مل من الايثانول المطلق.

المحلول القياسي للكوبلت (II)

حضر ٠,٠٠١ مولاري من محلول الكوبلت القياسي باذابة (٠,٠٣٢٥) غرام من CoCl₂ في ٢٥٠ مل من الماء المطلق.

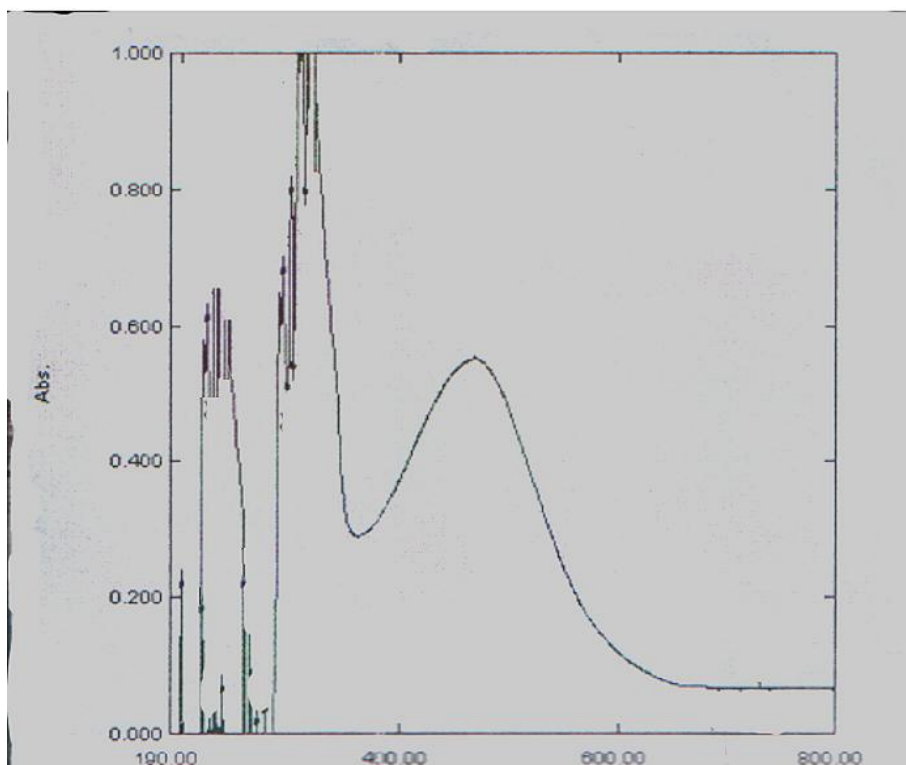
النتائج والمناقشة

الدراسة الطيفية

لقد تم دراسة الكاشف العضوي المحضر ومعقده مع الكوبلت طيفيا وقد شملت الدراسة

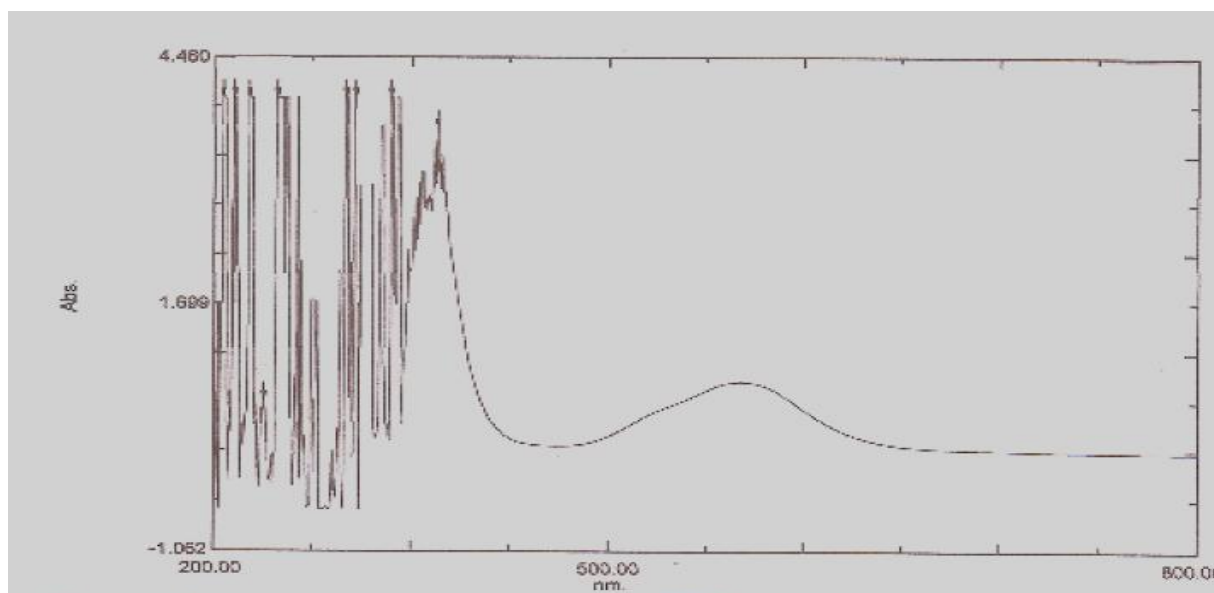
طيف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية-المرئية

