



جامعة كربلاء

التقدير الطيفي لأيونات الكاديوم  $Cd(II)$  والزنك  $Hg(II)$  باستعمال كواشف  
عضوية آزو- آزوشف مشتقة من الاميدازول

رسالة مقدمة الى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة , جامعة كربلاء وهي جزء من متطلبات نيل درجة  
الماجستير في علوم الكيمياء

كتبت بواسطة :

منتظر محمد علي

بإشراف :

أ.د. منير عبد العالي عباس الداعي

الإشراف الثاني :

أ. صالح هادي كاظم

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿يَرْفَعُ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا

الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ﴾

صدق الله العلي العظيم

(سورة المجادلة الآية 11)

## أقرار المشرفين

نقر بأن اعداد هذه الرسالة الموسومة : التقدير الطيفي لأيونات الكاديوم  $Cd(II)$  والزنك  $Hg(II)$  باستعمال كواشف عضوية أزو- أزوشف مشتقة من الاميدازول قد جرى تحت اشرافنا في قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء وقسم الكيمياء/كلية العلوم /جامعة بابل وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء .

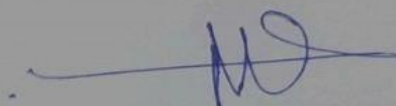
  
التوقيع :

المشرف : أ. صالح هادي كاظم

المرتبة العلمية : استاذ

العنوان: جامعة بابل / كلية العلوم

التاريخ : / / 2022

  
التوقيع :

المشرف : أ.د. منير عبد العالي عباس الدعمي

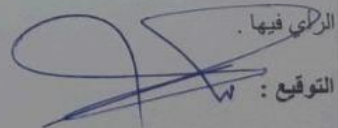
المرتبة العلمية : استاذ

العنوان : جامعة كربلاء /كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ : / / 2022

## أقرار رئيس قسم الكيمياء

اشارة الى التوصية اعلاه المقدمة من قبل الاساتذة المشرفين احيل هذه الرسالة الى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها .

  
التوقيع :

الاسم : د. ساجد حسن كزار

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

العنوان : جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ : / / 2022

## إقرار المقوم اللغوي

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة :

{التقدير الطيفي لأيونات الكاديوم Cd(II) والزنبق Hg(II) باستعمال كواشف عضوية أزو-  
أزوشف مشتقة من الاميدازول}  
التي قدمها الطالب منتظر محمد علي قد جرى تقويمها لغوياً بإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل  
درجة الماجستير في علوم الكيمياء .

التوقيع:

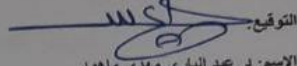
الاسم: معلم مالك الأسدي  
المرتبة العلمية: أستاذ دكتور  
المنصب: مدير العلوم، الأحياء  
التاريخ:

إقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعين ادناه نشهد بأننا قد اطلعنا على الرسالة ( التقدير الطيفي لأيونات الكاديوم (II) و الزنك (II) باستعمال كواشف عضوية أزو-أزو شف مشتقة من الاميدازول )

المقدمة من قبل الطالب (منتظر محمد علي) كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء / قسم الكيمياء ، وبعد اجراء المناقشة العلمية العلنية وجد ان الطالب مستوفي لمتطلبات الشهادة وعليه نوصي بقبول الرسالة بتقدير (إمتياز ) .

رئيس اللجنة

التوقيع: 

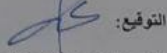
الاسم: د. عبد الباري مهدي ماهود

المرتبة العلمية : أستاذ

مكان العمل :جامعة كربلاء /كلية طب الاسنان

التاريخ 2022/ ٩ /2١

عضو اللجنة

التوقيع: 

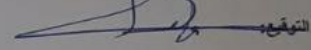
الاسم: د. يحيى فاهم عبيد

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

مكان العمل: جامعة بابل /كلية العلوم

التاريخ 2022/ 9 /2١

عضو اللجنة

التوقيع: 

الاسم: د. فاطمة عيد وناس

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

مكان العمل :جامعة الكوفة /كلية التربية للبنات

التاريخ 2022/ 9 /2١

عضو ومشرقا

التوقيع: 

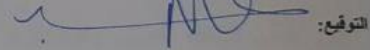
الاسم: أ. صالح هادي كاظم

المرتبة العلمية : أستاذ

مكان العمل: جامعة بابل /كلية العلوم

التاريخ 2022/ 9 /2١

عضو ومشرقا

التوقيع: 

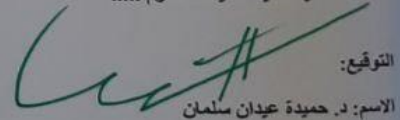
الاسم: د. منير عبد العالي عيلاس

المرتبة العلمية : أستاذ

مكان العمل: جامعة كربلاء /كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ 2022/ 9 /2١

مصادقة السيد عميد الكلية المحترم .....

التوقيع: 

الاسم: د. حميدة عيدان سلمان

المرتبة العلمية : أستاذ

المنصب: عميد كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ 2022/ ٥ /12

# الإهداء

..... الحمد لله أولاً و آخراً .....

..... إلى من بلّغ الرسالة وأدى الأمانة إلى نبي الرحمة .....

سيدنا محمد (صلى الله عليه وآله وسلم )

..... إلى سيدي ومولاي رافع شأني ومصدر رزقي وتوفيقي .....

الأمام أبي الفضل العباس (عليهم السلام)

..... إلى من ساندتني في دعائها وهي في قبرها , إلى نبع العطف والحنان .....

أمي الغالية رحمها الله

..... إلى من علمني ان الدنيا كفاح وسلاحها العلم .....

أبي العزيز

..... إلى من شجعني على مواصلة مسيرتي العلمية والعملية رفيقة دربي وعزيزتي .....

زوجتي الغالية

..... إلى ابنتي وزهرة عمري وفؤادي و سر سعادتي .....

جنى الغالية

..... إلى من غمروني بعطفهم ومدوا لي يد العون والعطاء .....

عمي وعمتي حفظهم الله

أهديكم ثمرة جهدي

الباحث

# الشكر والتقدير

أسجد حمدا وشكرا لله الذي يسر لي امري ومنحني العزم والصبر ووفقني واعانني على اتمام هذه الرسالة , والصلاة والسلام على أفضل الخلق نبينا محمد وعلى اله الطيبين الطاهرين .

أتقدم بخالص الشكر والعرفان بالجميل إلى أساتذتي الأفاضل الاستاذ الدكتور منير عبد العالي عباس الدعيمي والاستاذ صالح هادي كاظم لاقتراحهما موضوع البحث وكان لجهودهم الكبيرة وما قدموه من جهد ونصح ومعرفة وسمو أخلاقهم أكبر الأثر في المساعدة على اتمام هذا العمل فجزاهم الله خير الجزاء وأسأل الله العليّ القدير أن يمن عليهم بدوام الصحة والتوفيق .

واقدم وافر الشكر والتقدير إلى الاساتذة الكرام في عمادة كلية العلوم – قسم الكيمياء / جامعة بابل وعمادة كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء فلهم كل التقدير والاحترام .

والشكر موصول إلى كل من ساندني وعلمني فجزاهم الله عني كل خير ، أمنياتي لهم بدوام الموفقية والنجاح .

أجمل عبارات الشكر والتقدير لا بد أن تسبق حروفنا، وتتهي سطورنا معبرة عن صدق المعاني النابعة من قلوبنا لكم , عائلتي الكريمة لكم مني جزيل الشكر والعرفان .

والحمد لله رب العالمين

الباحث

# الخلاصة :

تضمنت الدراسة تحضير وتشخيص كاشفين و معقدات الايونات الفلزية Cd(II) وHg(II) حيث تم تحضير الكاشفين بطريقة الأزوتة التقليدية , وحضر الكاشف الأول بخطوتين تضمنت الخطوة الأولى تفاعل P-aminoacetophenone مع P-nitroaniline ( تحضير قاعدة شف) والخطوة الثانية مفاعلة الناتج مع 4,5-diphenylimidazole ليعطي الكاشف

1-(4-(((4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-yl)diazenyl)methyl)phenyl)-N-(4-nitrobenzyl)ethan-1-imine(DMIPNI)

أما الكاشف الثاني تم تحضيره بتفاعل الأزوتة من تفاعل سلفاديازين مع الاميدازول ليعطي الكاشف 4-((imidazole-2-yl)diazenyl)-N-(pyrimidin-2yl) benzenesulfonamide(IDPBS) وشخص الكاشفين و المعقدات بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وكذلك طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي  $^1\text{H-NMR}$  , كما تم دراسة بعض الخواص الفيزيائية للمعقدات مثل الذوبانية ودرجة الانصهار والتوصيلية الكهربائية والحساسية المغناطيسية.

كذلك تم تحديد الظروف الفضلى لتكوين المعقدات مثل تأثير تركيز محلول الكاشف ,الدالة الحامضية ,المدة الزمنية لاستقراره المعقدات المتكونة , تأثير درجة الحرارة على استقراره المعقدات وترتيب الاضافة , كما تم تعيين مديات التراكيز التي تطوع قانون بير- لامبرت عن طريق منحنيات المعايرة ضمن المدى  $(0.056-1.120) \mu\text{g} / \text{mL}$  بالنسبة لمعقد الكادميوم (II) و  $(0.10-2.00) \mu\text{g}/\text{mL}$  بالنسبة لمعقد الزئبق (II) لكلا الكاشفين (DMIPNI) و (IDPBS) ومنها تم تحديد دالة ساندل ومعامل الامتصاص المولاري ومعامل الارتباط لطريقة التقدير الطيفي .

كما تم دراسة تكافؤية المعقدات المحضرة عبر ايجاد نسبة الأيون الفلزي إلى الكاشف (M:R) باستخدام طريقة النسب المولية وطريقة التغيرات المستمرة وتشير النتائج إلى ان النسبة كانت (1:2) (كاشف : فلز) لجميع المعقدات ولكلا الكاشفين كما تم حساب ثوابت الأستقراره (  $4.1216 \times 10^9 \text{ L/mol}$  ,  $2.7368 \times 10^9 \text{ L/mol}$  ) لمعقدات الكادميوم (II) والزرئبق (II) مع



الكاشف (DMIPNI) على التوالي و (  $4.8272 \times 10^8$  L/mol ,  $2.2071 \times 10^9$  L/mol )  
لمعقدات الكادميوم (II) والزنابق (II) مع الكاشف (IDPBS) على التوالي.

فضلاً عن ذلك تم حساب الدوال الترموديناميكية ( $\Delta G, \Delta H, \Delta S$ ) للمعقدات المحضرة قيد الدراسة عند مدى من الدرجات الحرارية  $^{\circ}C$  (15-65) فوجد بأن ثوابت استقرار المعقدات لكلا الكاشفين تقل بارتفاع درجات الحرارة, لأنها تفاعلات باعثة للحرارة وإن تفاعلات تكوين جميع المعقدات تحدث بصورة تلقائية وهذا ما لوحظ عبر قيم التغير بالطاقة الحرة, وعينت شحنة المعقدات الدائبة باستخدام جهاز التوصيلية الكهربائية والحساسية المغناطيسية فكانت النتيجة أن المعقدات جميعها تكون غير مشحونة ومنها نستنتج أن المعقدات المتكونة تكون ثمانية السطوح .

وكذلك تم تحديد توافق وضبط وحساسية الطريقة التحليلية الطيفية المستخدمة باستعمال محاليل قياسية من الايونات المنتخبة مع محاليل قياسية من الكاشفين ومنها تم حساب كل من الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي المئوي والخطأ النسبي المئوي الذي كانت حدوده لا تتجاوز ( $\pm 5$ ) ونسبة الاستيعادية بثلاث تراكيز مختلفة ومنها نستنتج بأن الطريقة الطيفية المستخدمة تكون ذات دقة وضبط وحساسية جيدة .

طبقت هذه الطريقة الطيفية في نماذج محضرة مختبرياً لتقدير الكادميوم والزنابق باستخدام الكاشفين (DMIPNI) و (IDPBS) على عينات مختبرية ذات تراكيز مختلفة فكانت النتائج جيدة جداً مما يدل على ان الطريقة المقترحة في الدراسة تكون سريعة، واقتصادية، وذات حساسية وانتقائية عالية.

# فهرس المحتويات

الصفحة	العنوان	التسلسل
I - II	الخلاصة	
25-1	Chapter One/ Introduction	الفصل الأول / المقدمة
1	General Introduction	مقدمة عامة
2	Spectrophotometric methods	الطرائق الطيفية
3	Chemical Reagents	الكواشف الكيميائية
4	Schiff Bases	قواعد شيف
6,5	Azo Compounds	مركبات الازو
7	Preparation of Azo Compounds	تحضير مركبات الازو
11-7	Classification of Azo compound	تصنيف مركبات الازو
8	تصنيف مركبات الازو اعتماداً على الحلقات المرتبطة بطرفي مجموعة الازو الجسرية Classification of azo compounds according to the rings attached to the two ends of the azo bridge group.	1.7.1
8	Homocyclic Azo compounds	مركبات الازو متجانسة الحلقة
9	Heterogeneous Azo compounds	مركبات الازو غير متجانسة الحلقة
11-10	تصنيف مركبات الازو بحسب عدد مجاميع الازو Classification of azo dyes according to the number of azo groups	2.7.1
10	Mono Azo compound	مركبات الازو الاحادية
10,11	Di Azo compound	مركبات الازو الثنائية
11	Tri Azo compounds	مركبات الازو الثلاثية
12	Application of Azo Compounds	تطبيقات مركبات الازو
18-13	Chemistry of Cadmium	كيمياء الكاديوم
24-19	Chemistry of Mercury	كيمياء الزئبق
25	Objectives of the Study	أهداف الدراسة
44-26	الفصل الثاني / الجزء العملي Chapter Two / Experimental Part	2
26	Chemicals Used	المواد الكيميائية المستخدمة
28,27	Apparatus	الأجهزة المستخدمة
34-29	Experimental part	الجزء العملي
32-29	Synthesis of Organic Reagents	تحضير الكواشف العضوية
33	Preparation of Reagent Solution	تحضير محاليل الكواشف
33	Preparation of Standard Solution	تحضير المحاليل القياسية

34	Preparation of Buffer Solution	تحضير المحلول المنظم	4.3.2
34	Primary Investigation	الاختبارات الأولية	4.2
43-35	Optimum Conditions	تحديد الظروف الفضلى	5.2
35	Study the Effect of pH	دراسة تأثير الدالة الحامضية	1.5.2
35	Study the Effect of Reagent Concentration	دراسة تأثير تركيز الكاشف	2.5.2
35	Study the Effect of Time	دراسة تأثير الزمن	3.5.2
36,35	Study the Effect of Temperature	دراسة تأثير درجة الحرارة	4.5.2
36	Study the Effect of Addition Order	دراسة تأثير ترتيب الاضافة	5.5.2
37,36	Study the Calibration Curve	دراسة منحنى المعايرة	6.5.2
37	Study the stoichiometry of complexes	دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة	7.5.2
37	Method of Proportionality	طريقة النسب المولية	1.7.5.2
37	Method of the Continuous Changes (Job)	طريقة التغيرات المستمرة (جوب)	2.7.5.2
38	Study the Stability of Complexes in their Solutions	دراسة استقراره المعقدات في محاليلها	8.5.2
39,38	Study the Determination of Thermodynamic Function ( $\Delta G$ , $\Delta H$ , $\Delta S$ ) of complexes	دراسة تعيين الدوال الترموديناميكية ( $\Delta G$ , $\Delta H$ , $\Delta S$ ) لتكوين المعقدات	9.5.2
40	Statistical Treatment of the Results	المعالجة الاحصائية للنتائج	10.5.2
40	Precision	التوافق	1.10.5.2
40	Accuracy	الضبط	2.10.5.2
41	Preparation the Solid Complexes	تحضير المعقدات الصلبة	11.5.2
42	Study The Solubility of Solid Complexes	دراسة ذوبانية المعقدات الصلبة	12.5.2
42	Study the Electrical Conductivity	دراسة التوصيلية الكهربائية	13.5.2
42	Study the Magnetic Sensitivity	دراسة الحساسية المغناطيسية	14.5.2
43	Measuring the Melting Point of Reagents and Solid Complexes	قياس درجة الانصهار الكواشف والمعقدات الصلبة	15.5.2
43	Study the Fourier Transform – Infrared Spectroscopy	قياس اطياف الاشعة تحت الحمراء FT-IR	16.5.2
43	Study the Proton Nuclear Magnetic Resonances Spectroscopy $^1\text{H}$ NMR	قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H}$ NMR	17.5.2
44	Application	التطبيقات	18.5.2
98-45	Chapter Three/ Result and Discussion	الفصل الثالث / النتائج والمناقشة	3
46,45	Electron Spectra of Reagents	الاطياف الالكترونية للكواشف	1.3

47	الاختبارات الاولية لتفاعل الكاشفين مع عدد من الايونات الفلزية وتحديد الايونات المنتخبة للدراسة Preliminary tests for the interaction of reagents with a number of metal ions and to determine the ions selected for study	2.3
49-47	اطياف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقدات الكاشفين المحضرة Ultraviolet-visible absorption spectra of the prepared reagent complexes	3.3
94-50	Study the Optimum Condition	دراسة الظروف الفضلى 4.3
52-50	Study the Effect of pH	تأثير الدالة الحامضية 1.4.3
55-53	The Effect of Reagent Concentration	تأثير تركيز الكاشف 2.4.3
56,55	The Effect of Time	تأثير المدة الزمنية 3.4.3
58-56	The Effect of Temperature	تأثير درجة الحرارة 4.4.3
59,58	The Effect of Addition Order	تأثير ترتيب الاضافة 5.4.3
63-59	Study of Calibration Curve	دراسة منحنى المعايرة 6.4.3
67-63	Studying the Stoichiometry of Complex Compositions	دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة 7.4.3
65-63	Mole Ratio Method	طريقة النسب المولية 1.7.4.3
67,66	Continuous Variation Method (Jop)	طريقة التغيرات المستمرة 2.7.4.3
68	Calculation of the Stabilization constant for Complexes	حساب ثابت الاستقراريه للمعقدات المحضرة 8.4.3
73-69	Determination of Thermodynamic Function of complexes	تعيين الدوال الترموديناميكية لتكوين المعقدات 9.4.3
76-73	Statistical Treatment of the Results	المعالجة الاحصائية للنتائج 10.4.3
74,73	Precision	التوافق 1.10.4.3
75,74	Accuracy	الضبط 2.10.4.3
76	Preparation of Solid Complexes	تحضير المعقدات الصلبة 11.4.3
77	The Solubility of Solid Complexes	ذوبانية المعقدات الصلبة 12.4.3
78	Molar Electrical Conductivity of Complexes	التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات 13.4.3
80-78	Magnetic Sensitivity Measurements	قياسات الحساسية المغناطيسية 14.4.3
87-81	Study the Fourier Transform – Infrared Spectroscopy	دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء FT-IR 15.4.3
91-87	Study the Proton Nuclear Magnetic Resonances Spectroscopy	دراسة أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي HNMR 16.4.3
93,92	Application	التطبيقات 1.17.4.3
94,93	Preparation of Solid Complexes	الاشكال الفراغية المقترحة للمعقدات 18.4.3
96,95	مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير الأيونات الكاديوم والزنك .	19.4.3

	Comparing the proposed spectroscopic method with other spectroscopic methods for the determination of cadmium and mercury ions		
97	Conclusions	الاستنتاجات	5.3
98	Recommendations	التوصيات	6.3
114-99	References	المصادر	
A-B	Abstract		

## فهرس المخططات

رقم الصفحة	عنوان المخطط	التسلسل
30	خطوات تحضير الكاشف (DMIPNI)	1-2
32	خطوات تحضير الكاشف (IDPBS)	2-2

## فهرس الاشكال

رقم الصفحة	عنوان الشكل	التسلسل
4	ميكانيكية تفاعل تحضير قاعدة شف	1-1
6	الصيغ الفراغية للمركب Azobenzene	2-1
7	صبغة Perkin's Mauve	3-1
7	ميكانيكية تحضير ملح الديازونيوم	4-1
8	مركبات الازو متجانسة الحلقة	5-1
9	مركبات الازو غير متجانسة الحلقة	6-1
9	مركبات الازو غير متجانسة الحلقة ومعوذات مختلفة	7-1
10	مركبات الازو الاحادية	8-1
11	مركبات الازو الثنائية	9-1
11	مركبات الازو الثلاثية	10-1
12	الصيغة التركيبية للمضاد الحيوي Prontosil	11-1
46	طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للكاشف (DMIPNI)	1-3
46	طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للكاشف (IDPBS)	2-3
48	طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الكادميوم (II) للكاشف (DMIPNI)	3-3
48	طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الزئبق (II) للكاشف (DMIPNI)	4-3
49	طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الكادميوم (II) للكاشف (IDPBS)	5-3