استخدمت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية ضمن المدى (٨٠٠-٢٠٠) لتعيين قيمة الامتصاص الاعظم للكاشف والتي بلغت ٤٣٨ نانومتر كما في الشكل الطيفي رقم (١) والتي تشير الى الانتقالات الالكترونية لمجموعة الازو الجسرية -N=N- وكذلك اظهر الطيف قمة ثانية عند ٢٢٥ نانومتر تعود الى الاثرات الموضعية للحلقات الاروماتية.



شكل ١: يمثل طيف امتصاص الكاشف

اما الشكل الطيفي رقم (٢) يمثل طيف امتصاص معقد الكاشف العضوي مع الكوبلت المتكون والذي اظهر قمة امتصاص عظمى عند ٥٦٥ نانومتر وقد لوحظ ان قمة الامتصاص هذه قد حصل لها ازاحة حمراء عن قمة امتصاص الكاشف مما يشير الى حصول عملية تناسق بين الكاشف والايون الفلزي.

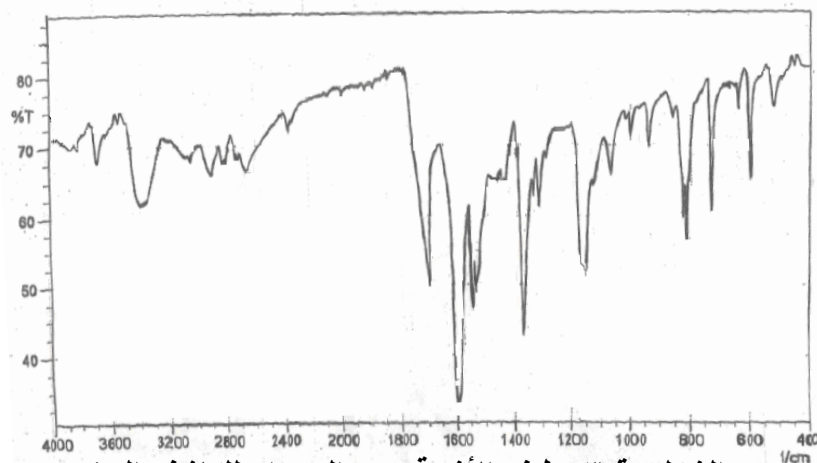


شكل ٢: يمثل طيف امتصاص المعقد

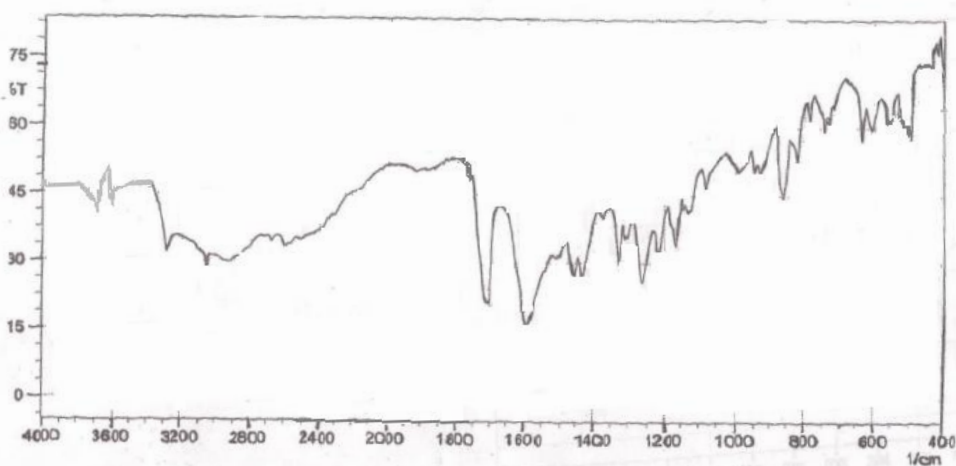
طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء

بين الشكل الطيفي رقم (٣) طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء للكاشف العضوي اما الشكل الطيفي رقم (٤) فيعود الى طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكاشف العضوي مع الكوبلت، فقد ظهر في حزمة الامتصاص الواقعة عند ١٥٣٢ سم⁻¹ في الشكل رقم (٣) والعائدة الى مجموعة الازو في الكاشف

العضوي وظهور تغير في الشدة والموقع مع ازاحة تقدر بـ ١٢ سم⁻¹ في طيف المعقد شكل (٤) وهذا يدل على حدوث حالة التناسق ما بين الكاشف العضوي والايون الفلزي من خلال هذه المجموعة^(٧). اثبتت الدراسات السابقة للأشعة السينية^(٨) ان التناسق بين الكاشف والفلز يتم من خلال ذرة نايتروجين مجموعة الازو البعيدة عن حلقة الثيازول، كما لوحظ في طيف الكاشف العضوي ظهور حزمة قوية عند الموقع (1600) سم⁻¹ تعود الى اهتزازات مط الأصرة (C=N) لحلقة الثيازول وقد لوحظ ازدياد في شدتها و انفصامها نحو ترددات اوطأ في طيف المعقد يؤكد اشتراك ذرة نيتروجين حلقة الثيازول في عملية التناسق مع الايون الفلزي. كما لوحظ اختفاء مجموعة الهيدروكسيد في طيف المعقد عما كانت عليه في طيف الكاشف عند ٣٣٠٠ سم⁻¹ وهذا يدل على اقحام ذرة الاوكسجين في التناسق مع الايون الفلزي وان حزمة الامتصاص هذه تقع ضمن المدى ٤٠٠-٥٠٠^(٩) والتي يتعذر تمييزها بسبب استخدام قرص KBr.



الشكل رقم ٣: طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف العضوي.



الشكل رقم ٤: طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكاشف العضوي مع الكوبلت.

تحديد الظروف المثلى لعملية التعقيد
حجم الكاشف

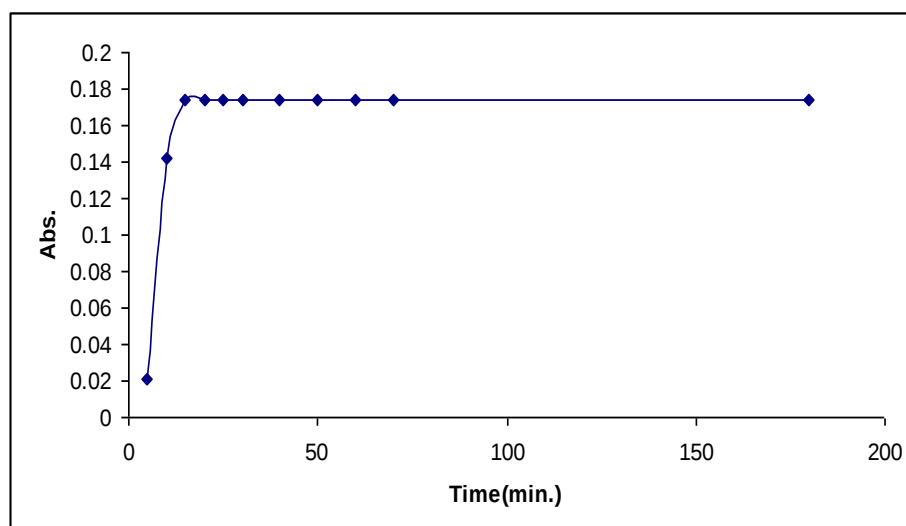
من خلال النتائج المبينة في الجدول رقم (١) والذي اظهر تغير في قيمة الامتصاص لمحلول معقد الكوبلت مع اضافة حجوم مختلفة من الكاشف العضوي بتركيز ٠,٠٠١ مولاري ، اذ يتضح ان ٣ مل هو الحجم الافضل من الكاشف للتفاعل مع ١ مل من الايون الفلزي بتركيز (١) جزء بالمليون عند طول موجي للامتصاص الاعظم ٥٦٥ نانومتر وعند درجة حرارة الغرفة .