49	طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الزئبق (II) للكاشف (IDPBS)	6-3
51	تأثير الدالة الحامضية على تكوين المعقدات مع الكاشف (DMIPNI)	7-3
52	تأثير الدالة الحامضية على تكوين المعقدات مع الكاشف (IDPBS)	8-3
54	التركيز الأفضل للكاشف (DMIPNI) مع الايونات الفلزية	9-3
54	التركيز الأفضل للكاشف (IDPBS) مع الايونات الفلزية	10-3
55	الزمن اللازم لتكوين المعقدات مع الكاشف (DMIPNI)	11-3
56	الزمن اللازم لتكوين المعقدات مع الكاشف (IDPBS)	12-3
57	تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الكاشف (DMIPNI)	13-3
58	تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الكاشف (IDPBS)	14-3
60	منحني المعايرة لمعقد الكاديوم (II) مع الكاشف (DMIPNI)	15-3
61	منحني المعايرة لمعقد الزئبق (II) مع الكاشف (DMIPNI)	16-3
61	منحني المعايرة لمعقد الكاديوم (II) مع الكاشف (IDPBS)	17-3
62	منحني المعايرة لمعقد الزئبق (II) مع الكاشف (IDPBS)	18-3
64	النسب المولية لمعقد الكاديوم (II) مع الكاشف (DMIPNI)	19-3
64	النسب المولية لمعقد الزئبق (II) مع الكاشف (DMIPNI)	20-3
65	النسب المولية لمعقد الكاديوم (II) مع الكاشف (IDPBS)	21-3
65	النسب المولية لمعقد الزئبق (II) مع الكاشف (IDPBS)	22-3
66	التغيرات المستمرة لمعقد الكاديوم (II) مع الكاشف (DMIPNI)	23-3
66	التغيرات المستمرة لمعقد الزئبق (II) مع الكاشف (DMIPNI)	24-3
67	التغيرات المستمرة لمعقد الكاديوم (II) مع الكاشف (IDPBS)	25-3
67	التغيرات المستمرة لمعقد الزئبق (II) مع الكاشف (IDPBS)	26-3
71	العلاقة بين $\text{Log K}$ و $T/1$ لمعقد الكاديوم (II) مع الكاشف (DMIPNI)	27-3
71	العلاقة بين $\text{Log K}$ و $T/1$ لمعقد الزئبق (II) مع الكاشف (DMIPNI)	28-3
72	العلاقة بين $\text{Log K}$ و $T/1$ لمعقد الكاديوم (II) مع الكاشف (IDPBS)	29-3
72	العلاقة بين $\text{Log K}$ و $T/1$ لمعقد الزئبق (II) مع الكاشف (IDPBS)	30-3
83	طيف الاشعة تحت الحمراء للكاشف (DMIPNI)	31-3
84	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكاديوم للكاشف (DMIPNI)	32-3
84	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الزئبق للكاشف (DMIPNI)	33-3
86	طيف الاشعة تحت الحمراء للكاشف (IDPBS)	34-3
86	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكاديوم للكاشف (IDPBS)	35-3
87	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الزئبق للكاشف (IDPBS)	36-3
88	طيف بروتون الرنين المغناطيسي $^1\text{HNMR}$ للكاشف (DMIPNI)	37-3

89	طيف بروتون الرنين المغناطيسي $^1\text{HNMR}$ لمعد الكادميوم للكاشف (DMIPNI)	38-3
89	طيف بروتون الرنين المغناطيسي $^1\text{HNMR}$ لمعد الزئبق للكاشف (DMIPNI)	39-3
90	طيف بروتون الرنين المغناطيسي $^1\text{HNMR}$ للكاشف (IDPBS)	40-3
91	طيف بروتون الرنين المغناطيسي $^1\text{HNMR}$ لمعد الكادميوم للكاشف (IDPBS)	41-3
91	طيف بروتون الرنين المغناطيسي $^1\text{HNMR}$ لمعد الزئبق للكاشف (IDPBS)	42-3
94	الشكل المقترح لمعدقات الأيونات الفلزية للكاشف (DMIPNI)	43-3
94	الشكل المقترح لمعدقات الأيونات الفلزية للكاشف (IDPBS)	44-3

## فهرس الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	التسلسل
18-13	طرائق تقدير الكادميوم (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية	1-1
24-19	طرائق تقدير الزئبق (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية	2-1
26	المواد الكيميائية المستخدمة ودرجة نقاوتها والشركة المجهزة	1-2
32	يبين الصيغة الجزيئية و الخصائص الفيزيائية للكواشف المحضرة	2-2
45	الانتقالات الالكترونية وقيم الطاقة للكاشفين (IDPBS), (DMIPNI)	1-3
50	تأثير الدالة الحامضية على تكوين المعقدات مع الكاشف (DMIPNI)	2-3
51	تأثير الدالة الحامضية على تكوين المعقدات مع الكاشف (IDPBS)	3-3
53	التركيز الأفضل للكاشف (DMIPNI) مع الايونات الفلزية	4-3
53	التركيز الأفضل للكاشف (IDPBS) مع الايونات الفلزية	5-3
56	تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الكاشف (DMIPNI)	6-3
57	تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الكاشف (IDPBS)	7-3
58	تأثير ترتيب الاضافة في امتصاصية المعقدات مع الكاشف (DMIPNI)	8-3
59	تأثير ترتيب الاضافة في امتصاصية المعقدات مع الكاشف (IDPBS)	9-3
62	قيم معامل الامتصاص المولاري ودالة ساندل ومطاوعة قانون بير – لا مبرت ومعامل الارتباط وحد الكشف وحد التقدير للمعدقات مع الكاشف (DMIPNI)	10-3
63	قيم معامل الامتصاص المولاري ودالة ساندل ومطاوعة قانون بير – لا مبرت ومعامل الارتباط وحد الكشف وحد التقدير للمعدقات مع الكاشف (IDPBS)	11-3
68	قيم درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعدقات المحضرة مع الكاشف (DMIPNI)	12-3
68	قيم درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعدقات المحضرة مع الكاشف (IDPBS)	13-3
69	قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرار للمعدقات الكاشف (DMIPNI) عند درجات حرارة مختلفة	14-3

70	قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرار لمعدقات الكاشف (IDPBS) عند درجات حرارة مختلفة	15-3
73	قيم الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي المئوي لمعدقات الكاشف (DMIPNI)	16-3
74	قيم الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي المئوي لمعدقات الكاشف (IDPBS)	17-3
75	قيم الخطأ النسبي المئوي ونسبة الاستيعادية لمعدقات الكاشف (DMIPNI)	18-3
75	قيم الخطأ النسبي المئوي ونسبة الاستيعادية لمعدقات الكاشف (IDPBS)	19-3
76	الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية لمعدقات الكاشف (DMIPNI)	20-3
76	الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية لمعدقات الكاشف (IDPBS)	21-3
77	ذوبانية الكاشف (DMIPNI) ومعدقاته في مذيبات مختلفة	22-3
77	ذوبانية الكاشف (IDPBS) ومعدقاته في مذيبات مختلفة	23-3
78	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية لمعدقات الكاشف (DMIPNI) في مذيب الايثانول بدرجة حرارة المختبر.	24-3
78	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية لمعدقات الكاشف (IDPBS) في مذيب الايثانول بدرجة حرارة المختبر.	25-3
80	قياسات الحساسية المغناطيسية لمعدقات الكاشف (DMIPNI)	26-3
80	قياسات الحساسية المغناطيسية لمعدقات الكاشف (IDPBS)	27-3
82	مواقع حزم امتصاص اطياف الاشعة تحت الحمراء للكاشف (DMIPNI) ومعدقاته الفلزية قيد الدراسة.	28-3
85	مواقع حزم امتصاص اطياف الاشعة تحت الحمراء للكاشف (IDPBS) ومعدقاته الفلزية قيد الدراسة.	29-3
92	تقدير الايوني الكاديوم (II) والزنك (II) في نماذج محضرة مختبريا لثلاث تراكيز مختلفة باستعمال الكاشف (DMIPNI).	30-3
93	تقدير الايوني الكاديوم (II) والزنك (II) في نماذج محضرة مختبريا لثلاث تراكيز مختلفة باستعمال الكاشف (IDPBS).	31-3
95	مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير الكاديوم (II) باستعمال كواشف مختلفة.	32-3
96	مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير الزنك (II) باستعمال كواشف مختلفة.	33-3



## قائمة المختصرات

الرمز أو المختصر	المعنى
APDC	ammonium pyrrolidinedithiocarbamate
APDP	5-amino-2- (phenyldiazenyl) phenol (I)
BDTSC	benzildithiosemicarbazone
BTAC	2-(2-Benzo Thiazolyazo)-para cresol
CMPAI	2-[(4-carboxy methylene phenyl ) azo ]-4,5-diphenyl imidazole
DAPAB	4-[1-(2,4-Diammino phenyl)azo]-1-aminosulpha benzene
DMIPNI	1-(4-(((4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-yl)diazenyl)methyl)phenyl)-N-(4-nitrobenzyl)ethan-1-imine
DMPAN	1-[(2,4-Dimethyl phenyl) Azo-2- Nephthol
DPBD	Diphenylthiocar bazone (dithizone)
HMESPDB	4-((2-hydroxy- 3-methoxy-5-((E)-(4- sulfamoylphenyl) diazenyl) benzylidene) amino) benzoic acid
HNAAQ	2-hydroxy-1- naphthaldehyde ne-8- aminoquinoline
IDPBS	4-((imidazole-2-yl)diazenyl)-N-(pyrimidin-2- yl) benzenesulfonamide
MPTAN	[methyl phenyl thiazolyl azo]-3- methyl-4- methoxy-2- naphthol
TAFR	4-(2-Thiazolylazo) formal resorcinol
Abs	Absorbance
pH	Acid Function
M-N	Metal – Nitrogen
B.M	Bohr Magneton
R	Correlation coefficient
DMF	Dimethyl Formamide
DMSO	Dimethyl Sulphoxide
FT-IR	Fourier Transform-Infrared spectroscopy
$K_{inst.}$	Instability Constant
L:M	Ligand: Metal
L.O.D	Limit of Detection
L.O.Q	Limit of Quantification
$\lambda_{max}$	Maximum Wavelength
$\epsilon$	Molar absorption coefficient
$^1\text{H-NMR}$	Proton Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy
%Re	Recovery
%Erel.	Relative Error
%R.S.D	Relative Standard Deviation

S	Sandell Function
$K_{st}$	Stability Constant
S.D	Standard Deviation
T	Time
UV-Visib.	Ultraviolet – Visible

**الفصل الأول**

**المقدمة**

**Chapter One**

**Introduction**

عرفت الكيمياء التحليلية بأنها إحدى فروع الكيمياء التي تمكننا من تشخيص مكون واحد أو أكثر من مكونات عينة مادة مجهولة عن طريق التعرف على نوع العناصر المكونة لها , ونسبة كل عنصر, وعملية الترابط بين هذه العناصر مع بعضها للوصول الى الصيغة الجزيئية للمادة أو مجموعة المركبات المكونة للمادة ان كان مخلوطاً (1), إذ تتم معرفة العينة المجهولة بإجراء تحليل كمي أو تحليل نوعي عليها (2), للكيمياء التحليلية في وقتنا الحاضر دوراً أساسياً في مجالات متعددة كالطب والصيدلة إذ تدخل في تشخيص الأمراض مثل تقدير نسبة السكر و الكوليسترول في الدم , وتقدير المكونات الفعالة في الدواء (3,4), وفي مجال البيئة في معرفة وقياس محتوى المياه والأغذية من الملوثات البيئية الضارة وقياس نسب غازات النيتروجين والكبريت والكاربون في الجو (5), وفي مجال الصناعة لتحديد مدى مطابقة المنتجات والخامات للمواصفات القياسية المطلوبة عن طريق التحليل الكيميائي لها وفي مجال الزراعة في تحسين خواص التربة والمحاصيل إذ تجري التحاليل على التربة لمعرفة خواصها الحامضية والقاعدية ونوع ونسب العناصر الموجودة فيها وكيفية معالجتها بالأسمدة (6), كما زادت أهميتها بسبب الحاجة المستمرة لزيادة الإنتاج مما وجد الحاجة الدائمة إلى تطور طرائق تحليلية تتمتع بالسرعة العالية والدقة وانخفاض تكلفتها (7).

إن أغلب الأيونات الفلزية تتفاعل مع الليكاندات مكونة معقدات تناسقية وهي مركبات تحتوي على أيون أو ذرة مركزية (حامض لويس) يوفر أوربتال فارغ محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات العضوية أو غير العضوية التي تمتلك مزدوجات الكترونية غير مشاركة قابلة للتأصر تسمى الليكاندات (قواعد لويس) (8,9) حيث تكون لها القابلية على تكوين معقدات متعادلة أو موجبة أو سالبة أو بالاعتماد على جمع الشحنات للذرة والجزيئات المحيطة بها داخل الكرة التناسقية (10) ويستفاد من هذا التفاعل في تقدير عدد كبير من الأيونات الفلزية .

وهناك عدة طرق في الكيمياء التحليلية لتقدير العناصر في النماذج المختلفة ومنها طريقة التحليل الكروماتوغرافي, الطريقة الكهربائية, الطريقة الحرارية, الطريقة الضوئية, طريقة الاستخلاص, طريقة التذرية اللهبية والطريقة الطيفية (11) وتعتمد الطريقة الطيفية على الاختلاف في أطراف الامتصاص للمعقدات أو الاختلاف في اللون وتخضع إلى قانون بير – لامبرت وتمتاز القياسات الطيفية بالسرعة والبساطة والكلفة واطئة في تقدير العناصر الفلزية (12).

## 2.1- الطرائق الطيفية

### Spectrophotometric methods

تعد الطرائق الطيفية هي الأكثر شيوعاً من بين الطرائق التحليلية المستخدمة وذلك لكفاءتها العالية وقلة كلفتها فضلاً عن حساب بعض المعطيات التحليلية منها مثل حد الكشف والخطأ النسبي المئوي إذ يهتم التحليل بطيف الامتصاص في المجال المرئي بالمركبات الملونة والمركبات غير الملونة القابلة للتلوين عند إضافة كاشف مناسب ويتم الامتصاص ضمن مجال الأطوال الموجية 780-380nm حيث يجرى المجال المرئي الى حزم لونية تبعا لطول الموجة (13) , و إن تحليل الضوء المنبعث أو المنعكس عن أية مادة يكون بواسطة جهاز خاص يطلق عليه اسم المطياف ولكل مادة طيفها المميز الذي لا يطابق أية مادة أخرى , وتستعمل الطرائق الطيفية في الكيمياء التحليلية للكشف عن وجود المواد المختلفة في العينة عن طريق تحليل الأطياف المنبعثة أو الممتصة بواسطة هذه المواد (14) , وتعتمد الطرائق الطيفية على العلاقة البسيطة بين امتصاص الشعاع عند طول موجي معين وتركيز المكونات الذائبة في المحلول , ولأجل تقدير هذه المكونات فإنها تحول في الغالب إلى معقدات ذائبة باستخدام كواشف عضوية , وتخضع إلى قانون بير – لا مبرت وتكون المواد المتفاعلة ملونة وغالبا ما يكون للمركب الناتج لون أشد من الأنواع الموجودة في المحلول وتحدث استجابة للتفاعلات اللونية عندما تكون جزيئات المعقد المتكون أو الكاشف محتوية على مجموعة كروموفورية يمكن تشخيصها بواسطة الانتقالات الإلكترونية مع امتصاصية مولارية بمدى  $10^3-10^5$  L.moL<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> ويأتي التحليل الطيفي في مقدمة الطرائق المستخدمة في الكيمياء التحليلية لما يتميز به من سهولة في إجراء التحليل والسرعة في إعطاء النتائج والدقة والحساسية الجيدتين والانتقائية وكذلك التطور الكبير في أجهزة التحليل الطيفي بالإضافة إلى توفرها وبساطتها (15) .

تعد الانتقائية بأنها القابلية لانتقاء أحد مكونات المحلول بأفضلية على المكونات الأخرى , وبصورة خاصة تظهر أهمية انتقائية الطريقة الطيفية على تكوين المعقد الفلزي وبصورة عامة على حجب الأيونات المتداخلة , ومن العوامل المهمة التي تؤثر في انتقائية الطريقة هي الكاشف العضوي المستعمل والحالة التأكسدية للعنصر , والذالة الحامضية للوسط , وطبيعة عوامل الحجب التي تستعمل لحجب الأيونات المتداخلة , وبصورة خاصة تظهر أهمية انتقائية الطريقة الطيفية على تكوين المعقد الفلزي وبصورة عامة على حجب الأيونات المتداخلة (16) . أما الحساسية تعرف بأنها أحد المتطلبات الأساسية في تطبيقات الطرائق الطيفية ويمكن التعبير عن الحساسية في القياسات الطيفية في المنطقة المرئية – فوق البنفسجية بالتعبيرين الأساسيين المعبرين عن الحساسية هما (منحني المعايرة والميل) (17) .

### 3.1- الكواشف الكيميائية

### Chemical Reagents

هي مركبات عضوية ذات أوزان جزيئية عالية قليلة الذوبان في الماء لامتلاكها أواصر تساهمية إذ تمتاز بامتلاكها مجاميع فعالة لتعطي معقدات ملونة في اغلب الاحيان تؤهلها للتفاعل مع الكثير من العناصر الكيميائية , ولهذه المركبات مزايا متعددة جعلت من أنتشارها و استخدامها بشكل واسع في مجالات مختلفة كالكيمياء و الطب والتكنولوجيا والعلوم<sup>(18)</sup> .

إن علم الكيمياء بفروعه المتعددة كان له الكثير من الاستعمالات الخاصة بهذا النوع من الكواشف العضوية , وتحتوي الكواشف العضوية في تركيبها مجاميع فعالة حاوية على ذرات تحتوي مزدوجات الكترونية غير تأصيرية وتدعى بالمجاميع المانحة للون ( Chromophoric group ) مثل (C=O,N=N,N=O, C≡N,) , تسمح بتكوين الأصرة التناسقية مع الايونات الفلزية وتكون معقدات ملونة , الى جانب ذلك احتواء بعضها على مجاميع لها القابلية على زيادة الشدة اللونية للكاشف ولمعقداته منها (Br-, Cl-, -NH<sub>2</sub>, -OH, -SH) وتدعى بالمجاميع المطورة للون (Auxochromic group) وهي مجاميع دافعة للإلكترونات<sup>(19)</sup> , كذلك تستخدم هذه المجاميع على زيادة حساسية الكاشف ومعقداته عند استعمالها في مجال الكيمياء التحليلية والطبية بوصفها كواشف طيفية<sup>(20,21)</sup> , لذا استعملت في مجال التقدير الكمي والنوعي لتقدير التراكيز لعدد كبير من الأيونات الفلزية في عينات مختلفة مثل : المياه والسبائك والتربة وغيرها من النماذج المتعلقة بالكيمياء الحياتية والصيدلانية<sup>(22-24)</sup> , للكواشف العضوية القابلية على التفاعل مع الايونات الفلزية في المحلول و يمكن أن يؤدي التفاعل إلى تكوين مركب معقد أو مادة عضوية جديدة تتكون نتيجة عملية الأكسدة – الاختزال , ففي مجال الكيمياء التحليلية مثلا يمكن الاستفادة من الصفة اللونية للكواشف العضوية مع الايونات الفلزية في محاليلها المائية والاختلاف الواضح في ألوان تلك المركبات المعقدة عن ألوان الكواشف والعناصر المستعملة معها الأمر الذي اعطى الفرصة لإمكانية استعمالها في التحليل الطيفية<sup>(25)</sup> .

ومن أهم مزاياها حساسيتها وانتقائيتها العالية وألوان معقداتها الزاهية عند تناسقها مع الايونات الفلزية والاستفادة من قابلية ذوبان معقداتها في المذيبات العضوية في الكيمياء التحليلية لإجراء عملية الاستخلاص بالمذيب<sup>(26)</sup> وهناك انواع عديدة من الكواشف العضوية ومن أهمها كواشف قواعد شف .

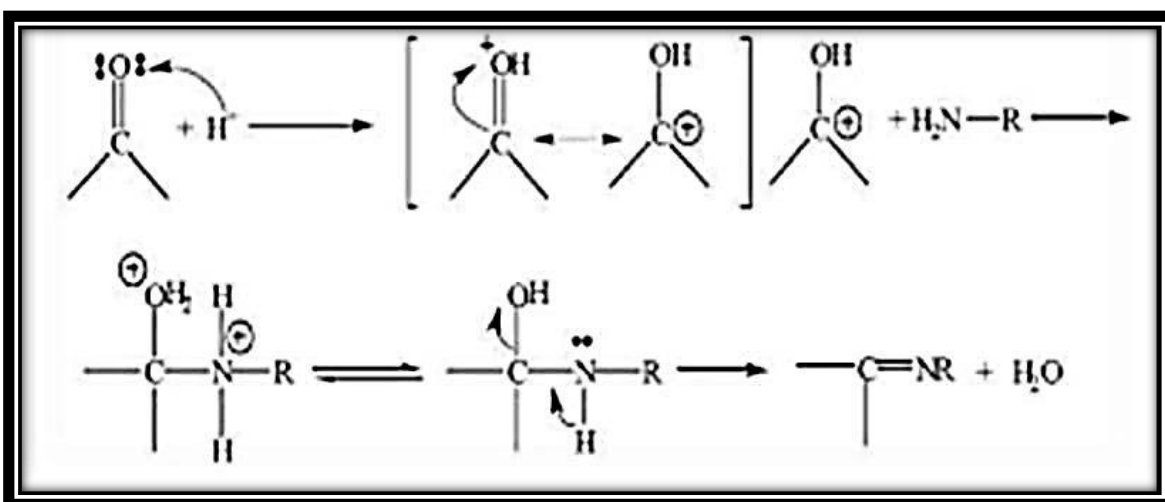
## 4-1 - قواعد شيف

### Schiff Bases

المركبات العضوية التي تضمنت في تركيبها على مجموعة الازوميثين Azomethine (C=N) التي تعرف بقواعد شيف , أكتشفها العالم الالماني Hugo Schiff عام 1864م<sup>(27)</sup> , والصيغة العامة لهذه

المركبات هي 
$$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ C=N-R_3 \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$$
 وإتخذ في تسمية قواعد شيف عدة تسميات مثلا اليمينات (Imines) , والانسيلات (Aniles) , والكتيمينات (Ketimines) المشتقة من الأمينات والكتونيات<sup>(31)</sup> , والالديمينات (Aldimines) المشتقة من الأمينات والألديهايدات , والهايفروزونس (Hyfrozones) المشتقة من انهيدريدات الحوامض<sup>(28)</sup> .