جدول رقم (١) يمثل الحجم الافضل لتفاعل الكاشف مع ايون الكوبلت II

الامتصاص	حجم الكاشف العضوي (مل)
٠,٠٣١	١.0
٠,٠٦٥	١,٥
٠,١٠٢	٢.0
٠,١٦٤	٢,٥
٠,١٧٣	٣.0
٠,١٤٢	٣,٥
٠,١٤٢	٤.0

تأثير الفترة الزمنية

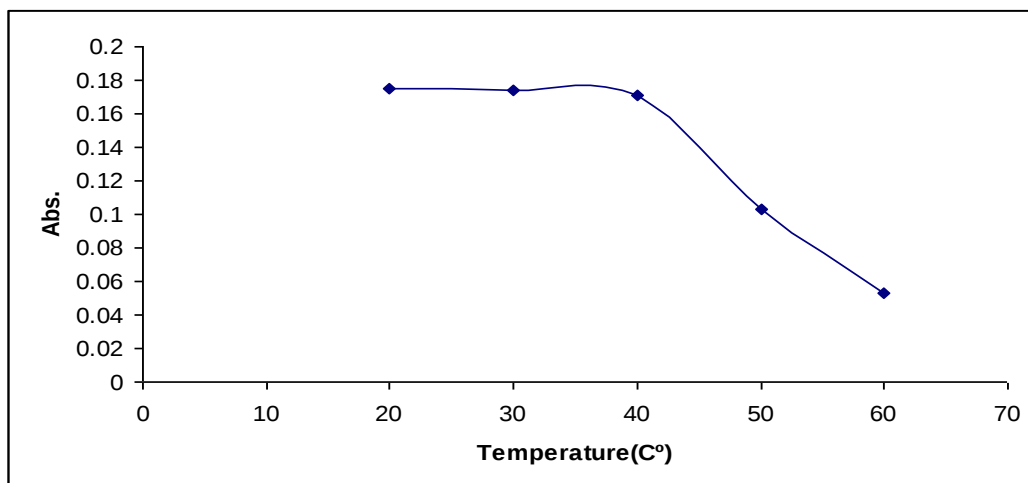
يبين الشكل رقم (٥) ان قيمة امتصاص محلول معقد الكوبلت تزداد مع زيادة الفترة الزمنية عند خلط (١) مل من ايون الكوبلت بتركيز ١ جزء بالمليون مع (٣) مل من الكاشف العضوي بتركيز (٠,٠٠١) مولاري لحين الوصول الى ١٥ دقيقة بعدها تصبح قيمة الامتصاص ثابتة الى اكثر من ٢٤ ساعة عند درجة حرارة الغرفة ، وهذا يدل على ان المعقد ذو ثبوتية عالية وان احسن زمن لاكمال التفاعل هو ١٥ دقيقة.



شكل ٥ : تغير امتصاص المعقد مع الزمن.

تأثير درجة الحرارة

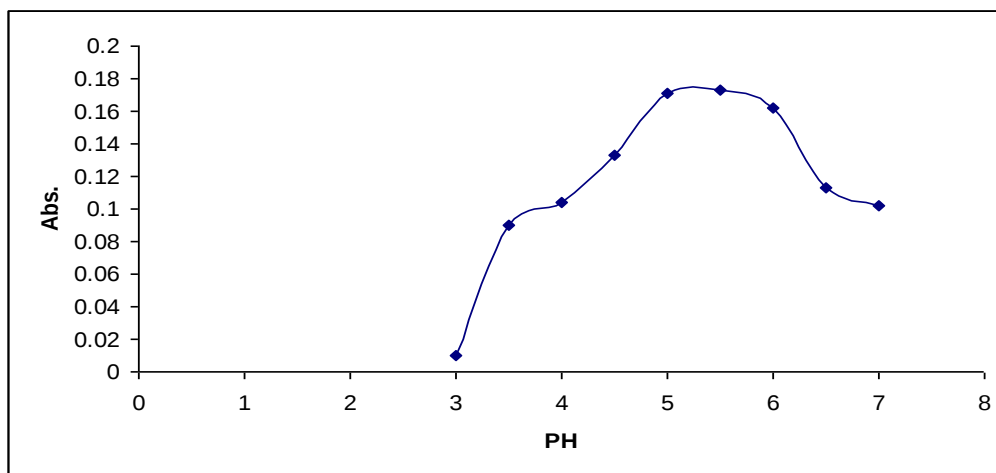
يبين الشكل رقم (٦) ان المعقد مستقر الى درجة حرارة ٣٠ درجة مئوية بعدها يحصل انخفاض في قيمة الامتصاص للمعقد مما يدل على حصول حالة تفكك للمعقد في درجات الحرارة الاعلى من ٣٠ درجة مئوية وقد اعتبرت درجة الحرارة ما بين ٢٠-٣٠ احسن درجة يجري فيها التفاعل.



شكل ٦: تأثير درجة الحرارة على المعقد

تأثير الدالة الحامضية

يظهر الشكل رقم (٧) تغير قيمة امتصاص معقد الكوبلت مع تغير pH عند خلط (١) مل من ايون الكوبلت بتركيز ١ جزء بالمليون مع (٣) مل من الكاشف العضوي بتركيز (٠,٠٠١) مولاري اذ يلاحظ انخفاض في قيمة الامتصاص للمعقد قبل PH=5.5 ويعزى هذا الى تكون ايون الازوليم الموجب الناتج عن ارتباط بروتون الحامض القوي مع المزدوج الالكتروني غير المتأصل لتتروجين حلقة الثيازول، وكذلك حصل انخفاض في قيمة الامتصاص بعد PH = 5.5 لحصول منافسة بين الكاشف وايونات الهيدروكسيد التي تتفاعل مع ايون الكوبلت لتكوين هيدروكسيد الكوبلت، وعليه فان احسن دالة حامضية لحصول التفاعل هي pH=5.5.



شكل ٧: تأثير الدالة الحامضية على تكوين المعقد

منحني المعايرة

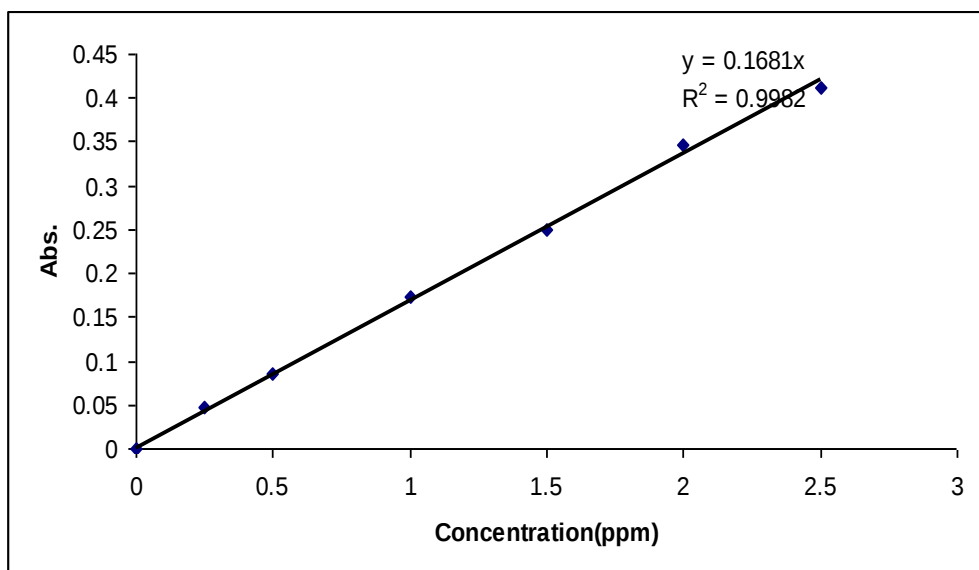
يبين الشكل رقم (٨) منحني معايرة معقد الكوبلت والذي يبين بان مدى المطاوعة لقانون بير لامبرت بحدود (٢,٥-٠,٢٥) جزء بالمليون لمحلول ايون الكوبلت II عند الطول الموجي ٥٦٥ نانومتر وبمعامل ارتباط ٠,٩٩٨٢ ويحد كشف ٠,٠٣٤ وبمعامل امتصاص مولاري (€) ٩٩١٢ لتر.مول^{-١}.سم^{-١}. كما تم حساب حساسية ساندل (S) من خلال المعادلات التالية