أذ حضرت هذه المركبات من تفاعل تكثيف الأمينات الأولية الأليفاتية أو الأروماتية وبعض الأحماض الأمينية مع الألديهايدات والكتونيات الأليفاتية أو الأروماتية<sup>(29)</sup> كما في الشكل (1-1) :



الشكل (1-1) ميكانيكية تفاعل تحضير قاعدة شيف

وتلعب قواعد شيف دورا مهما في النظام البيولوجي<sup>(30)</sup> و تعمل للأنشطة المضادة للبكتريا والفطريات , ومعقدات قواعد شيف لها أهمية في توفر المعلومات الأساسية للبحث والتطبيق في مجال الكيمياء الطبية , كما لها فعالية ضد أمراض السرطان و مرض السل<sup>(31)</sup> .

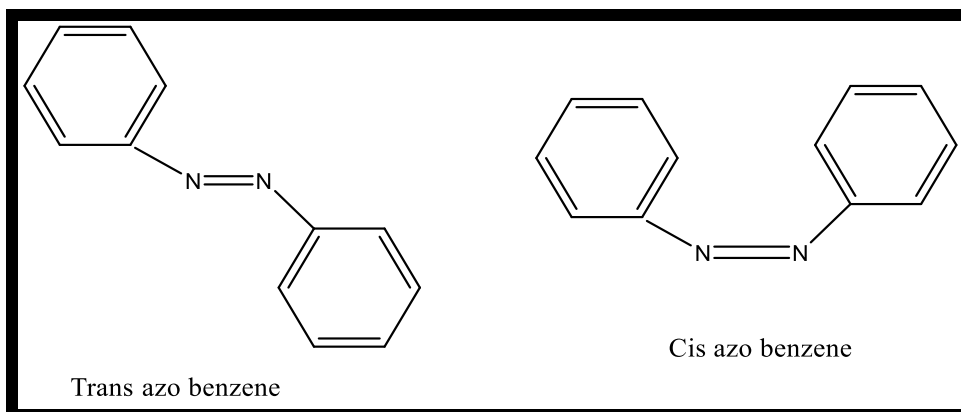
## 5.1- مركبات الأزو

### Azo Compounds

أصبغ الأزو هي مواد ملونة يمكن أن تلتصق بالمواد المراد صبغها بطريقة ما وتعطيها ألواناً براقاً مقاومة للغسيل والضوء والهواء والأحماض والقواعد<sup>(32)</sup> وتكون ذات استقراريه عالية وسرعة تفاعلها مع الأيونات الفلزية فضلا عن حساسيتها وانتقائيتها العاليتين<sup>(33)</sup> وتتمتع هذه الأصباغ بمزايا عدة منها صفة اللون حيث تمتاز أصباغ الأزو بامتلاكها ألواناً زاهية ذات شدة عالية وتدرج ألوانها من الأصفر إلى الأزرق اعتماداً على نظام  $\pi$  المتعاقب في الجزيئة<sup>(34)</sup> كما ان لها أوزاناً جزيئية عالية ودرجات انصهار عالية مما دفع إلى استعمالها في مجالات واسعة من الكيمياء<sup>(35)</sup>.

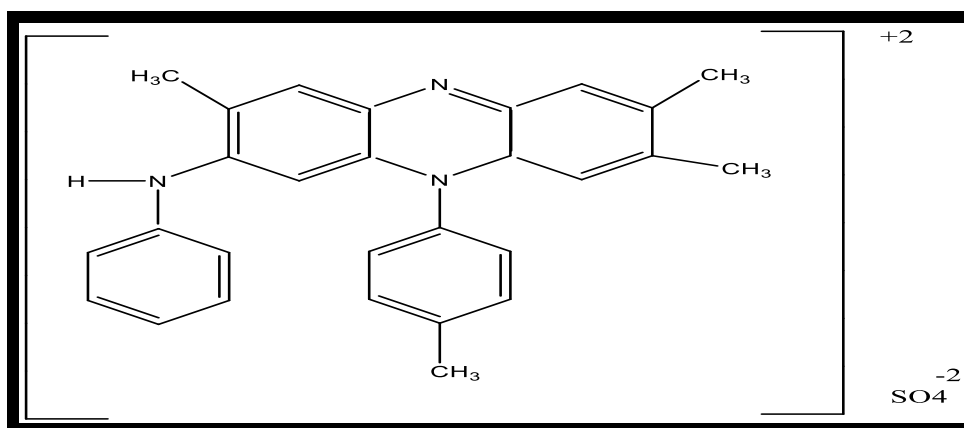
وتعد أصباغ الأزو من أهم أنواع الأصباغ المعروفة التي تم اكتشافها من قبل العالم (Greiss) سنة 1860 م حيث لاحظ وجود ذرتي نيتروجين مرتبطتين معا بأصرة مزدوجة (-N=N-) في الجزيئة, ويرجع سبب تسمية أصباغ الأزو بهذا الاسم إلى وجود مجموعة الأزو الجسرية (-N=N-) ذات التهجين  $sp^2$ <sup>(36)</sup> وتعد الأصباغ الأكثر استخداماً حيث تشكل أكثر من 60 % من جميع أنواع الاصباغ<sup>(37)</sup> وتنقسم مركبات الأزو إلى مجموعتين, الأولى تعرف بأصباغ الأزو الأليفاتية وهي قليلة الانتشار والاستعمال بسبب تفككها السريع إلى هيدروكربون و نيتروجين واما المجموعة الثانية فتضم أصباغ الأزو الأروماتية فإن مجموعة الأزو(-N=N-) تربط بين مجموعتين أروماتيتين وهذا النوع هو الأكثر أهمية وانتشاراً بسبب الاستقرار والثبات العالي وتأثر استقرارية هذه المركبات بنوع المجاميع المرتبطة على جانبي مجموعة الأزو وعدد تلك المجاميع إذ تزيد المجاميع المحتوية على أواصر مزدوجة متعاقبة مع الأصرة المزدوجة لمجموعة الأزو من استقرارية هذه المركبات بسبب ظاهرة الرنين بين الأصرة المزدوجة لمجموعة الأزو والأواصر المزدوجة الأخرى للمجاميع وهذه الميزة اعتمدت في اختيار مركبات الأزو ككواشف فضلاً عن امكانية تكوينها معقدات مع العديد من الأيونات الفلزية<sup>(38,39)</sup> ومن أبرز الأمثلة لهذه المركبات هو Azo benzen الذي يكون بهيئتين فراغيتين هما Cis و Trans<sup>(40)</sup> كما في الشكل (2-1).





### شكل (2-1) الصيغ الفراغية للمركب Azobenzene

أن صناعة الأصباغ وطرق تكوين هذه الألوان كانت غير معروفة حتى منتصف القرن التاسع عشر، وبالتحديد في عام (1856) م عندما تمكن الكيميائي (Perkin's Mauve) من تحضير الصبغة المعروفة ب (William Henry Perkin) أثناء محاولاته لتحضير دواء الكوينين (quinine) لعلاج الملاريا عن طريق أكسدة الأنيلين، إذ لاحظ تكون راسبا أسودا فصل منه مركبا بنفسجي اللون ظهر له لاحقا انه يمكن استعماله في صباغة الحرير والصوف كما في الشكل (3-1) (41,42).



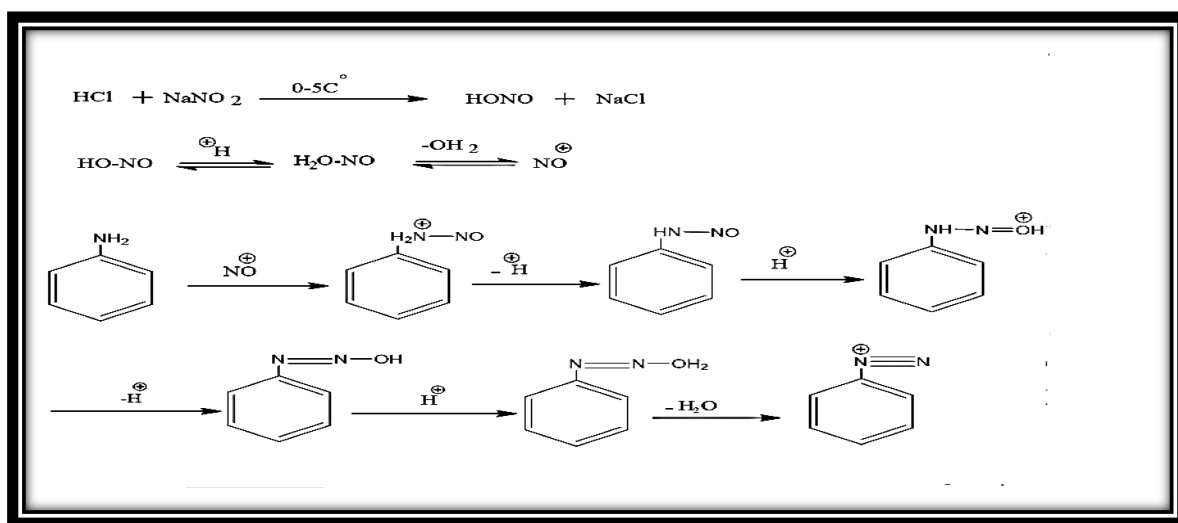
### شكل (3-1) صبغة Perkin's Mauve

## Preparation of Azo Compounds

### 6.1- تحضير مركبات الأزو

يتم تحضير أصباغ الأزو بخطوتين:-

الخطوة الأولى : عملية الديأزة التي تم اكتشافها من قبل العالم الألماني بيتر غريس (Peter Griess) عام 1858م تتضمن تفاعل بروتوني لتكوين ملح الديازونيوم للأروماتية الأولية إذ تتفاعل مع محلول حامض النتروز ( $\text{HNO}_2$ ) والذي يحضر من تفاعل حامض الهيدروكلوريك ( $\text{HCl}$ ) مع محلول نترات الصوديوم ( $\text{NaNO}_2$ ) في درجات حرارة واطئة تتراوح ما بين  $0-5^\circ\text{C}$  وحسب الميكانيكية التالية الموضحة في الشكل (4-1) (43).



الشكل (4-1) ميكانيكية تحضير ملح الديازونيوم

اما الخطوة الثانية : خطوة الازدواج حيث تتفاعل املاح الديازونيوم مع الفينولات أو الأمينات الأروماتية الأولية في وسط قاعدي عن طريق الأحلال الألكتروفيلي لتعطي مركبات الأزو , حيث تكون تفاعلات الأزوداج عبارة عن تفاعلات استبدال الكتروفيلية يكون فيها الديازونيوم هو العامل الألكتروفيلي وأن تفاعلات الأزوداج تحدث في الموقع بارا بالنسبة لمجموعة الفينول أو الأمين وفي حالة اذا كان هذا الموقع مشغولا تحدث في الموقع أورثو (44).

### Classification of Azo compound

### 7.1- تصنيف مركبات الازو

يتم تصنيف مركبات الازو اعتمادا على طبيعة المجاميع الاوكسوكرومية المرتبطة بها إذا كانت المجاميع حامضية مثل ( $\text{OH}$  ,  $\text{SO}_3\text{H}$  ,  $\text{COOH}$ ) يطلق عليها اصباغ الازو الحامضية أما إذا كانت

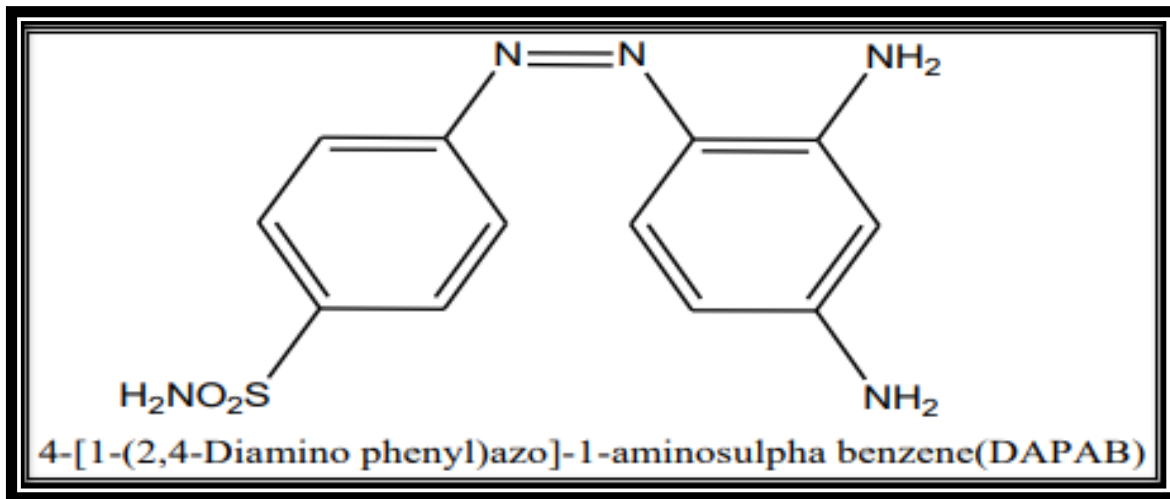
المجاميع المرتبطة بها قاعدية مثل (  $NH_2$  ,  $NR_2$  ) فيطلق عليها عندئذ بأصباغ الازو القاعدية . او يتم تصنيفها اعتمادا على عدد مجاميع الازو الموجودة في المركب كان تكون أحادية الازو ( monazo ) ، أو ثنائية الازو ( diazo ) ، أو ثلاثية الازو ( triazo ) ، أو متعدد الازو ( poly azo ) ، وكما يمكن تصنيف مركبات الازو اعتمادا على الحلقات المرتبطة بطرفي مجموعة الازو الجسرية <sup>(45)</sup> .

### 1.7.1-تصنيف مركبات الأزو اعتماداً على الحلقات المرتبطة بطرفي مجموعة الأزو الجسرية

**Classification of azo compounds according to the rings attached to the two ends of the azo bridge group.**

#### 1.1.7.1-مركبات الازو متجانسة الحلقة Homocyclic Azo compounds

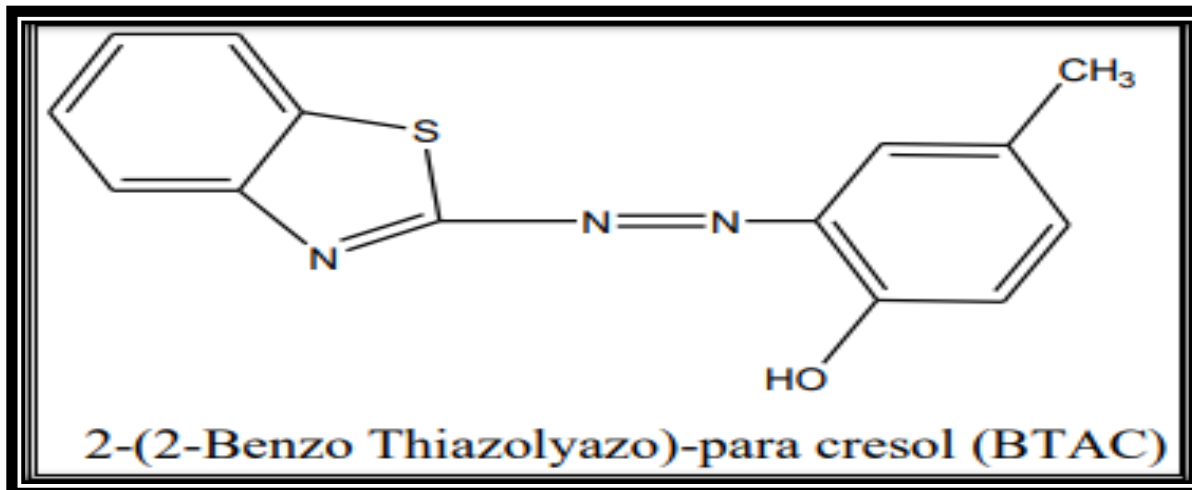
هذا النوع من مركبات الأزو التي لا تحتوي حلقاتها الاروماتية على ذرات مغايرة وقد لا تحتوي على معوضات كما في مركب الأزو بنزين ويكون هذا النوع محدود الفعالية بسبب عدم توفر مواقع الأرتباط فيما تعد ذرة نتروجين مجموعة الأزو الجسرية هو الموقع الوحيد المتاح للأرتباط مع الايونات الفلزية الانتقالية . وقد تكون الحلقات معوضة بمجموعة واحدة أو أكثر من المجاميع الحامضية أو القاعدية مثل ( - , -SH , -OH , -NH<sub>2</sub> , -NHR,CO<sub>2</sub>H ) وغيرها وربما تضم كلا النوعين في الحلقة نفسها<sup>(46)</sup> كما في الشكل (5-1).



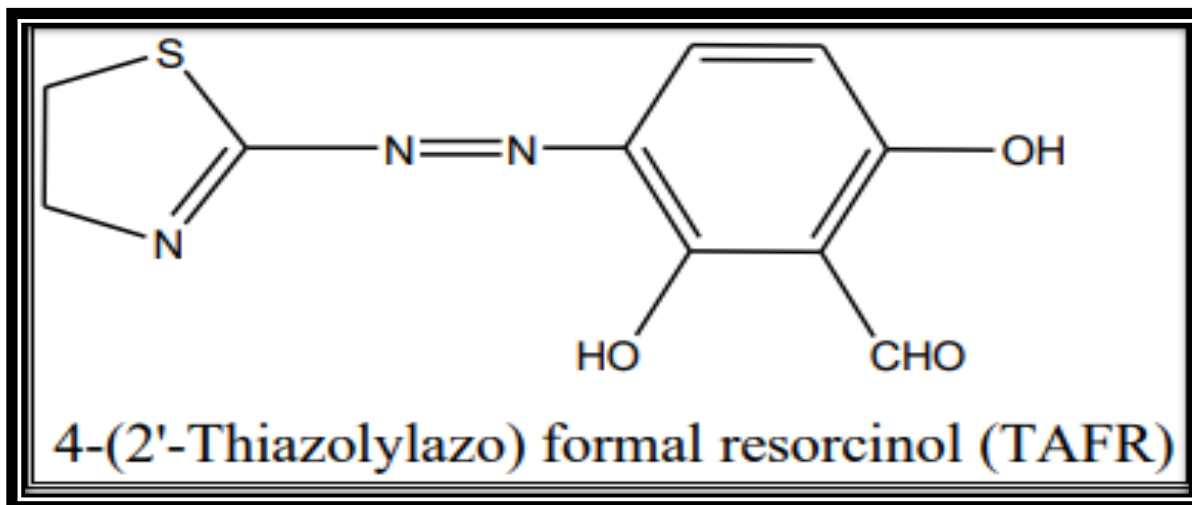
الشكل (5-1) مركبات الازو متجانسة الحلقة

### 2.1.7.1- مركبات الازو غير متجانسة الحلقة Heterogeneous Azo compounds

هذه المركبات تحتوي على حلقات اروماتية غير متجانسة تقع على احد جانبي مجموعة الازو الجسرية او كليهما<sup>(47)</sup> , كما في الشكلين (6-1),(7-1).



الشكل (6-1) مركبات الازو غير متجانسة الحلقة



الشكل (7-1) مركبات الازو غير متجانسة الحلقة ومعوذات مختلفة

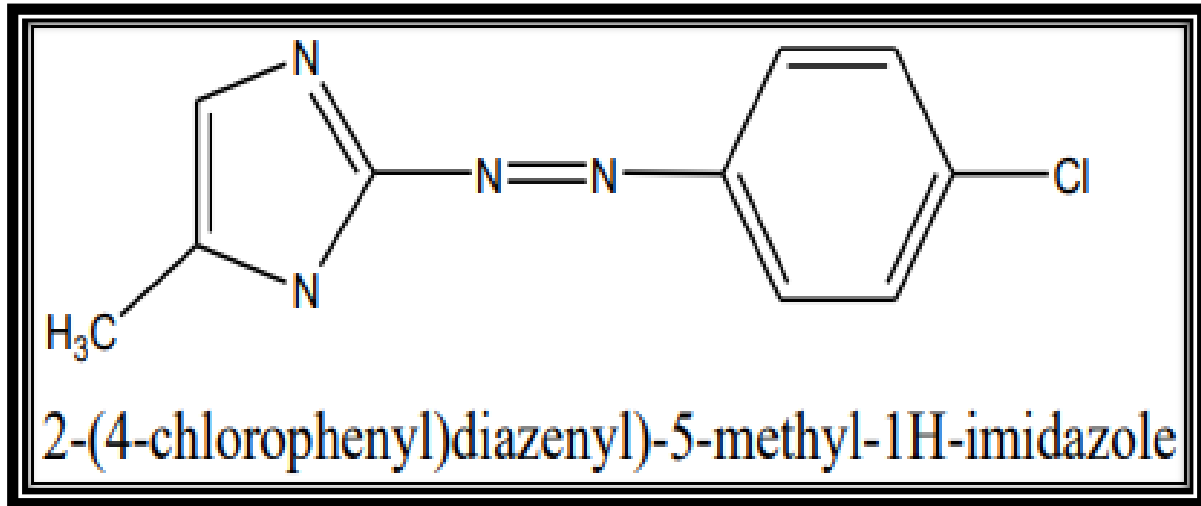
## 2.7.1- تصنيف مركبات الازو بحسب عدد مجاميع الازو

### Classification of azo dyes according to the number of azo groups

#### Mono Azo compound

#### 1. 2.7.1- مركبات الازو الأحادية

وهي مركبات عضوية تتكون من مجموعتين عضويتين مرتبطتين من خلال تفاعلات ازدواج مع مجموعة الازو الجسرية لإعطاء مركبات ملونة, يطلق عليها هذا الاسم بسبب احتوائها على مجموعة (-N = N-) والتي ترتبط بمجموعة أريل (49,48) كما موضح بالشكل (8-1).

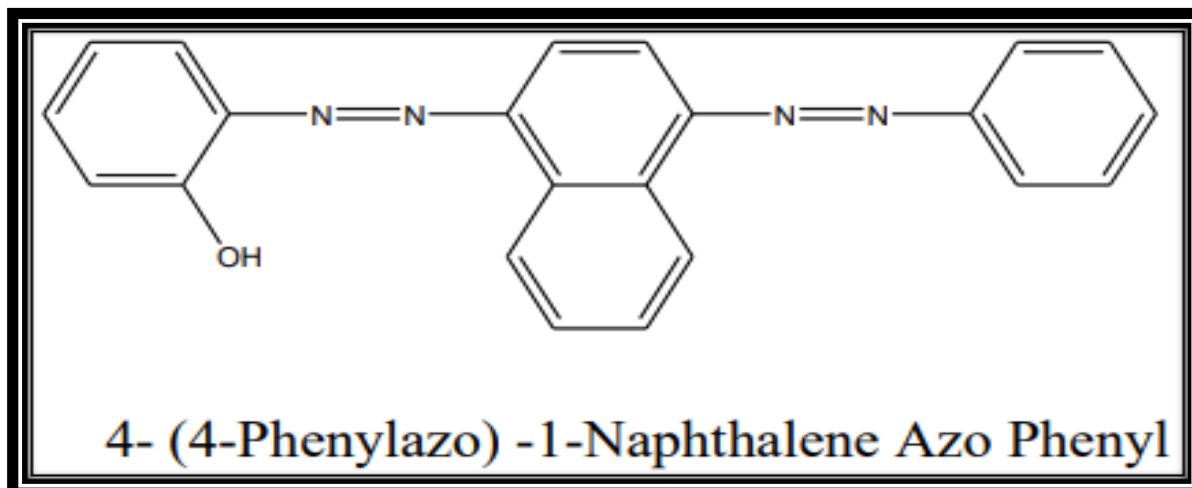


الشكل (8-1) مركبات الازو الاحادية

#### Di Azo compound

#### 2.8.1- مركبات الازو الثنائية

تحتوي هذه المركبات على مجموعتي أزو في مركب واحد إذ تقسم مركبات الأزو المعوضة على الحلقات الاروماتية التي ترتبط بطرفي مجموعة الأزو الي مركبات أحادية التعويض أو ثنائية التعويض اعتمادا على وجود مجموعة تعويضية واحدة أو أكثر في الموقع اورثو نسبة إلى هذه المجموعة ولمجموعة من الحلقات الأخرى<sup>(50)</sup> كما موضح في الشكل (9-1).

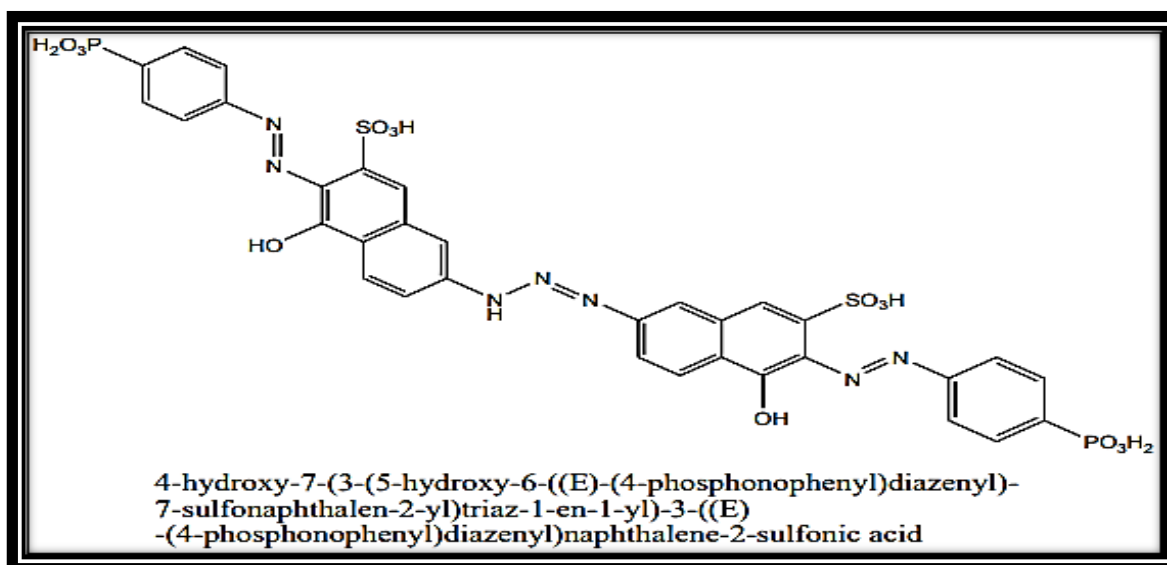


الشكل (9-1) مركبات الازو الثنائية

### Tri Azo compounds

### 3.8.1- مركبات الأزو الثلاثية

هي مركبات تحتوي في تكوينها على ثلاث مجاميع أزو الجسرية التي ترتبط ببعضها البعض بواسطة حلقات عضوية مختلفة وتحتوي على مجاميع حامضية أو قاعدية وتختلف أيضاً في مواقع التعويض لهذه المجاميع على الحلقات العضوية وهناك رباعي وخماسي أو تعتمد مركبات الأزو اعتماداً على عدد مجاميع الأزو المشاركة في تكوين هذه المركبات حيث أن ألوان هذه المركبات تزداد شدتها مع زيادة عدد مجموعات الأزو التي تربط الحلقات (51)، وتظهر أمثلة على هذه المركبات كما موضح في الشكل (10-1).

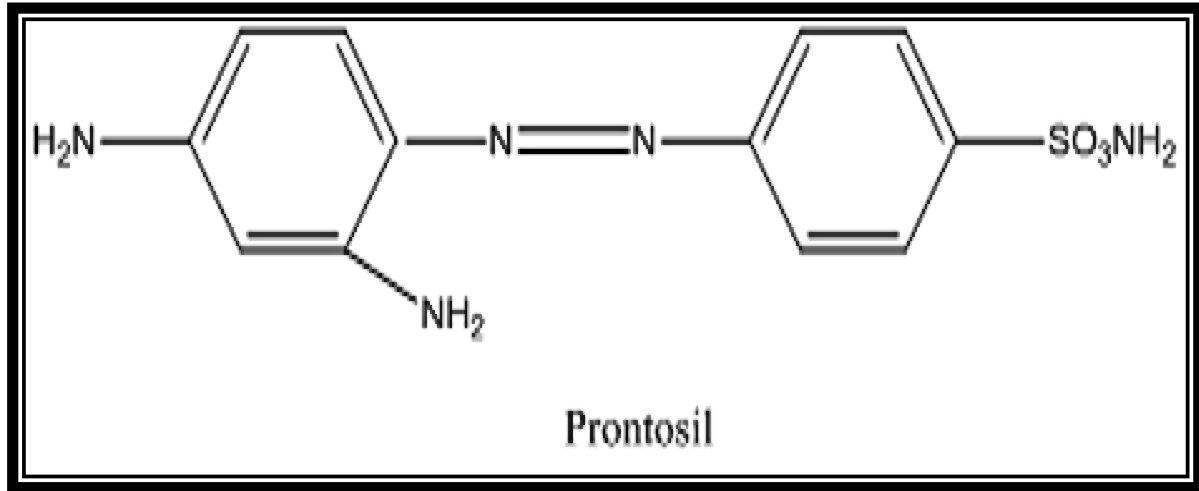


## الشكل (10-1) مركبات الازو الثلاثية

### Application of Azo Compounds

### 8.1- تطبيقات مركبات الازو

مركبات الازو ذات أهمية في مجالات مختلفة في الطب والعلوم والتكنولوجيا معطية نتائج لها أهمية كبيرة في الحياة (52). حيث استعملت مركبات الازو الاحادية في صناعة العديد من الاصباغ ومستحضرات التجميل ، ففي مجال الصناعة فقد لعبت مركبات الازو دورًا هامًا ، فقد استخدمت ليكاندات الثيازوليل أزو على نطاق واسع بوصفها كواشف مولدة للون ( reagents Chromogenic ) فضلا عن استخداماتها في صباغة الانسجة وخيوط البولي استر والنايلون والبلاستيك والحرير والمطاط (53) ، أما في الصناعات الغذائية فقد استعملت كملون حيث استخدمت صبغة الازو الصفراء في تلوين السمن الصناعي النباتي (54) ، وفي مجال الكيمياء التحليلية حيث استغللت صفة اللون السائدة لهذا النوع من المركبات ومعقداتها المتكونة مع الأيونات الفلزية في محاليلها المائية في التحاليل الطيفية وتدعى بالكواشف الطيفية وتستخدم أيضا في عملية التسحيح مثل صبغة المثيل الأحمر والمثيل البرتقالي (56,55) ، وفي مجال الكيمياء الفيزيائية استعملت مركبات الازو في دراسة الامتزاز وفي التصوير الفوتوغرافي حيث تعمل هذه الأصباغ على زيادة حساسية أفلام التصوير (57) ، وفي مجال التشخيص العضوي بوصفها كواشف في قياس الشدة الضوئية (58) ، وفي مجال الأدوية فقد استخدمت كعقاقير مهمة لما لها دور مثبت للجراثيم وفي الطب يعتبر المركب Prontosil الموضح تركيبه في الشكل (11-1) أول صبغة أزو تستعمل كمضاد للبكتريا (60,59).



الشكل (11-1) الصيغة التركيبية للمضاد الحيوي Prontosil

وتعد مركبات الأزو من الكواشف العضوية الواسعة الانتشار المستخدمة في الكشف عن الأيونات الفلزية وذلك لما تمتاز به من ثباتية واستقرارية وحساسية وانتقائية عالية وبسرعة تفاعلها مع مختلف الأيونات الفلزية .

## Chemistry of Cadmium

## 9.1- كيمياء الكاديوم

الكاديوم فلز فضي أبيض اللون قابل للسحب و الطرق بسهولة ، رمزه الكيميائي Cd، وتم اكتشافه عام 1817 م من قبل الصيدلي الألماني فريدريك ستروميير<sup>(61)</sup>، والعنصر يصنف بأنه العنصر الخامس و الستون من حيث وجوده طبيعياً في القشرة الأرضية. يوجد الكاديوم في الطبيعة بتراكيز منخفضة في التربة والماء<sup>(62)</sup>، كما تنطلق جسيمات الكاديوم إلى الهواء بسبب استخدامه في صناعات متعددة<sup>(63)</sup>، فمركبات الكاديوم تستخدم كعوامل مضادة للاحتكاك للمعدات ويستخدم في الصناعات الكهربائية والمفاعلات النووية<sup>(64)</sup>

يدخل عنصر الكاديوم في عدة صناعات، مثل صناعات البلاستيك والبطاريات، كما يختلط بالمعادن الخام، مثل الزنك والنحاس والرصاص<sup>(65)</sup>، ولذلك فإن الكاديوم يتواجد في التربة والماء القريبة من المصانع التي يصهر فيها المعادن بالكاديوم، وتكمن خطورة التلوث بجسيمات الكاديوم في خاصية التراكم الحيوي لهذا العنصر حيث تتساقط جسيمات الكاديوم وتغسل من الهواء مع الأمطار ثم تتركز في أنسجة النباتات ثم تنتقل إلى الحيوانات ثم إلى جسم الإنسان بعد ان يزداد تركيزها في كل مرحلة من المراحل المتعاقبة<sup>(66)</sup>. ويتراكم الكاديوم في الكبد والكلى والاعضاء التناسلية ليسبب تسممات عديدة قد تؤدي إلى تشوهات جنينية وبعض أنواع السرطان<sup>(67)</sup>، وهناك العديد من الطرائق المستعملة في تقدير الكاديوم منها الطريقة الكهربائية، الطريقة الحرارية، الطريقة الضوئية، طريقة التحليل الكروموتوغرافي، طريقة الاستخلاص، طريقة النذرية اللهبية والطريقة الطيفية وغيرها<sup>(68)</sup> والجدول (1-1) يوضح بعض هذه الطرائق في تقدير الكاديوم (II) باستعمال الكواشف العضوية.

### جدول (1-1) طرائق تقدير الكاديوم (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية .

Seq	Method	Reagent	Summery	Ref.
1	Spectrophotometric Method	ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC)	تقدير الكاديوم (II) في عينات المياه ويخضع لقانون بير-لامبرت عند المدى	69



			<p>(0.3-10.0) ppm</p> <p>pH = 7</p> <p><math>R^2 = 0.9997</math></p> <p>L.O.D =0.0493 ppm</p> <p>L.O.Q =0.1641 ppm</p>	
2	Spectrophotometric Method	4-((2-hydroxy- 3-methoxy-5-((E)-(4-sulfamoylphenyl) diazenyl) benzylidene) amino) benzoic acid (HMESPDB)	<p>تقدير الكادميوم (II) في نماذج مضادة للبكتيريا ويخضع لقانون بير-لامبرت عند المدى (2-25)ppm</p> <p><math>\lambda_{\max} = 410\text{nm}</math></p> <p><math>R^2 = 0.9960</math></p> <p><math>S = 0.049 \times 10^{-4} \mu\text{g} / \text{cm}^2</math></p> <p><math>\epsilon = 2.4778 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}</math></p> <p>L.O.D =1.2030 ppm</p> <p>L.O.Q =4.0059 ppm</p>	70
3	Spectrophotometric Method	2-[(4-carboxy methylene phenyl ) azo ]-4,5-diphenyl imidazole (CMPAI)	<p>تقدير الكادميوم (II) في نماذج تحليلية عند</p> <p><math>\lambda_{\max} = 465\text{nm}</math></p> <p><math>K_{st} = 66.7 \times 10^8</math></p>	71

4	Spectrophotometric Method	N''',N''''-bis[(E)-(4-fluorophenyl)methylidene]thiocarbonohydrazide: bis-(4-fluoroPM)TCH	<p>تقدير الكاديوم (II) في مخاليط ثنائية والاصطناعية والاعشبية الرقيقة والمستحضرات الصيدلانية ويخضع لقانون بير-لامبرت عند المدى (15-35) ppm pH = 4 <math>S = 6 \times 10^{-3} \mu\text{g} / \text{cm}^2</math> <math>\epsilon = 18.660 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}</math></p>	72
5	flame atomic absorption	methionine-glutaraldehyde Schiff's base (MG-Chi/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	<p>تم تقدير الكاديوم (II) في عينة مياه الصرف الصحي مركزة باستخدام كاشف قاعدة شف ، ويخضع لقانون بير-لامبرت عند المدى (5-1000ppm) L.O.D=0.2400 ppm LOQ=0.7992 ppm R.S.D%=(1.5-2.8)</p>	73
6	Spectrophotometric Method	benzildithiosemicarbazone (BDTSC)	<p>تم تقدير الكاديوم (II) في الاوراق والخضراوات وكذلك العينات البيئية باستخدام (BDTSC) حيث يتفاعل مع الكاديوم ليعطي معقد اصفر اللون .</p>	74

			<p>pH=10.5</p> <p><math>\lambda_{\max}=360\text{nm}</math></p> <p><math>S=0.008\mu\text{g}/\text{cm}^2</math></p> <p><math>\epsilon=0.196\times 10^4\text{L. mol}^{-1}.</math></p> <p><math>\text{cm}^{-1}</math></p>	
7	flame atomic absorption	magnetic natural clinoptilolite (CP) zeolite modified by cetyltrimethyl ammonium bromide hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) and dithizone	<p>تم تقدير الكاديوم (II) في عينات المياه البيئية لإزالتها وحماية المياه من التلوث. ويخضع لقانون بير-لامبرت عند المدى (5-150) ppm</p> <p>LOD=1.0800 ppm</p> <p>L.O.Q =3.5964ppm</p> <p>R.S.D%=2.78</p>	75
8	Atomic fluorescence spectrometry	Plasma –chemical vapor generation	<p>تقدير الكاديوم في عينات الارز ويخضع لقانون بير-لامبرت عند المدى (0.1 – 10) ppm</p> <p><math>R^2 =0.9995</math></p> <p>L.O.D=0.0100 ppm</p> <p>L.O.Q= 0.0333 ppm</p> <p>RSD%= 0.8</p>	76

9	Spectrophotometric Method	2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid	تم تقدير الكادميوم (II) في عينات النباتية والبيولوجية باستخدام طريقة استخلاص الطور الصلب باستخدام الكاشف المذكور . $\lambda_{\max}=505\text{nm}$ $R^2=0.9980$ L.O.D=0.800 ppm L.O.Q= 2.664ppm R.S.D%=6.5	77
10	ultrasonic-assisted cloud point extraction (UA-CPE)	3,7-diamino-2,8-dimethyl-5-phenyl-phenaziniumchlorid	تم تحديد كمية الكادميوم (II) في عينات المكسرات والخضراوات المجففة . ويخضع لقانون بير-لامبرت عند المدى (3-250ppm) L.O.D=0.900 ppm L.O.Q= 2.997 ppm	78
11	Extraction Spectrophotometric Method	azo-phenol ligand functionalized magnetic graphene oxide nanosheets	تم تقدير الكادميوم (II) في عينات الغذاء المختلفة بما في ذلك الأرز والشعير ،الحليب والأسماك . ويخضع لقانون بير-لامبرت عند المدى (1-10000ppm) L.O.D=0.400 ppm	79

			L.O.Q= 1.332 ppm R.S.D%=3.32	
12	Spectrophotometric Method	Azo -Schiff Ligand type N2O2	تم تقدير الكادميوم (II) في عينات بكتيريا $\lambda_{\max}=429\text{nm}$ بنسبة 1:1	80
13	liquid-liquid microextraction combined with UV-vis spectrophotometry	5-(4- isopropoxy-6-(methyl amino)-5-nitrosopyrimidine-2-yl) diazenyl) quinolin-8-ol (IMNDQ)	تقدير الكادميوم (II) في عينات المياه والغذاء ويخضع لقانون بير-لامبرت عند المدى (20-100) ppm L.O.D =4.4600 ppm LOQ =14.8518 ppm $\varepsilon= 6.5 \times 10^5 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $S = 3.2 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{cm}^2$	81
14	Flow Injection method	4-(2-pyridylazo)	تقدير الكادميوم (II) في نماذج مياه الصرف الصحي ويخضع لقانون بير-لامبرت عند المدى (10-300) ppm $R^2= 0.9758$ L.O.D = 4.600 ppm L.O.Q= 15.318 ppm RSD% =8.2	82

## 10.1- كيمياء الزئبق

## Chemistry of Mercury

الزئبق فلز فضي اللون يكون سائلاً سهل السيالان في درجة حرارة الغرفة ، وسام جدا سواء كان سائلاً أم بخارا ، رمزه الكيميائي Hg، وهو أحد العناصر الإنتقالية من الجدول الدوري<sup>(83)</sup>، و يخضع الزئبق (Hg) - في الطبيعة - لمجموعة متنوعة من التحولات والدورات المعقدة بين أنظمة الغلاف الجوي والمحيطات والأرض. في حين أن عنصر الزئبق المعدني و أوكسيد الزئبق المائي (HgO) ، فإنه يتبدد بسرعة إلى شكل بخار خطير. الزئبق لديه القدرة على الارتباط بعناصر أخرى لتكوين أملاح الزئبق ( $Hg^{2+}$ )<sup>(84-86)</sup>. حيث يدخل الزئبق ومركباته في العديد من الاستخدامات، ويستعمل في المجالات الصناعية مثل إنتاج مواد كغاز الكلور وصناعات الورق والكهربائية مثل إنتاج المصابيح والبطاريات والكيمائية مثل صناعات الأصباغ وغيرها والصيدلانية والطبية مثل استعماله في صنع حشوات الاسنان والعلمية مثل إنتاج مبيدات الفطريات الطبية ويتم استخدامه في الثرموميتر سواء لقياس حرارة الجسم أو قياس حرارة الجو<sup>(87)</sup>، يشكل الزئبق أكبر ملوث لمياه المحيطات، البحار، الأنهار، والبحيرات<sup>(88)</sup>، والغريب في الأمر أن جزءاً كبيراً من هذا التلوث يأتي من الطبيعة نفسها وليس من المخلفات الصناعية، يتعرض البشر في المرتبة الأولى للزئبق عن طريق الطعام مع استهلاك الأسماك والمأكولات البحرية كمصدر أساسي<sup>(89)</sup>.

وهناك العديد من الطرائق الطيفية المستخدمة في تقدير الزئبق منها الطريقة الكهربية، الطريقة الحرارية، الطريقة الضوئية، طريقة التحليل الكروموتوغرافي، طريقة الاستخلاص، طريقة التذرية اللهبية والطريقة الطيفية وغيرها<sup>(90)</sup>. يوضح الجدول (2-1) بعض هذه الطرائق في تقدير الزئبق (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية.