$$a = \epsilon / At.Wt * 100$$

$$= 1.68$$

$$S = 0.001/a = 0.00059$$

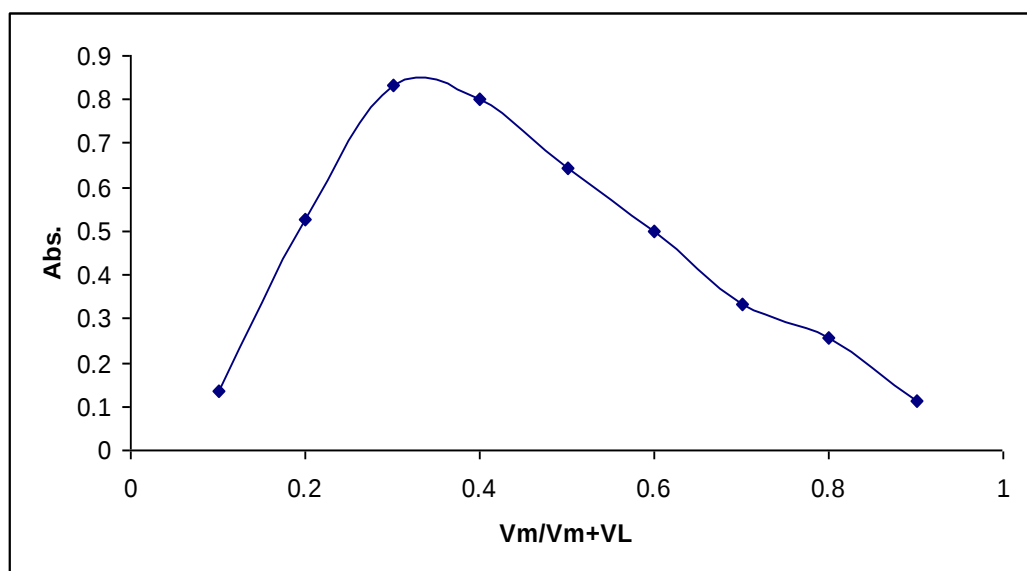
وقد بلغت 0.00059 مايكرو غرام سم⁻¹ ومن خلال هذه النتائج تبين ان الطريقة حساسة ودقيقة اضافة الى امكانية استعمالها في التراكيز الواطئة.