جدول (2-1) طرائق تقدير الزئبق (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية

Seq	Method	Reagent	Summery	Ref.
1	Spectrophotometric Method	5-[(hydroxyl phenyl)azo]-4,6- dihydroxyl-2- mercapto (primidine)]	تقدير الزئبق (II) في عينات بكتريا وتخضع لقانون بير- لامبرت ضمن المدى (0.1-1.3) ppm, $\lambda_{max}=524nm$	91

			<p>pH =5.5-7</p> <p><math>\epsilon = 4.01 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}</math></p> <p>Re% = 1.42</p> <p>S = <math>5 \times 10^{-3} \mu\text{g/ cm}^2</math></p>	
2	Spectrophotometric Method	5-amino-2-(phenyldiazenyl) phenol (I) (APDP)	<p>تقدير الزئبق في نماذج مختبرية حيث تخضع لقانون بير-لامبرت ضمن المدى (2.5-200) ppm</p> <p><math>\lambda_{\text{max}} = 626 \text{ nm}</math></p> <p><math>\epsilon = 8.81 \times 10^8 \text{ L. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}</math></p> <p>S = <math>2.2768 \times 10^{-7} \mu\text{g/ cm}^2</math></p> <p>L.O.D = 0.7500 ppm</p> <p>L.O.Q = 2.4975 ppm</p> <p>R.S.D% = 1.45</p>	92
3	Spectrophotometric Method	4-(2-thiazolylazo) resorcinol (TAR)	<p>تقدير الزئبق في عينات المياه تخضع لقانون بير-لامبرت ضمن المدى (10.1-2.0) ppm</p> <p><math>\lambda_{\text{max}} = 547 \text{ nm}</math></p> <p><math>R^2 = 0.9970</math></p> <p>L.O.D = 0.024 ppm</p> <p>L.O.Q = 0.081 ppm</p>	93

4	Spectrophotometric Method	methyl phenyl [thiazolyl azo]-3-methyl-4- methoxy-2-naphthol	تقدير الزئبق في عينات التربة والمياه الخضروات والفواكه واللحوم تخضع لقانون بير- لامبرت ضمن المدى (0.05-10)ppm $\lambda_{max}=497nm$ pH=9 $R^2=0.9994$ L.O.D=0.0410 ppm L.O.Q= 0.1365 ppm	94
5	Spectrophotometric Method	3-[5-hydroxy-3 -6,6 trimethylclohexa 2,4-dienyl)diazenyl]phenol	تقدير الزئبق في عينات مياه الصرف الصحي تخضع لقانون بير- لامبرت ضمن المدى (2-18) ppm $\lambda_{max}=300nm$ pH=7 $R^2=0.9982$	95
6	Spectrophotometric Method	7-(6-Bromo 2-benzothiazolyl azo)-8-Hydroxyquinoline	تقدير الزئبق في عينات الاسماك تخضع لقانون بير- لامبرت ضمن المدى (8-500) ppm $\lambda_{max}=640nm$ pH=7 L.O.D=7.40 ppm L.O.Q= 24.64 ppm	96



7	Spectrophotometric Method	1-[(2,4-Dimethyl phenyl) Azo-2-Nephthol (DMPAN)	تقدير الزئبق في نماذج مختبرية تخضع لقانون بير-لامبرت ضمن المدى (2.9486-20.6868)ppm $\lambda_{\max}=626\text{nm}$ pH=7 $R^2=0.9952$ $\varepsilon=0.339 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $S=5.9171 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{cm}^2$ L.O.D=0.1050 ppm L.O.Q= 0.3496 ppm	97
8	Spectrophotometric Method	[methyl phenyl thiazolyl azo]-3-methyl-4- methoxy-2-naphthol (MPTAN)	تقدير الزئبق في نماذج مختبرية تزيد من كفاءة الاستخلاص $\lambda_{\max}=497 \text{ nm}$ pH=9 $R^2=0.9994$ $\varepsilon=2.11 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $S=9 \times 10^{-9} \mu\text{g}/\text{cm}^2$	98
9	Spectrophotometric Method	Diphenylthiocarbazon (dithizone) (DPBD)	تقدير الزئبق في عينات بايولوجية وعينات من المياه والترربة والنباتات تخضع لقانون بير-لامبرت ضمن المدى (1.12 – 1.36 )ppm $\lambda_{\max}=488\text{nm}$ $S=2.5 \times 10^4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ L.O.D=0.0200 ppm L.O.Q= 0.0666 ppm R.S.D%=2.5	99

10	Spectrophotometric Method	2-hydroxy-1-naphthaldehyde ne-8-aminoquinoline (HNAAQ)	تقدير الزئبق في عينات مياه الصرف الصحي تخضع لقانون بير-لامبرت ضمن المدى ( 1-16 )ppm $\lambda_{\max}=445\text{nm}$ pH=8 L.O.D=0.0560 ppm L.O.Q= 0.1864 ppm	100
11	Spectrophotometric Method	o-carboxy phenyl diazoamino p-azobenzene	تقدير الزئبق في عينات المياه والتربة تخضع لقانون بير-لامبرت ضمن المدى ( 2-20 )ppm $\lambda_{\max}=488\text{nm}$ pH=11.3 $S=2.22 \times 10^5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ R.S.D%=2.23	101
12	Spectrophotometric Method	5-[(hydroxyl phenyl)azo]-4,6- dihydroxyl-2- mercapto primidine)	تقدير الزئبق في نماذج مختبرية مضادة للجراثيم تخضع لقانون بير-لامبرت ضمن المدى ( 0.1-1.3 )ppm $\lambda_{\max}=524\text{nm}$ pH=5.5 $\epsilon=4.01 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$ $S=0.005 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	102

13	Spectrophotometric Method	3-amino-1,2,4- triazole azodye	<p>تقدير الزئبق في عينات مياه الصنبور ومياه البحر ومياه البحر الاصطناعية وتخضع لقانون بير- لامبرت ضمن المدى ( 0.001-12.04 ) ppm <math>\lambda_{\max}=490 \text{ nm}</math> pH= 9 <math>\epsilon= 3.31 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1}. \text{ cm}^{-1}</math></p>	103
14	Spectrophotometric Method	1-(2-pyridylazo)- 2-naphthol	<p>تقدير الزئبق في عينات المياه وتخضع لقانون بير-لامبرت ضمن المدى ( 1- 1000 ) ppm pH=6.5 <math>R^2 =0.9991</math> L.O.D =0.6200ppm L.O.Q=2.0646ppm RSD% = 4.1</p>	104

## 11.1- أهداف الدراسة

### Objectives of the Study

- 1- تحضير كاشفين من مركبات آزو و آزو شف بطريقة الأزوتة التقليدية ودراسة مواقع تناسقه مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة ومعرفة سلوكها المخلي باستخدام التقنيات الطيفية
- 2- تشخيص الكاشفين المحضرين باستخدام تقنيات (UV-Vis) و (FT-IR) و ( $^1\text{HNMR}$ ) .
- 3- تحديد الظروف الفضلى لتكوين المعقدات وتشمل تأثير الدالة الحامضية وتركيز الكاشف وتأثير الزمن ودرجة الحرارة وتعيين التراكيز التي تطوع قانون بير – لامبرت من خلال منحنى المعايرة وحساب ثوابت الاستقرار ودراسة الدوال الترموديناميكية ( $\Delta G, \Delta H, \Delta S$ ) للمعقدات في درجات حرارية مختلفة , وإيجاد نسبة الفلز : للكاشف في المعقدات بطريقتي النسب المولية والتغيرات المستمرة.
- 4- دراسة توافق وضبط الطريقة التحليلية لتقدير ايون الكاديوم (II) و الزئبق (II) باستخدام الكاشفين
- 5- تحضير المعقدات الصلبة وتشخيصها بتقنية (UV-Vis) و (FT-IR) و ( $^1\text{HNMR}$ ) والتوصيلية المولارية الكهربائية والحساسية المغناطيسية ثم اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المحضرة .

**الفصل الثاني**

**الجزء العملي**

**Chapter Two**

**Experimental Part**

## Chapter Two : Experimental Part

## الفصل الثاني : الجزء العملي

### Chemicals Used

### 1.2- المواد الكيميائية المستخدمة

يبين الجدول (1-2) المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة والمجهزة من الشركات المبينة اجزاء كل منها ودرجة نقاوتها .

جدول (1-2) المواد الكيميائية المستخدمة ودرجة نقاوتها والشركة المجهزة .

NO.	Name	Molecular Formula	M.wt g / mol.	Company	Purity %
1	P-aminoacetophenone	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO	135.16	B.D.H	99.0
2	P-nitroaniline	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	138.12	B.D.H	99.0
3	4,5-diphenyl imidazole	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	220.275	B.D.H	98.0
4	Imidazole	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	68.08	B.D.H	99.0
5	sulphadiazine	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	250.28	B.D.H	99.0
6	Glacial acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	50.05	B.D.H	99.8
7	Hydrochloric acid	HCl	36.50	B.D.H	37.0
9	Sodium hydroxide	NaOH	40.00	B.D.H	98.0
10	Sodium nitrite	NaNO <sub>2</sub>	69.00	B.D.H	98.0
11	Mercury (II) chloride	HgCl <sub>2</sub>	271.52	B.D.H	99.0
12	Dimethyl formamide(DMF)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	73.09	B.D.H	99.0
13	Dimethyl Sulphoxide(DMSO)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO	78.13	B.D.H	98.0
14	Acetone	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	58.08	B.D.H	99.0
15	Cadmium(II) chloride	CdCl <sub>2</sub>	183.32	B.D.H	98.0
16	Ammonium hydroxide	NH <sub>4</sub> OH	35.03	Merck	35.04
17	Ammonium acetate	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	77.08	Fluka	99.0
18	Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	119.39	Fluka	97.0
20	Methanol	CH <sub>3</sub> OH	32.04	Fluka	99.0
21	Absolute Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	Haymankimia	99.0

## Apparatus

### 2.2- الأجهزة المستخدمة

#### 1- جهاز قياس الدالة الحامضية

pH-meter, inolab, WTW, 530, Germany

جامعة بابل – كلية العلوم – قسم الكيمياء

#### 2- مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية ثنائي الحزمة

UV-Vis-6100 PC Double beam Spectrophotometer, EMCLAB, Germany

جامعة بابل – كلية العلوم – قسم الكيمياء

#### 3- جهاز تنظيم درجة الحرارة

Thermostatic Circulator bath – JSRC-13C, Korea.

جامعة بابل – كلية العلوم – قسم الكيمياء

#### 4- فرن التجفيف

Oven BS size two, Gallenkamp, England.

جامعة بابل – كلية العلوم – قسم الكيمياء

#### 5- مسخن مع محرك مغناطيسي

Heater with magnetic stirrer MR Hei-standard , Heldolph, Germany.

جامعة بابل – كلية العلوم – قسم الكيمياء

#### 6- جهاز قياس التوصيلية الكهربائية المولارية

Conductivity meter , Digital , inolab , Germany .

جامعة بابل – كلية العلوم – قسم الكيمياء

**7 - ميزان الكتروني حساس ذو اربع مراتب عشرية**

Balance BL 2105, Sartorius, Germany.

جامعة بابل – كلية العلوم – قسم الكيمياء

**8- جهاز قياس درجة الانصهار**

Melting point, SMP30, Strut, England.

جامعة كربلاء – كلية التربية للعلوم الصرفة – قسم الكيمياء

**9- جهاز قياس طيف الاشعة تحت الحمراء**

FT-IR spectrophotometer 8400S, Shimadzu, Japan.

جامعة بابل – كلية العلوم – قسم الكيمياء

FT-IR spectrophotometer IRAffinity-1S, Shimadzu, Japan.

جامعة كربلاء – كلية التربية للعلوم الصرفة – قسم الكيمياء

**10- جهاز مطياف الرنين النووي المغناطيسي**

Inova 400 MHZ , 1HNMR Spectrophotometer

جامعة البصرة – كلية التربية للعلوم الصرفة – قسم الكيمياء

**11- جهاز قياس الحساسية المغناطيسية**

Auto Magnetic Susceptibility Balance , Sherwood , England

جامعة المستنصرية – كلية العلوم – قسم الكيمياء



## 3.2 - الجزء العملي

## Experimental part

### 1.3.2- تحضير الكواشف العضوية

### Synthesis of Organic Reagents

#### 1.1.3.2-تحضير الكاشف الاول (DMIPNI)<sup>(105)</sup>

**R1[1-(4-(((4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-yl)diazenyl)methyl)phenyl)-N-(4-nitrobenzyl) ethan-1-imine(DMIPNI) ]**

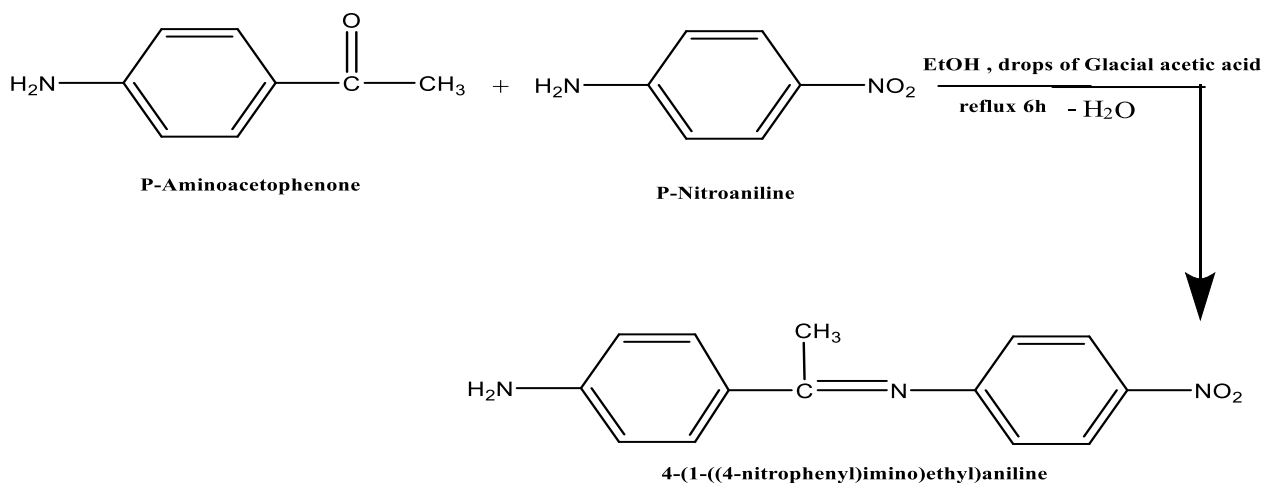
تم تحضير الكاشف الأول بخطوتين :-

#### الخطوة الأولى :-

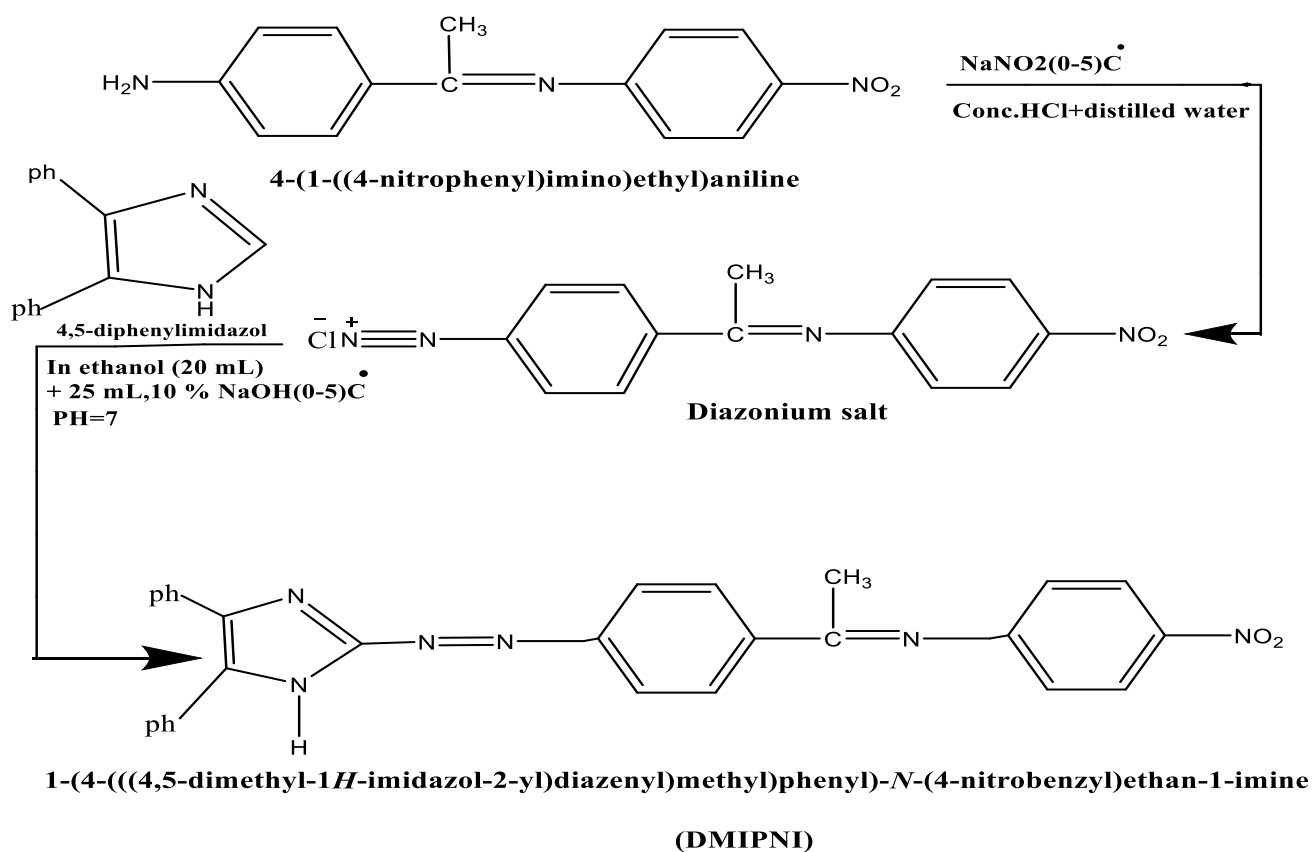
حضر مشتق لقاعدة شف من إذابة ( 0.01 mole,1.3500 g ) من P-aminoacetophenone في 20 mL ايثانول مع إذابة ( 0.01mole,1.3800 g ) من P - nitroaniline في 20mL ايثانول في دورق التصعيد مع اضافة ثلاث قطرات من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد وسخن المزيج بعملية التصعيد لمدة ست ساعات وترك ليحجف في الهواء واعيدت بلورته بالكحول الايثيلي المطلق ولوحظ تكون راسبا أصفرا .

الخطوة الثانية :- تضمنت اذابة (0.01 mole,2.5500 g) من المشتق المحضر في الخطوة الأولى واذيب في (4 mL من HCl المركز في 25 mL من الماء المقطر ) ثم برد في حمام ثلجي بدرجة C° (0-5) ثم اضيف اليه محلول (0.01 mole , 0.6900 g) من نترتيت الصوديوم المذاب في 10 mL من الماء المقطر مع التحريك والتبريد المستمر لمدة 15 دقيقة لتكوين ملح الديازونيوم , ثم اضيف مزيج محلول ملح الديازونيوم الى محلول الأميدازول ( 0.01mole , 2.2000 g ) المذاب في 20 mL ايثانول و 25 mL من محلول ( NaOH 10% المذاب في 100 mL ماء مقطر ) والمبرد الى C° (0-5) مع التحريك المستمر حيث تلون المحلول من الأصفر إلى أحمر قائم ثم إلى البني المحمر وتم تعديل الدالة الحامضية إلى pH=7 ثم ترك لمدة 15 دقيقة ليترسب ورشح وترك ليحجف في الهواء ثم تمت إعادة بلورته بالإيثانول المطلق وكانت نسبة الناتج 79.92% والمخطط ( 1-2 ) يبين خطوات التفاعل . ويبين الجدول (2-2) التركيب الكيميائي للكاشف وبعض الخصائص الفيزيائية .

### The first step



### The second step

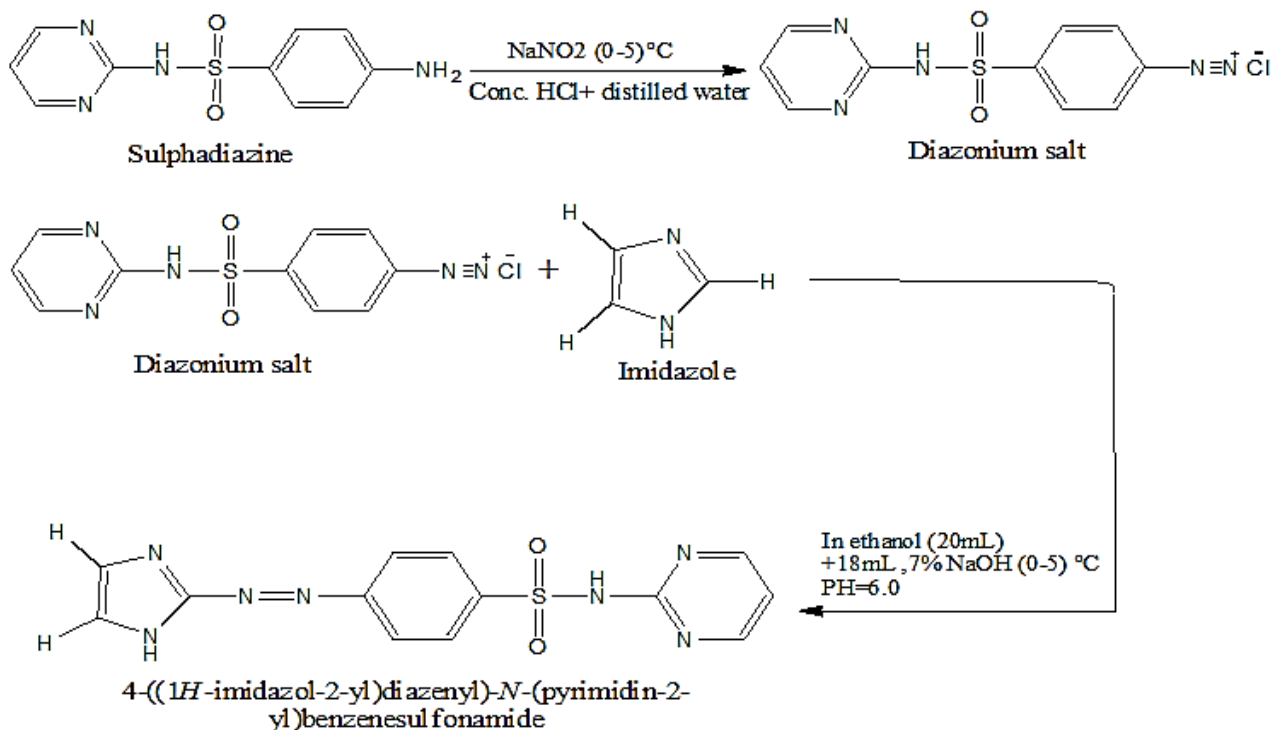


المخطط ( 1-2 ) خطوات تحضير الكاشف (DMIPNI)

### 2.1.3.2- تحضير الكاشف الثاني (IDPBS)<sup>(106)</sup>

#### **R1[4-((imidazole-2-yl)diazenyl)-N-(pyrimidin-2-yl)benzenesulfonamide(IDPBS)]**

تم تحضير الكاشف عن طريق اذابة (0.01mol,2.5028g) من Sulphadiazine في خليط من محلول(4mL) حامض الهيدروكلوريك المركز في 25mL من الماء المقطر), ثم برد المزيج إلى درجة C°(5-0) في حمام ثلجي واضيف له محلول (0.01mol,0.6900g) من نترت الصوديوم المذاب في (10mL) من الماء المقطر بشكل قطرة قطرة مع التحريك والتبريد المستمر, ويترك المحلول ليستقر لمدة 15 دقيقة لإتمام عملية الازوتة, وتكوين ملح الديازونيوم , وبعدها اضيف محلول ملح الديازونيوم قطرة قطرة مع التحريك والتبريد المستمر الى محلول (0.01mol,0.6800g) من Imidazole المذاب في 20mL من الكحول الاثيل المطلق و 18mL من محلول (هيدروكسيد الصوديوم 7% المذاب في 25mL من الماء المقطر) و المبرد الى C°(0-5), لوحظ تلون المحلول من الاصفر ثم الى البرتقالي ثم الى البني الفاتح وبعد عملية الاضافة ترك المحلول لمدة 60 دقيقة مع التحريك المستمر وبعدها تم تعديل الدالة الحامضية الى pH=6.0 بإضافة قطرة قطرة من محلول ( 1mL من حامض الهيدروكلوريك المركز في 10mL من الماء المقطر) وترك ليترسب لعدة ساعات ورشح الراسب واعيد بلورته باستعمال الكحول الاثيلي المطلق الساخن لوحظ تكون راسب بني غامق بنسبة %77.67 كما موضح في المخطط (2-2) وقيس درجة انصهارها C°(169-171) ثم حفظ الراسب في قنينة معتمة, والجدول (2-2) يبين التركيب الكيميائي للكاشف وبعض خواصها الفيزيائية.



## مخطط (2-2) يوضح خطوات تحضير الكاشف (IDPBS)

جدول ( 2-2 ) يبين الصيغة الجزيئية و الخصائص الفيزيائية للكواشف المحضرة.

اسم الكاشف ورمزه	الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي g /mol	درجة الانصهار (C <sup>0</sup> )	نسبة المنتج %	اللون
1-(4-(((4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-yl)diazonyl)methyl)phenyl)-N-(4-nitrobenzyl)ethan-1-imine(DMIPNI)	C <sub>29</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	486.00	135-137	79.92	بنّي محمر
4-((imidazole-2-yl)diazonyl)-N-(pyrimidin-2-yl)benzenesulfonamide ( IDPBS )	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S	329.34	169-171	77.67%	بنّي غامق

## Preparation of Reagent Solution

2.3.2 – تحضير محاليل الكواشف<sup>(107)</sup>

### 1.2.3.2 – تحضير محلول الكاشف ( DMIPNI )

تم تحضير محلول الكاشف بتركيز ( $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ) بإذابة (0.0486 g) من الكاشف في الإيثانول المطلق واكمل الحجم إلى 100 mL بالمذيب نفسه , ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه .

### 2.3.2.2 – تحضير محلول الكاشف ( IDPBS )

تم تحضير محلول الكاشف بتركيز ( $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ) بإذابة (0.0329 g) من الكاشف في الإيثانول المطلق واكمل الحجم إلى 100 mL بالمذيب نفسه , ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه .

## Preparation of Standard Solution

3.3.2 – تحضير المحاليل القياسية<sup>(108)</sup>

### 1.3.3.2 – تحضير محلول أيون الكاديوم ( II )

تم تحضير محلول أيون الكاديوم ( II ) بتركيز ( $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ) حضر المحلول بإذابة (0.0183g) من كلوريد الكاديوم (II) في الماء المقطر واكمل الحجم إلى 100mL في المذيب نفسه , ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه .

### 2.3.3.2 – تحضير محلول أيون الزئبق (II)

تحضير محلول أيون الزئبق (II) بتركيز ( $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ) حضر المحلول بإذابة (0.0271 g) من كلوريد الزئبق ( II ) في الماء المقطر واكمل الحجم إلى 100mL في المذيب نفسه , ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه .

## Preparation of Buffer Solution

### 4.3.2 – تحضير المحلول المنظم<sup>(109)</sup>

حضرت المحاليل المنظمة بتركيز ( 0.01M ) من اذابة ( 0.7708 g ) من خلات الأمونيوم في 1000mL من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة 1L ومن هذا المحلول تم تحضير عدة محاليل بمدى واسع من الدوال الحامضية تراوحت بين ( pH= 5-11 ) بإضافة قطرات من محلول الأمونيا وحامض الخليك المركزين الى محلول خلات الامونيوم قبل اكمال الحجم المطلوب .

## Primary Investigation

### 4.2 – الاختبارات الأولية<sup>(110)</sup>

#### 1.4.2- دراسة طيفية للكواشف المحضرين (DMIPNI) و (IDPBS)

اخذت قنيتان حجميتان سعة ( 10 mL ) ووضع فيها ( 1 mL ) من محلول الكاشفين المحضرين بتركيز (  $1 \times 10^{-3} M$  ) وامل الحجم الى ( 10 mL ) بالكحول الايثيلي المطلق ليصبح التركيز النهائي (  $1 \times 10^{-4} M$  ) واجري مسح طيفي في المنطقة فوق البنفسجية – المرئية من الطيف ضمن المدى ( 200 - 800 ) nm مقابل الإيثانول المطلق بوصفه مرجعا وباستعمال خلايا من الكوارتز ذات ممر ضوئي ( 1 cm ) .

#### 2.4.2 - الاختبارات الاولية لتفاعل الكواشف مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة ( 10 mL ) ووضع فيها ( 1 mL ) من محلول الأيون الفلزي مع ( 1 mL ) من محلول الكاشف كلاهما بتركيز (  $1 \times 10^{-4} M$  ) مع الرج المستمر اذ لوحظ ظهور لون جديد بعدها قسم المزيج الى قسمين اضيف الى احدهما قطرات من محلول ( 0.01M ) هيدروكسيد الصوديوم واضيف الى القسم الثاني قطرات من ( 0.01M ) حامض الهيدروكلوريك وذلك لمعرفة تأثير الدالة الحامضية على التفاعل , إذ أن الغرض من هذه الدراسة هو لتحديد الدالة الحامضية الفضلى لتفاعل الكاشف مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة .

#### 3.4.2 – تعيين الطول الموجي للامتصاص الأعظم للمعقدات المحضرة

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة ( 10 mL ) ووضع فيها ( 1 mL ) من محلول الأيون الفلزي مع ( 1 mL ) من محلول الكاشف وكلاهما بتركيز (  $1 \times 10^{-4} M$  ) وأكمل الحجم بالإيثانول ليصبح التركيز (  $1 \times 10^{-5} M$  ) ثم اجري مسح طيفي لهذا المحلول في المنطقة فوق البنفسجية – المرئية عند المدى ( 200-800 nm ) .

## Optimum Conditions

## 5.2 – تحديد الظروف الفضلى

### Study the Effect of pH

### 1.5.2 – دراسة تأثير الدالة الحامضية

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) وضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز  $(1 \times 10^{-4} \text{ M})$  مع (1mL) من محلول الكاشفين بالتركيز نفسه وأكمل الحجم بالمحلول المنظم وذلك بتغيير قيمة pH لكل محلول محضر بمدى (pH 5-11) ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند  $(\lambda_{\max})$  لكل معقد لمعرفة الدالة الحامضية الفضلى لكل معقد .

### 2.5.2 - دراسة تأثير تركيز الكاشف Study the Effect of Reagent Concentration

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) وضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز  $(1 \times 10^{-4} \text{ M})$  ثم أضيف إليها حجوم مختلفة من محلول الكاشفين بالتركيز  $(1 \times 10^{-4} \text{ M})$  تراوحت بين (0.5 - 4.0) mL وأكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد للحصول على مدى واسع من التراكيز  $(0.5 \times 10^{-5} - 4.0 \times 10^{-5} \text{ M})$  ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند  $(\lambda_{\max})$  لكل معقد مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه مرجعا, إن الغرض من هذه الدراسة هو إيجاد افضل تركيز للكواشف .

### Study the Effect of Time

### 3.5.2 – دراسة تأثير الزمن

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) وضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز  $(1 \times 10^{-4} \text{ M})$  ثم أضيف لكل منها التركيز الأفضل لكل معقد من الكاشفين وأكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند  $(\lambda_{\max})$  لكل معقد مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه مرجعا وعند فترات زمنية مختلفة تراوحت بين (2-120)min .

### Study the Effect of Temperature

### 4.5.2 – دراسة تأثير درجة الحرارة

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) وضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز  $(1 \times 10^{-4} \text{ M})$  ثم أضيف لكل منها التركيز الافضل لكل معقد من الكاشفين وأكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد ووضعت المحاليل في حمام مائي ذو مديات من درجات الحرارة تتراوح بين

C° (10-65) ثم قيس الامتصاصية لجميع المحاليل عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه مرجعا .

## 5.5.2 – دراسة تأثير ترتيب الاضافة Study the Effect of Addition Order

لبيان تأثير ترتيب اضافة مكونات التفاعل في امتصاص المعقد اعتمدت أربعة أنواع من ترتيب الاضافة إذ اعتمد الترتيب الاول على اضافة (1 mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) ثم إضافة التركيز الأفضل لكل معقد من الكاشف واكمل الحجم الى (10 mL) بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد ثم قيس الامتصاصية عند ( $\lambda_{max}$ ) مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه مرجعا .

أما الترتيب الثاني فتضمن إضافة التركيز الأفضل لكل معقد من الكاشف ثم إضافة (1 mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) وأكمل الحجم الى (10 mL) بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد ثم قيس الامتصاصية عند ( $\lambda_{max}$ ) مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه مرجعا .

واعتمد الترتيب الثالث على إضافة (1 mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) وتعديل الدالة الحامضية بالاعتماد على pH الفضلى لكل معقد ثم إضافة التركيز الأفضل لكل معقد من الكاشف وأكمل الحجم الى (10 mL) بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد ثم قيس الامتصاصية عند ( $\lambda_{max}$ ) مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه مرجعا .

واعتمد النوع الرابع من الأضافة على اضافة التركيز الأفضل لكل معقد من الكاشف وعدلت الدالة الحامضية بالاعتماد على pH الفضلى لكل معقد ثم اضيف (1 mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) وأكمل الحجم الى (10 mL) بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد ثم قيس الامتصاصية عند ( $\lambda_{max}$ ) مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه مرجعا .

## 6.5.2 – دراسة منحنى المعايرة Study the Calibration Curve

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10 mL) ووضع فيها (1 mL) من محلول الأيون الفلزي بتراكيز مختلفة تراوحت بين ( $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3} M$ ) أي مايعادل  $(0.0112 - 112.4100) \mu g/mL$  بالنسبة لأيون الكادميوم و ( $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3} M$ ) بالنسبة لأيون الزئبق أي ما يعادل  $(0.02 - 200.59) \mu g/mL$  واثم اضيف اليها التركيز الأفضل لكل معقد من الكاشفين واكمل الحجم بالدالة



الحامضية الفضلى لكل معقد ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند  $(\lambda_{\max})$  لكل معقد مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه مرجعا .

## 7.5.2 – دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة<sup>(11)</sup>

### Study the stoichiometry of complexes

تم دراسة تكافؤية الكاشف والفلز في المعقدات المحضرة باستعمال طريقتي النسب المولية والتغيرات المستمرة وتتلخص فيما يلي :-

### Method of Proportionality

### 1.7.5.2 – طريقة النسب المولية

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) ووضع فيها (1 mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز  $(1 \times 10^{-4} M)$  واضيف اليها حجوم مختلفة من الكاشف تراوحت بين (0.5 – 4.0) mL وبالتركيز الأفضل للكاشف لكل معقد واكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد مع مراعاة الظروف الفضلى لكل معقد , ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند  $(\lambda_{\max})$  لكل معقد مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه مرجعا .

### 2.7.5.2 - طريقة التغيرات المستمرة (جوب)

### Method of the Continuous Changes (Job)

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) ووضع في كل منها حجوم مختلفة تراوحت بين (0.5-4.5) mL من محلول الأيون الفلزي بتركيز  $(1 \times 10^{-4} M)$  ثم اضيف إليها حجوم مختلفة من الكاشف تراوحت بين (0.5-4.5) mL وبالتركيز الأفضل للكاشف لكل معقد واكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد مع مراعاة الظروف الفضلى لكل معقد , ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند  $(\lambda_{\max})$  لكل معقد مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه مرجعا .

## 8.5.2 – دراسة استقراريه المعقدات في محاليلها (112)

### Study the Stability of Complexes in their Solutions

تم دراسة استقراريه المعقدات المحضرة وذلك عن طريق حساب درجة التفكك وثابت الاستقراريه للمعقدات عند درجة حرارة المختبر تم اخذ مجموعة من القناني الحجمية سعة (10mL) ووضع فيها (1 mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) واضيف اليها حجوم مختلفة من الكاشف تراوحت بين (0.5 – 4.0) mL وبالتركيز الأفضل للكاشف لكل معقد واكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد مع مراعاة الظروف الفضلى لكل معقد , ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه مرجعا , ومن خلال الاستعانة بالمعادلات التالية :-



$$ac \quad 2ac \quad (1-\alpha)c$$

$$K_{st} = \frac{(1-\alpha)c}{(\alpha c)(2\alpha c)^2} \dots\dots\dots (2-2)$$

$$K_{st} = \frac{(1-\alpha)}{4(\alpha^3 c^2)} \dots\dots\dots (2-3)$$

$$K_{inst} = \frac{1}{K_{st}} \dots\dots\dots (2-4)$$

$$\alpha = \frac{Am - As}{Am} \dots\dots\dots (2-5)$$

حيث ان :

Am : امتصاص المعقد عند اعظم قيمة

$\alpha$  : درجة التفكك

c : التركيز المولاري للمعقد

As : امتصاص المعقد عند نقطة التكافؤ

$M^{+2}$  : الايون الفلزي

R : الكاشف المحضر

## 9.5.2 – دراسة تعيين الدوال الترموديناميكية ( $\Delta G$ , $\Delta H$ , $\Delta S$ ) للمعقدات (113)

### Study the Determination of Thermodynamic Function ( $\Delta G$ , $\Delta H$ , $\Delta S$ ) of complexes

أخذت قناني حجمية سعة (10mL) ووضع فيها (1mL) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) وأضيف إليها حجومات مختلفة من الكاشف بالتركيز نفسه حيث أضيف إلى القنينة الأولى نقصان في الحجم للكاشف (2mL) أي نسبة (الفلز : الكاشف) (2:1) الذي يعد التركيز المتفكك ويضاف إلى القنينة الثانية زيادة في حجم الكاشف (4mL) أي نسبة (الفلز : الكاشف) (4:1) الذي يعد التركيز غير المتفكك ثم أكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد مع مراعاة الظروف الفضلى لكل معقد متكون وبعدها قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند ( $\lambda_{max}$ ) لكل معقد مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه مرجعا عند درجات حرارية مختلفة ( $15, 25, 35, 45, 55, 65$ ) °C ورسمت العلاقة بين لوغاريتم ثابت التوازن  $\log K_{st}$  ومقلوب درجة الحرارة. وتم حساب التغير في الطاقة الحرة بالاعتماد على ثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة في كل درجة حرارية.

$$\Delta G = -RT \ln K_{st} \dots \dots \dots (2-6)$$

إذ أن :

$$R = \text{ثابت الغازات العام وقيمه } 8.314 \text{ J/mol. K}$$

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة } (273.15 + T \text{ } ^\circ \text{C})$$

أما التغير في المحتوى الحراري الأنتالبي ( $\Delta H$ ) فتم حسابه باستخدام معادلة فانتهوف Vant Hoff حيث رسمت العلاقة بين لوغاريتم ثابت التوازن  $\log K_{st}$  مقابل مقلوب درجة الحرارة المطلقة  $1/T$  حيث يمثل الميل العلاقة الخطية للمقدار  $-\Delta H/2.303R$  ومنه يتم حساب قيمة ( $\Delta H$ ).

$$\text{Slope} = \frac{-\Delta H}{2.303 R} \dots \dots \dots (2-7)$$

أما المعادلة المستخدمة في حساب التغير في الانتروبي ( $\Delta S$ )

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots \dots \dots (2-8)$$

## Statistical Treatment of the Results

### Precision

### 1.10.5.2- التوافق

تم تعيين توافق الطريقة التحليلية بإيجاد الانحراف القياسي (S.D) والانحراف القياسي النسبي المئوي (%R.S.D) عن طريق إعادة القياس خمس مرات لثلاث تراكيز ولكل معقد مع تثبيت الظروف الفضلى لكل معقد وبعدها قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند  $(\lambda_{max})$  لكل معقد مقابل الماء والايثانول والكاشف بوصفه مرجعا .

$$\bar{x} = \frac{\sum Xi}{N} \dots\dots\dots (2-9)$$

(Xi): هي الامتصاصية لكل قراءة.

N: هي عدد القراءات

X': المتوسط الحسابي

$$S.D = \sqrt{\frac{\sum(xi-x')^2}{N-1}} \dots\dots\dots(2-10)$$

$$\%RSD = \frac{S.D}{\bar{x}} \times 100 \dots\dots\dots (2-11)$$

### Accuracy

### 2.10.5.2 - الضبط

تم تعيين ضبط الطريقة التحليلية المتبعة لتقدير الأيونات الفلزية مع الكاشفين المحضرة وذلك بتطبيق الظروف الفضلى لمنحنيات المعايرة ومن خلالها تم حساب كل من الخطأ النسبي المئوي (%E<sub>rel</sub>) ونسبة الاستيعادية(%Re).

$$\%E_{rel} = \frac{d}{\mu} \times 100 \dots\dots\dots (2-12)$$

$$\%Re = 100 \pm \%E_{rel} \dots\dots\dots (2-13)$$

إذ أن:

d=الفرق بين القراءة التحليلية والقراءة الحقيقية ,  $\mu$ =القيمة الحقيقية

## Preparation the Solid Complexes

## 11.5.2- تحضير المعقدات الصلبة

### 1.1.11.5.2 - تحضير معقد الكاديوم (II) مع الكاشف (DMIPNI)

حضر المعقد بنسبة مولية (فلز : كاشف ) (2:1) من اضافة ( 0.1833 g , 0.001 mol ) من كلوريد الكاديوم المذاب في 20 mL من المحلول المنظم الافضل (pH=8) الى ( 0.9720 g , 0.002mol ) من الكاشف المذاب في 40mL من الايثانول المطلق مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد و سخن بدرجة حرارة  $60-70^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب و اعيد بلورته بالايثانول المطلق وكانت نسبة الناتج %79.11 .

### 2.1.11.5.2 - تحضير معقد الزئبق (II) مع الكاشف (DMIPNI)

حضر المعقد بنسبة مولية (فلز : كاشف ) (2:1) من اضافة ( 0.2715 g , 0.001 mol ) من كلوريد الزئبق  $\text{HgCl}_2$  المذاب في 20 mL من المحلول المنظم الافضل (pH=7) الى ( 0.9720g , 0.002mol ) من الكاشف المذاب في 40mL من الايثانول المطلق مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد و سخن بدرجة حرارة  $60-70^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب و اعيد بلورته بالايثانول المطلق وكانت نسبة الناتج %81.26 .

### 1.2.11.5.2- تحضير معقد الكاديوم (II) مع الكاشف (IDPBS)

حضر المعقد بنسبة مولية ( فلز : كاشف ) (2:1) من اضافة ( 0.1833 g , 0.001 mol ) من كلوريد الكاديوم المذاب في 20 mL من المحلول المنظم الأفضل (pH=10) الى ( 0.6586 g , 0.002mol ) من الكاشف المذاب في 40mL من الايثانول المطلق مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد و سخن بدرجة حرارة  $60-70^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب و اعيد بلورته بالايثانول المطلق وكانت نسبة الناتج %78.03 .

### 2.2.11.5.2- تحضير معقد الزئبق (II) مع الكاشف (IDPBS)

حضر المعقد بنسبة مولية (فلز : ليكاند ) (1:2) من اضافة ( 0.2715 g , 0.001 mol ) من كلوريد الزئبق  $\text{HgCl}_2$  المذاب في 20 mL من المحلول المنظم الافضل (pH=9) الى ( 0.6586g , 0.002mol ) من الكاشف المذاب في 40mL من الايثانول المطلق مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد و سخن بدرجة حرارة

60-70°C لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليرسب إذ لوحظ تكون راسب وأعيد بلورته بالإيثانول المطلق وكانت نسبة الناتج %78.71.

## 12.5.2 – دراسة ذوبانية المعقدات الصلبة

### Study The Solubility of Solid Complexes

درست ذوبانية المعقدات الصلبة المحضرة بمجموعة من المذيبات العضوية مثل ( إيثانول , ماء , ميثانول ,كلوروفوم , اسيتون , ثنائي مثيل فورم اميد , ثنائي مثيل سلفوكسايد ) وذلك بأخذ 0.01g من رواسب المعقدات واذابتها في 5mL من المذيبات اعلاه .