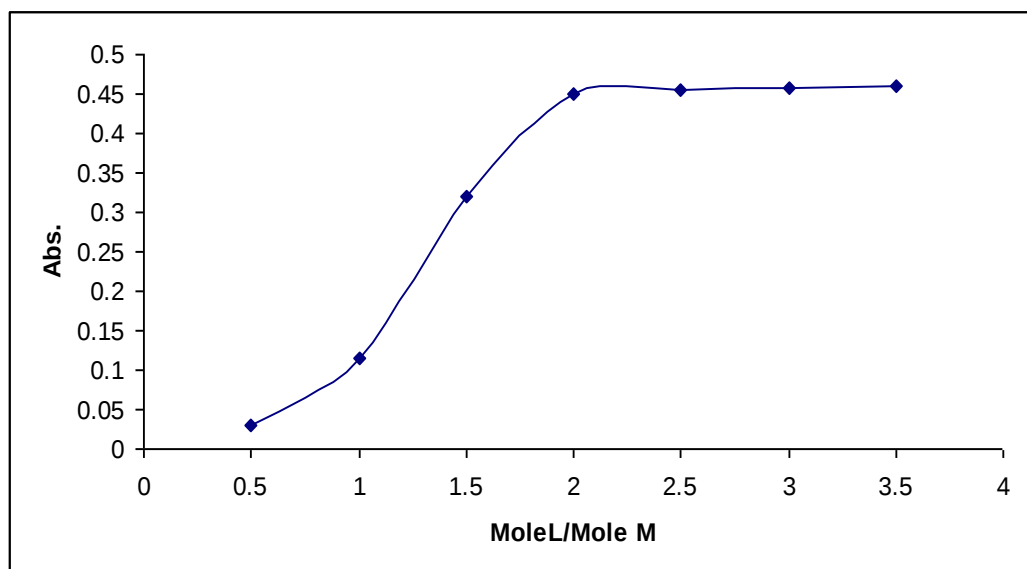
شكل ٨: منحنى معايرة ايون الكوبلت II

٦,٢ تحديد نسبة الفلز الى الكاشف

يبين الشكل رقم (٩) طريقة التغيرات المستمرة^(١٠) عند اخذ تراكيز متساوية (0.001) مولاري من الكاشف والفلز مع اختلاف حجم الكاشف والفلز، كما يبين الشكل رقم (١٠) طريقة النسبة المولية^(١١) اذ ثبت حجم ايون الكوبلت II مع تغير في حجم الكاشف، اذ تبين من خلال الشكلين ان نسبة ايون الكوبلت II الى الكاشف هي ٢:١ عند $pH = 5.5$



شكل ٩: طريقة التغيرات المستمرة لمعد الكوبلت عند $pH = 5.5$



شكل ١٠ : طريقة النسبة المولية لمعد الكوبلت عند pH = 5.5

الدقة والضبط

لمعرفة دقة الطريقة التحليلية يتم من خلال حساب الانحراف القياسي النسبي المئوي (% R.S.D) لتركيز ١ جزء بالمليون من محلول ايون الكوبلت II كما موضح في الجدول التالي:

رقم القراءة	الامتصاص (A)	الانحراف عن المعدل (A- $\bar{A}$)	مربع الانحراف (A- $\bar{A}$) ²
١	٠,١٧٣	٠,٠	٠,٠
٢	٠,١٧٣	٠,٠	٠,٠
٣	٠,١٧٢	-0.001	٠,٠٠٠٠٠١
٤	٠,١٧٤	+0.001	٠,٠٠٠٠٠١
٥	٠,١٧٢	-0.001	٠,٠٠٠٠٠١
٦	٠,١٧٣	٠,٠	٠,٠
٧	٠,١٧٤	+0.001	٠,٠٠٠٠٠١
	المعدل (A) = ٠,١٧٣		المجموع = ٤ * ١٠ ^{-٦}

يتم حساب الانحراف القياسي (S.D) من جذر مجموع مربع الانحراف على ٦ (عدد القراءات - ١) كما يلي :

$$S.D = 0.00077 \sqrt{\frac{4 \times 10^{-6}}{6}}$$

$$\begin{aligned} \%R.S.D &= S.D / \bar{A} * 100 \\ &= 0.00077 / 0.173 * 100 \\ &= 0.44 \end{aligned}$$

كما تم حساب قيمة حد الكشف D.L من العلاقة التالية:

$$D.L = \text{conc.} * S.D * 3 / \bar{A}$$

$$= 1 * 0.00077 * 3 / 0.173$$

$$= 0.013$$

اما لمعرفة ضبط الطريقة التحليلية يتم من خلال حساب الخطأ النسبي المئوي %Erel ونسبة الاستيعادية %Re من خلال المعادلات التالية:

$$\%Erel = d/\mu * 100$$

اذ كانت القيمة الحقيقية (μ) = ١,٠ جزء بالمليون والحقيقية ٠,٩٨١ جزء بالمليون ، اما الفرق بين القيمة الحقيقية والتحليلية (d) = ٠,٠١٩

$$\% Erel = 0.019/1 * 100 = - 1.9$$

$$\begin{aligned} \%Re &= 100 - \%Ere \\ &= 98.1 \end{aligned}$$

ومن ملاحظة القيم اعلاه يمكن الاستدلال على ان الطريقة الطيفية التحليلية المستخدمة في تقدير الكوبلت II بهذا الكاشف ذات دقة وضبط عاليين.