## 13.5.2 - دراسة التوصيلية الكهربائية<sup>(114)</sup> Study the Electrical Conductivity

حضرت محاليل من المعقدات الصلبة المحضرة بتركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) وبدرجة حرارة الغرفة في مذيب الإيثانول وقيست التوصيلية الكهربائية في جهاز التوصيلية الكهربائية المولارية.

## 14.5.2 – دراسة الحساسية المغناطيسية Study the Magnetic Sensitivity

تم قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات الصلبة المحضرة بدرجة حرارة المختبر ( $20C^{\circ}$ ) وباتباع طريقة فراداي Faraday method للحصول على قيم الحساسية الغرامية ( $X_A$ ) وبالاعتماد على ثوابت باسكال وبذلك يتم حساب قيمة العزم المغناطيسي المؤثر ( $\mu_{eff}$ ) طبقا للعلاقة التالية :-

$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{X_A \cdot T} \text{ B.M} \dots\dots\dots (2-14) \quad \text{إذ أن :}$$

$$\mu_{eff} = \text{العزم المغناطيسي الفعال} \quad X_A = \text{الحساسية الذرية}$$

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة} . \quad \text{B.M} = \text{وحدة العزم المغناطيسي ( بور مغناتون )} .$$

## 15.5.2 – قياس درجة الانصهار للكواشف ومعقداتها الصلبة

### Measuring the Melting Point of Reagents and Solid Complexes

الغرض من هذه الدراسة هو المقارنة بين درجة انصهار الكاشف والمعقدات الصلبة للتأكد من تكوين المعقدات من خلال الاختلاف بين درجة انصهار الكاشف والمعقدات .

## 16.5.2 – دراسة أطيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR

### Study the Fourier Transform – Infrared Spectroscopy

تم قياس اطيف الاشعة تحت الحمراء للكواشف والمعقدات الصلبة باستخدام جهاز الاشعة تحت الحمراء لتشخيص المجاميع الفعالة ضمن التردد  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  .

## 17.5.2 – دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{HNMR}$

### Study the Proton Nuclear Magnetic Resonances Spectroscopy $^1\text{HNMR}$

الغرض من قياس  $^1\text{HNMR}$  هو تعيين الصيغة التركيبية لها واعطاء معلومات مفصلة عن بنية الجزيئات وذلك عن طريق معرفة بنية البروتونات الموجودة في الكواشف والمعقدات .

## 18.5.2- التطبيقات

## Application

اجري تطبيق للطرق التحليلية المتبعة في هذه الدراسة وذلك بتقدير ايوني الكادميوم والزئبق في نماذج محضرة مختبريا وتم حساب الخطأ النسبي المئوي ( $E_{rel}$ %) ونسبة الاستعادة (% Re) .

### 1.18.5.2- تقدير ايون الكاديوم (II) مختبريا.

قُدر ايون الكاديوم (II) وكلا الكاشفين (DMIPNI) و(IDPBS) في نماذج محضرة مختبريا وذلك بأخذ قنينة حجمية سعة (10mL) وضع فيها (1mL) من أيون الكاديوم (II) بتراكيز (0.056µg/mL), (0.112µg/mL), (1.120µg/mL) مع (1mL) من الكاشف وبالتركيز الافضل لكل معقد من الكاشفين واكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد وقيس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم للامتصاص ( $\lambda_{max}$ ) مقابل محلول الماء والايثانول والكاشف كسائل مرجع (Blank).

### 2. 18.5.2- تقدير ايون الزئبق (II) مختبريا.

قُدر ايون الزئبق (II) وكلا الكاشفين (DMIPNI) و(IDPBS) في نماذج محضرة مختبريا وذلك بأخذ قناني حجمية سعة (10mL) وضع فيها (1mL) من أيون الزئبق (II) بتراكيز (0.100µg/mL), (0.500µg/mL), (1.500µg/mL) مع (1mL) من الكاشف وبالتركيز الأفضل لكل معقد من الكاشفين واكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد وقيس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم للامتصاص ( $\lambda_{max}$ ) مقابل محلول الماء والايثانول والكاشف كسائل مرجع (Blank).



**الفصل الثالث**

**النتائج والمناقشة**

**Chapter Three**

**Result and Discussion**

## Results and Discussion

## الفصل الثالث : النتائج والمناقشة

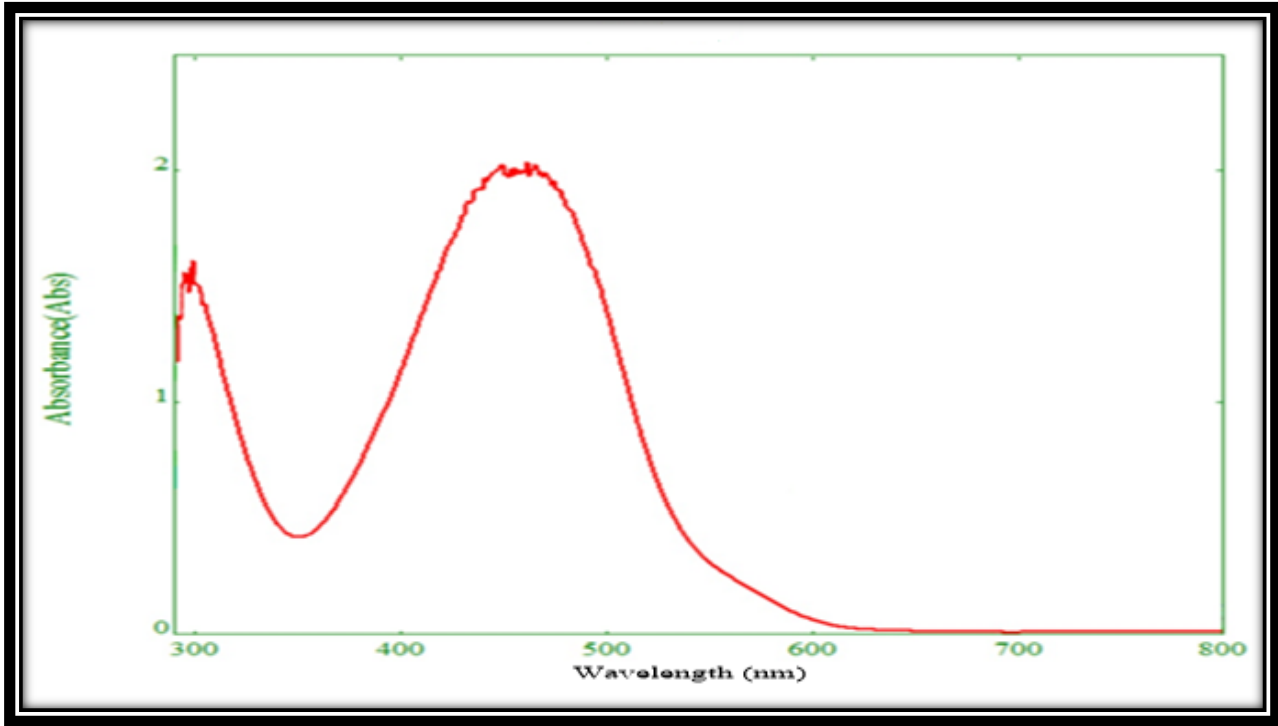
### Electron Spectra of Reagents

### 1.3 – الأطياف الإلكترونية للكواشف

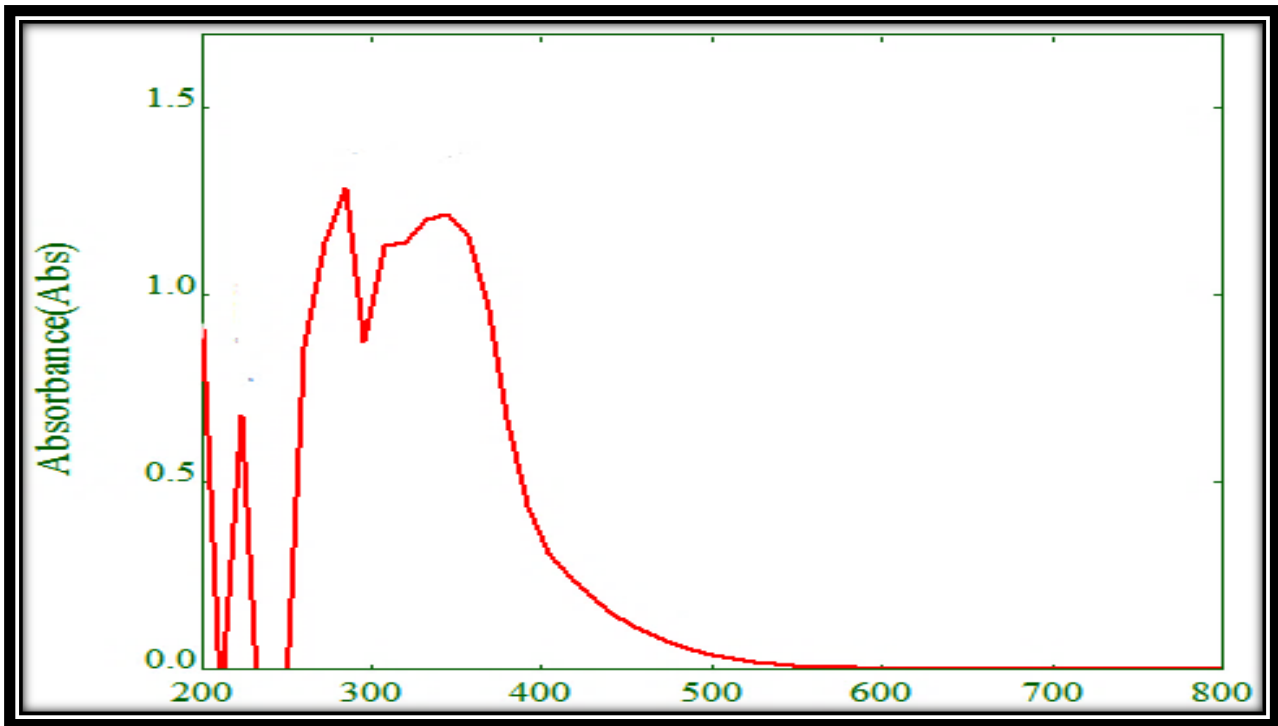
اجريت دراسة طيفية للكاشفين (DMIPNI) و(IDPBS) المحضرين في المنطقتين فوق البنفسجية - المرئية من الطيف في مذيب الايثانول بتركيز ( $1 \times 10^{-4} M$ ) فأظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للكاشف (DMIPNI) حزم امتصاص عند الطول الموجي (470nm) و (301nm) تعود الأولى للانتقال  $n \rightarrow \pi^*$  <sup>(116)</sup> والثانية للانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  للحلقات الأروماتية واتصالها بمجموعة الأزو كما في الشكل (1-3) وكذلك اظهر طيف الكاشف (IDPBS) ثلاث حزم امتصاص عند الأطوال الموجية (344nm) و(284nm) و(224nm) تعود الحزمة الأولى للانتقال  $n \rightarrow \pi^*$  <sup>(116)</sup> وتعود الحزمة الثانية والثالثة للانتقال  $(\pi \rightarrow \pi^*)$  كما في الشكل (2-3) وحزم الامتصاص للكاشفين موضحة في الجدول (1-3).

جدول (1-3): الانتقالات الإلكترونية وقيم الطاقة للكاشفين (DMIPNI) و(IDPBS).

نوع الانتقال	العدد الموجي ( $\text{cm}^{-1}$ )	الطول الموجي ( $\text{nm}$ )	الصيغة الجزيئية للكاشف
$n \rightarrow \pi^*$	21276	470	$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_2$
$\pi \rightarrow \pi^*$	33222	301	
$n \rightarrow \pi^*$	29069	344	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_2\text{S}$
$\pi \rightarrow \pi^*$	35211	284	
$\pi \rightarrow \pi^*$	44642	224	



شكل (1-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للكاشف (DMIPNI).



شكل (2-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للكاشف ( IDPBS ).

### 2.3- الاختبارات الأولية لتفاعل الكاشفين مع عدد من الأيونات الفلزية وتحديد الأيونات المنتخبة للدراسة

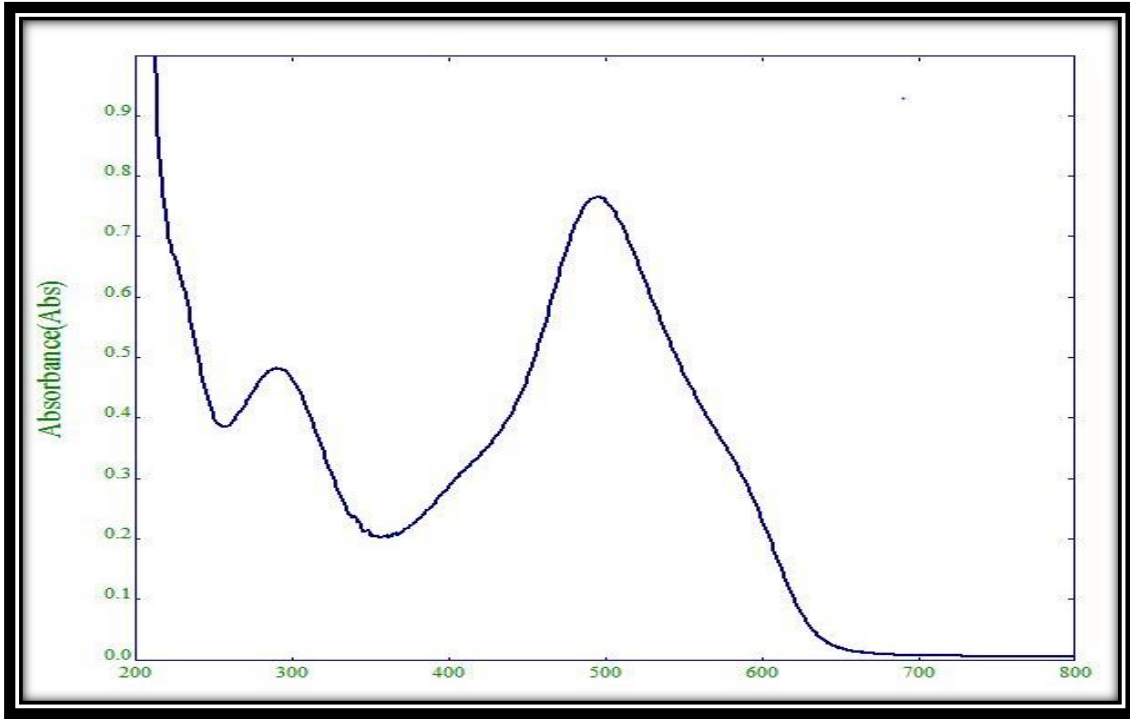
#### Preliminary tests for the interaction of reagents with a number of metal ions and to determine the ions selected for study

اجريت هذه الدراسة لمعرفة أي من هذه الأيونات الفلزية التي يمكن أن تتفاعل مع الكاشفين إذ تم اختيار أيونات الأملاح الفلزية عالية النقاوة عن طريق التجربة مع ملاحظة التغير اللوني المصاحب عند إضافة الكاشف إلى الأيونات الفلزية وأتضح أن الكاشف تتفاعل مع هذه الأيونات ( $Hg^{+2}$  و  $Cd^{+2}$ ) ويكون محاليل ملونة وهذا يدل على حدوث تفاعل بين الكاشف وهذه الأيونات الفلزية, ولكن انتخبت الأيونات ( $Cd^{+2}$  و  $Hg^{+2}$ ) ضمن ظروف التجربة المنتخبة وهي ( الدالة الحامضية, التركيز , الزمن ودرجة الحرارة ) لدراستها وتقديرها طيفياً<sup>(117)</sup>.

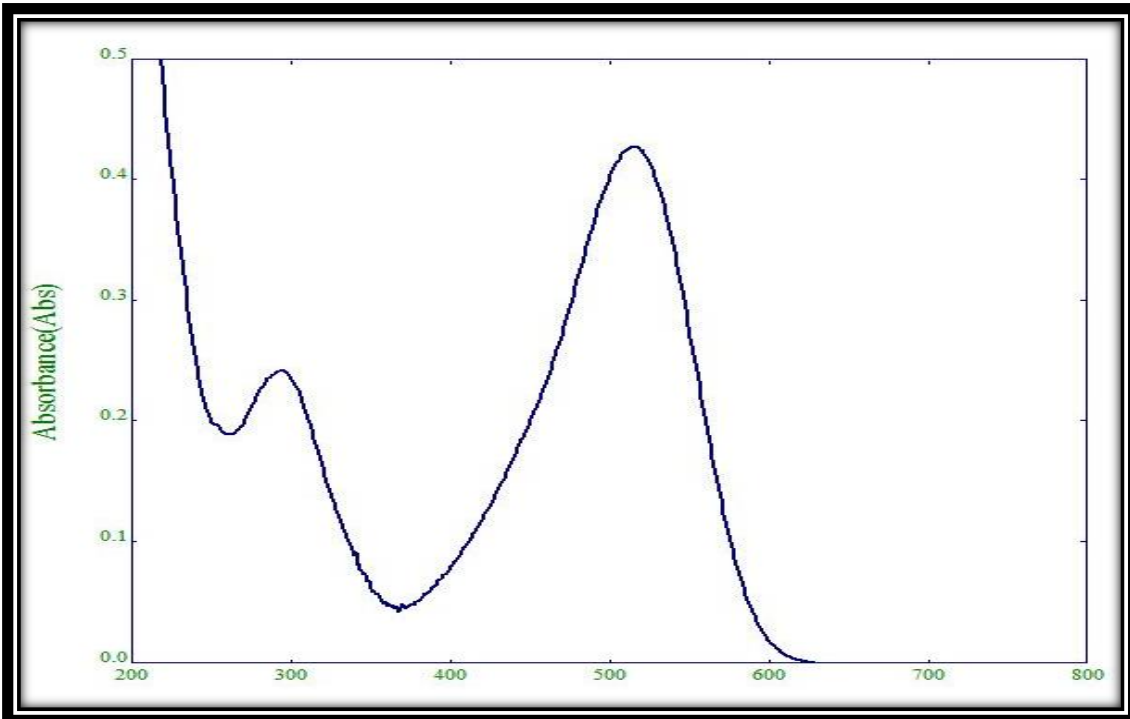
### 3.3 – أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقدات الكاشفين المحضرة

#### Ultraviolet-Visible absorption spectra of the prepared reagent complexes

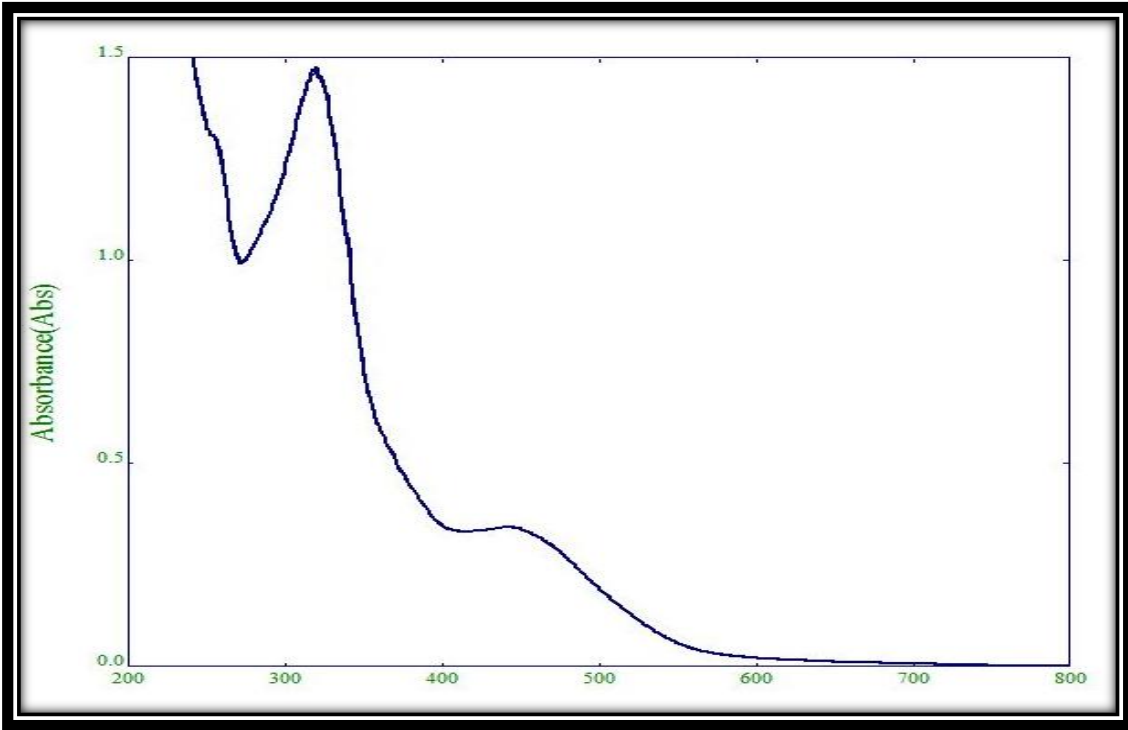
عند مقارنة طيف محلول الكاشفين مع أطياف محاليل مزجه مع الأيونات الفلزية ( $Hg^{+2}$  و  $Cd^{+2}$ ) كلاً على انفراد بتركيز ( $1 \times 10^{-5} M$ ) لوحظ أنها تعاني انزياحاً أحمر نحو طول موجي أعلى مقارنة بطيف محلول الكاشفين الحر وكذلك لوحظ تغيرات لونية واضحة مقارنة مع لون محلول الكاشفين ويعود السبب إلى حدوث عملية التناسق بين الكاشفين والأيونات الفلزية المنتخبة لتكوين المعقدات<sup>(118,119)</sup>, وتمثل الأشكال (3-3), (4-3), (5-3) و (6-3) أطياف المعقدات لكلا الكاشفين.