درجة التفكك وثابت الاستقرار^(١٢)

تم حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار لمعقد الكوبلت II من خلال المعادلة التالية

$$\alpha = A_m - A_s / A_m$$

حيث α تمثل درجة التفكك و A_m (٠,١٢٥) امتصاصية المعقد عندما يكون في حالة تفكك جزئي اي تراكيز متساوية من الكاشف والايون الفلزي ، اما A_s (٠,١٦٥) امتصاصية المعقد عندما يكون في حالة غير متفككة اي تركيز الكاشف ضعف تركيز الايون الفلزي

$$\alpha = 0.165 - 0.125 / 0.165 = 0.24$$

$$K_{ins} = (\alpha c) (n \alpha c) n / c(1 - \alpha)$$

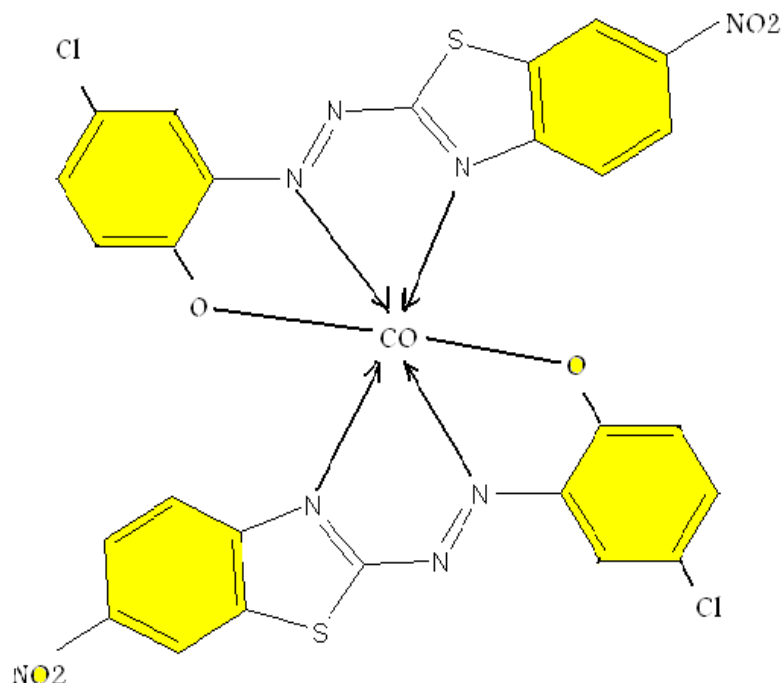
$$= 7.2 * 10^{-8}$$

$$K_{sta.} = 1 / K_{ins.}$$

$$= 1.38 * 10^7$$

أقتراح الصيغة التركيبية للمعقد:

بالاعتماد على خصائص كواشف الثيازوليل ازو العضوية ونتائج طريقتي التغيرات المستمرة والنسب المولية يمكن اقتراح الصيغة التركيبية للمعقد وكالاتي:



References

- 1) A. A. Qasam, M. Sc. Thesis, University of Babylon (2005).
- 2) S.Oszwaldowski, and M.Jarosz, Chem. Anal. (Warsaw), 42, 740 (1997).
- 3) L. Siron and M.B.Strzyewska , *Acta Cryst.* , 55, 169 (1999).
- 4) L. Nejazi , D. E. Mohammadi, Y. Yamini, and R. G. Brereton, *Talanta*, 62, 185 (2004).
- 5) P. H. Lin, K. S. K. Danadurai, and S. D. Huang, *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 409 (2001).
- 6) A.A. Huseyinli, F. Koseoglu, and U.D.Uysal, *Anal. Sci.*, 17, 793 (2001).
- 7) K. Luttke, and W. Zeit, *Electrochem*, 64, 650 (1960) .
- 8) L. Mangsup, S. Siripaisarnpipat, and N. Chaichit, *Anal. Sci.*, 19, 1345 (2003).
- 9) B. Singh, R. N. Sing, and R.C.Aggarwal, *Polyhydron*, 4, 401 (1985).
- 10) W. C. Vosburgh, and G.R. Cooper , *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 437 (1941).
- 11) A. E. Harvey, and D. L. Manning, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4488 (1950).
- 12) K. Hassan , A.N. AL-Sharify , and A. O. Mussa , *jour . Babylon university* , (2002), 7, 378 .