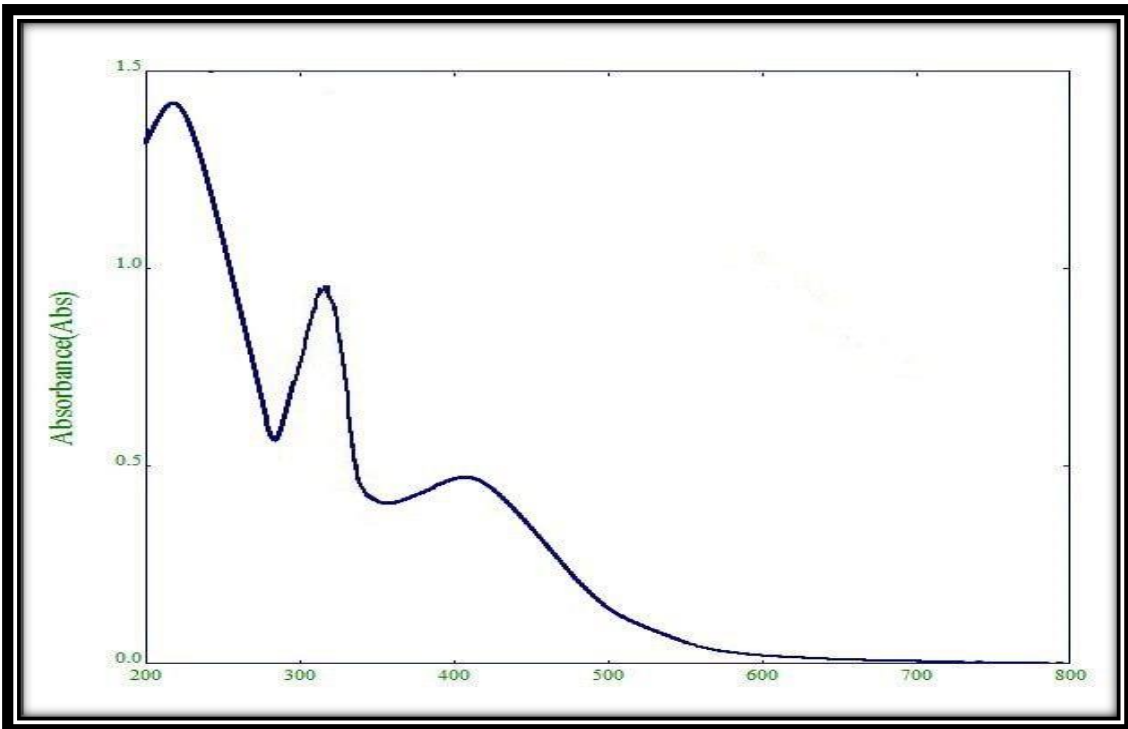
الشكل (3-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعدد الكاديوم (II) للكاشف (DMIPNI).



الشكل (4-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعدد الزنك (II) للكاشف (DMIPNI).



الشكل (5-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الكادميوم (II) للكاشف (IDPBS).



الشكل (6-3) طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الزنبق (II) للكاشف (IDPBS).

### Study the Optimum Condition

### 4.3 – دراسة الظروف الفضلى

الغرض من هذه الدراسة هو معرفة الظروف الفضلى لتحضير المعقدات الصلبة والذائبة ومنها الدالة الحامضية, تأثير تركيز الكاشف والأيون الفلزي , المدة الزمنية اللازمة لإكمال التفاعل وتأثير درجة الحرارة .

### Study the Effect of pH

### 1.4.3 - تأثير الدالة الحامضية

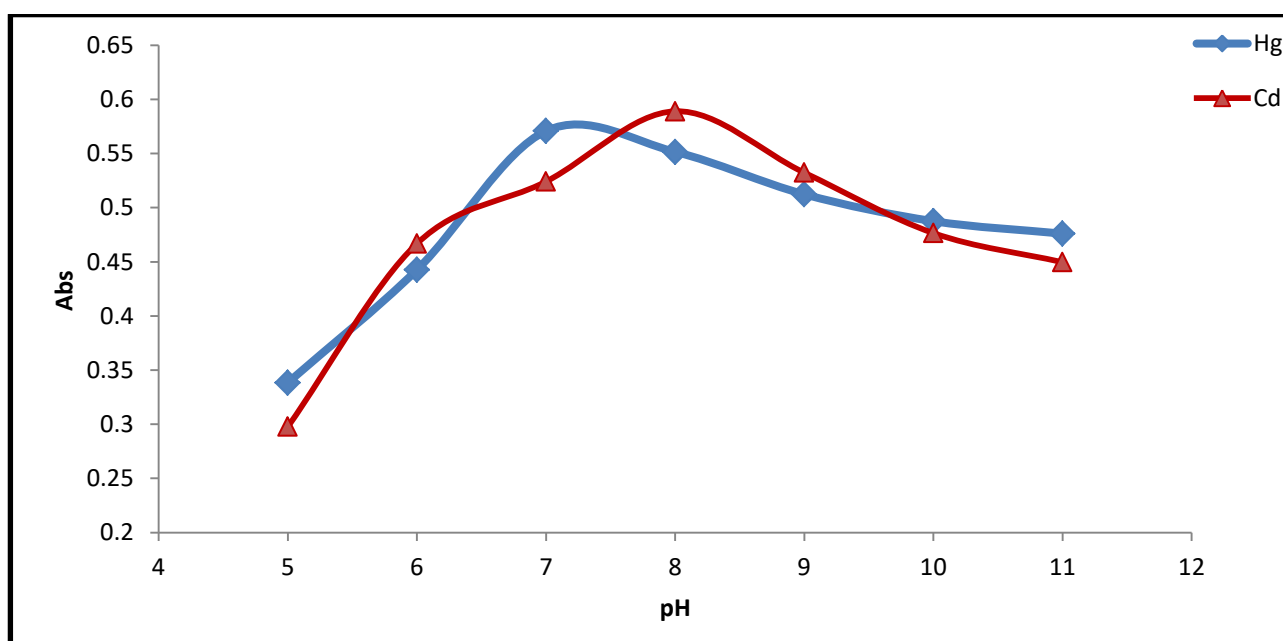
لغرض التعرف على الدالة الحامضية الفضلى تم اختيار مدى واسع من الدوال الحامضية تتراوح ما بين (pH=5-11) بفارق درجة واحدة لكل معقد من خلال قياس الامتصاصية عند الطول الموجي للامتصاص الاكظم وبتركيز ( $1 \times 10^{-5} M$ ) , حيث تكون لمعقد الكادميوم عند الدالة الحامضية الفضلى (pH=8) والزئبق عند الدالة الحامضية الفضلى (pH=7) للكاشف (DMIPNI), ولمعقدات الكاشف (IDPBS) الدالة الحامضية الفضلى لمعقد الكادميوم (pH=10) ولمعقد الزئبق عند (pH=9) و نتائج هذه الدراسة يظهرها الجدولين (2-3) و(3-3) وكذلك الشكلين (7-3) و(8-3) إذ لوحظ أن الشدة اللونية لمحاليل المعقدات تزداد تدريجيا لتصل إلى ذروتها عند الدالة الحامضية الفضلى للوصول إلى أعلى امتصاص , تقل الشدة اللونية للمعقد بازدياد قيم الدالة الحامضية عند هذا الحد ويعود السبب إلى بدأ ترسيب أيون العنصر أو بسبب تكوين أيونات معقدة غير مستقرة<sup>(120)</sup> .

جدول (2-3) تأثير الدالة الحامضية على تكوين المعقدات مع الكاشف (DMIPNI).

Metal ion Complex With (DMIPNI)	pH/Abs							
	$\lambda_{max}$ (nm)	5	6	7	8	9	10	11
Cd(II)	498	0.2977	0.4668	0.5241	<b>0.5890</b>	0.5323	0.4765	0.4496
Hg(II)	517	0.3384	0.4426	<b>0.5708</b>	0.5515	0.5123	0.4875	0.4760

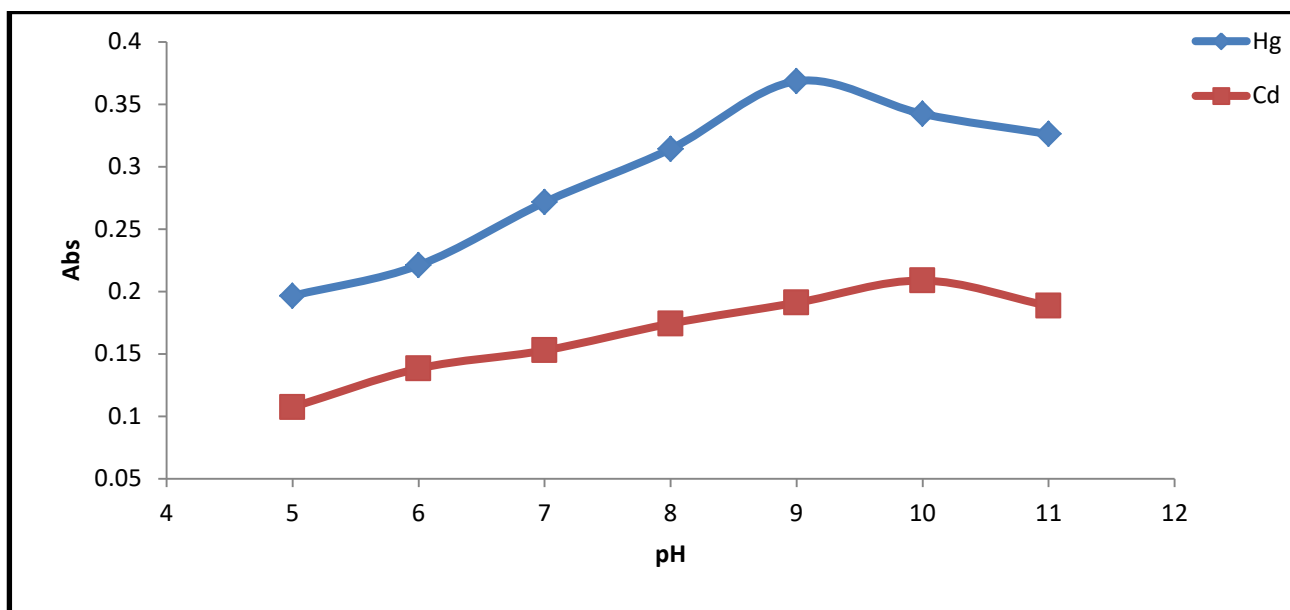
جدول (3-3) تأثير الدالة الحامضية على تكوين المعقدات مع الكاشف (IDPBS).

Metal ion Complex With (IDPBS)	pH/Abs							
	$\lambda_{\max}$ (nm)	5	6	7	8	9	10	11
<b>Cd(II)</b>	441	0.1074	0.1383	0.1528	0.1743	0.1910	<b>0.2088</b>	0.1885
<b>Hg(II)</b>	410	0.1966	0.2210	0.2715	0.3142	<b>0.3685</b>	0.3423	0.3261



شكل (7-3) تأثير الدالة الحامضية على تكوين المعقدات مع الكاشف (DMIPNI).





شكل (8-3) تأثير الدالة الحامضية على تكوين المعقدات مع الكاشف (IDPBS).

## The Effect of Reagent Concentration

## 2.4.3 – تأثير تركيز الكاشف

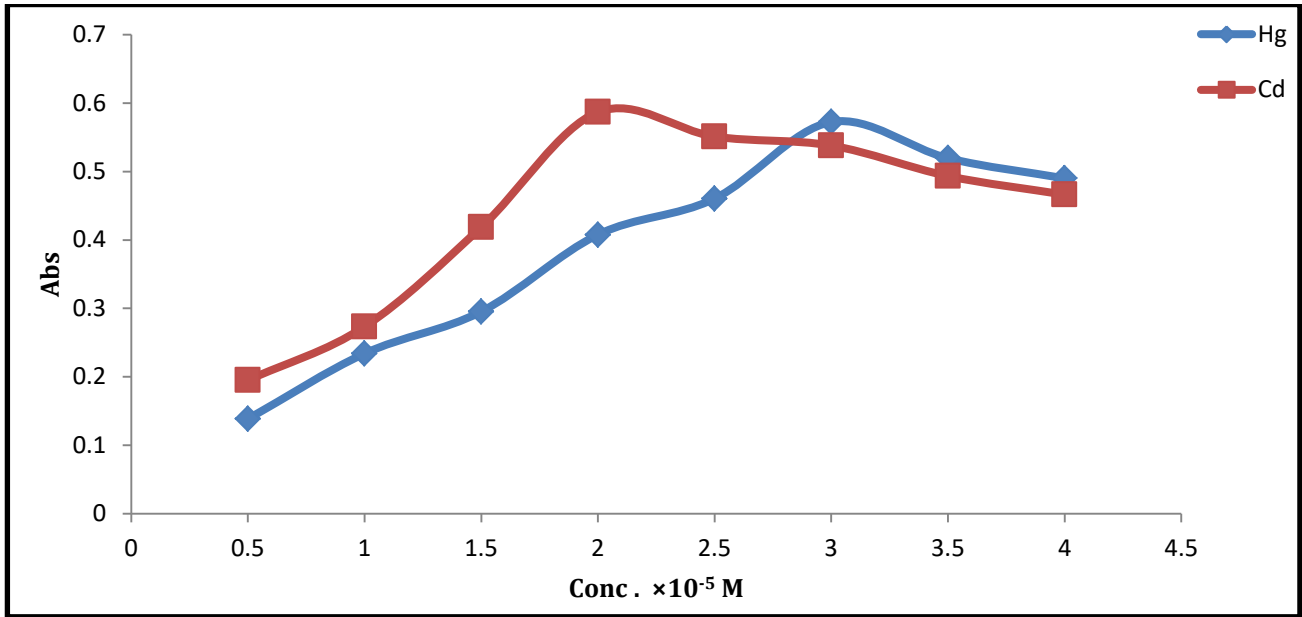
الغرض من هذه الدراسة هو إيجاد التركيز الأفضل للكاشفين المحضرين قيد الدراسة لتكوين المعقدات , إذ نلاحظ أن قيم امتصاصية محاليل المعقدات عند الطول الموجي الأعظم للامتصاص تزداد لتبلغ ذروتها عند التركيز  $(2 \times 10^{-5} M)$  لمعد الكادميوم و  $(3 \times 10^{-5} M)$  لمعد الزئبق مع الكاشف (DMIPNI), وعند التركيز  $(3 \times 10^{-5} M)$  لمعدي الكادميوم والزئبق مع الكاشف (IDPBS) , كما موضح في الجدولين (3-4) و(3-5) والشكلين (3-9) و (3-10) والسبب يعود إلى دفع التفاعل بين الأيون الفلزي والكاشف باتجاه تكوين المعقد وإعطاء أفضل شدة لونية ثم تبدأ قيم الامتصاص بالتناقص عند زيادة تركيز الكاشف وربما يعود السبب في ذلك إلى حصول امتلاء أو اكتفاء المجال التناسقي للأيون مع الكاشف أو عدم ذوبانية الكاشف في المذيب بشكل تام , إن التصرف الخاص بالكاشف في هذه الدراسة يماثل ما وجده باحثون في دراسات طيفية أخرى<sup>(121)</sup>.

جدول (4-3) التركيز الأفضل للكاشف ( DMIPNI ) مع الأيونات الفلزية .

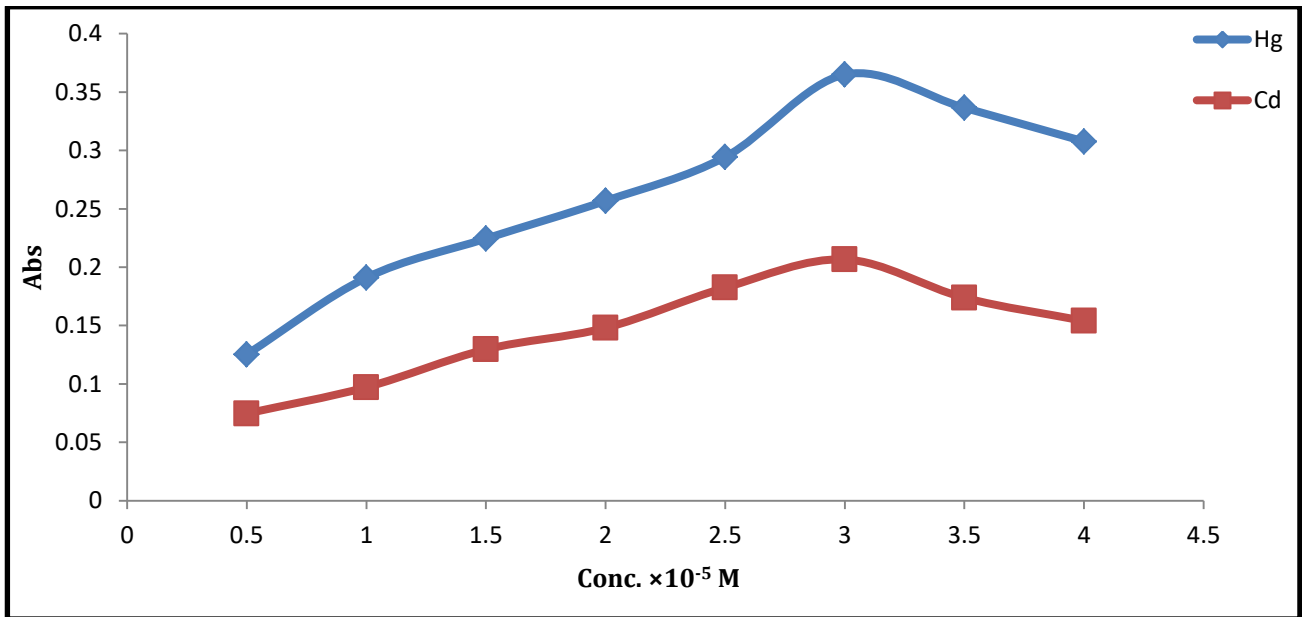
تركيز الكاشف $10^{-5}M$	الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم	
	Cd(II) ( $\lambda_{max}=498nm$ )	Hg(II) ( $\lambda_{max}=517nm$ )
0.5	0.1951	0.1385
1.0	0.2733	0.2341
1.5	0.4186	0.2953
2.0	<b>0.5868</b>	0.4077
2.5	0.5510	0.4604
3.0	0.5379	<b>0.5723</b>
3.5	0.4934	0.5195
4.0	0.4662	0.4900

جدول (5-3) التركيز الأفضل للكاشف ( IDPBS ) مع الأيونات الفلزية .

تركيز الكاشف $10^{-5}M$	الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم	
	Cd(II) ( $\lambda_{max}=441nm$ )	Hg(II) ( $\lambda_{max}=410nm$ )
0.5	0.0747	0.1253
1.0	0.0972	0.1910
1.5	0.1296	0.2245
2.0	0.1480	0.2568
2.5	0.1825	0.2944
3.0	<b>0.2066</b>	<b>0.3650</b>
3.5	0.1738	0.3365
4.0	0.1540	0.3077



الشكل (9-3) التركيز الأفضل للكاشف ( DMIPNI ) مع الأيونات الفلزية .

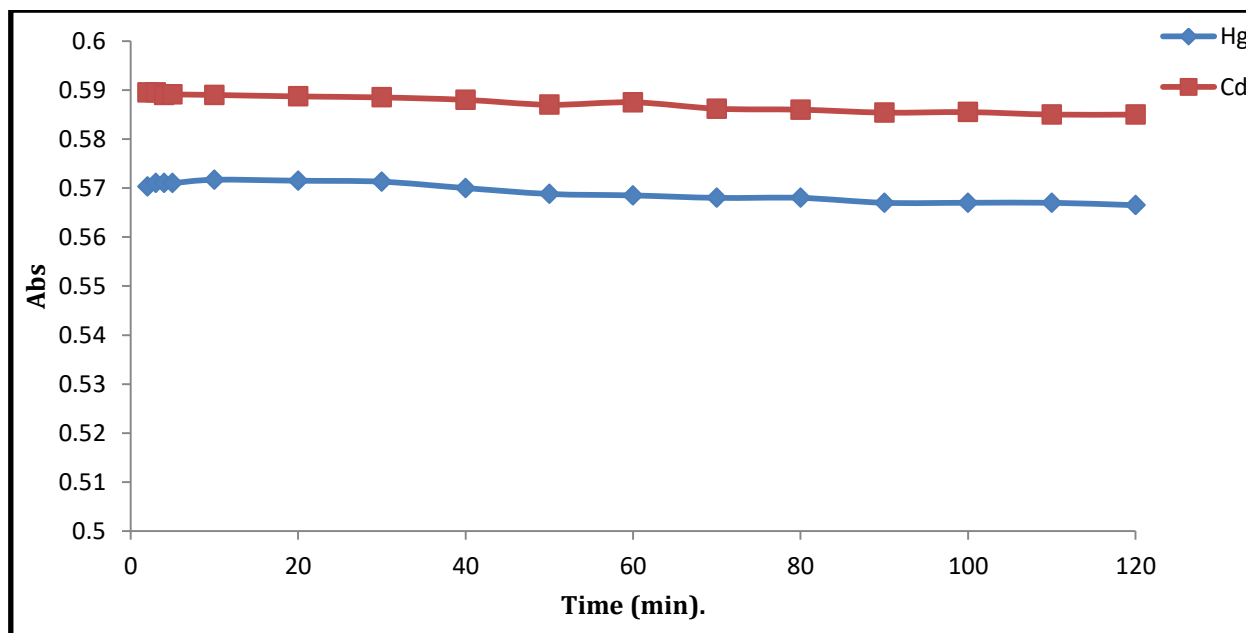


الشكل (10-3) التركيز الأفضل للكاشف ( IDPBS ) مع الأيونات الفلزية .

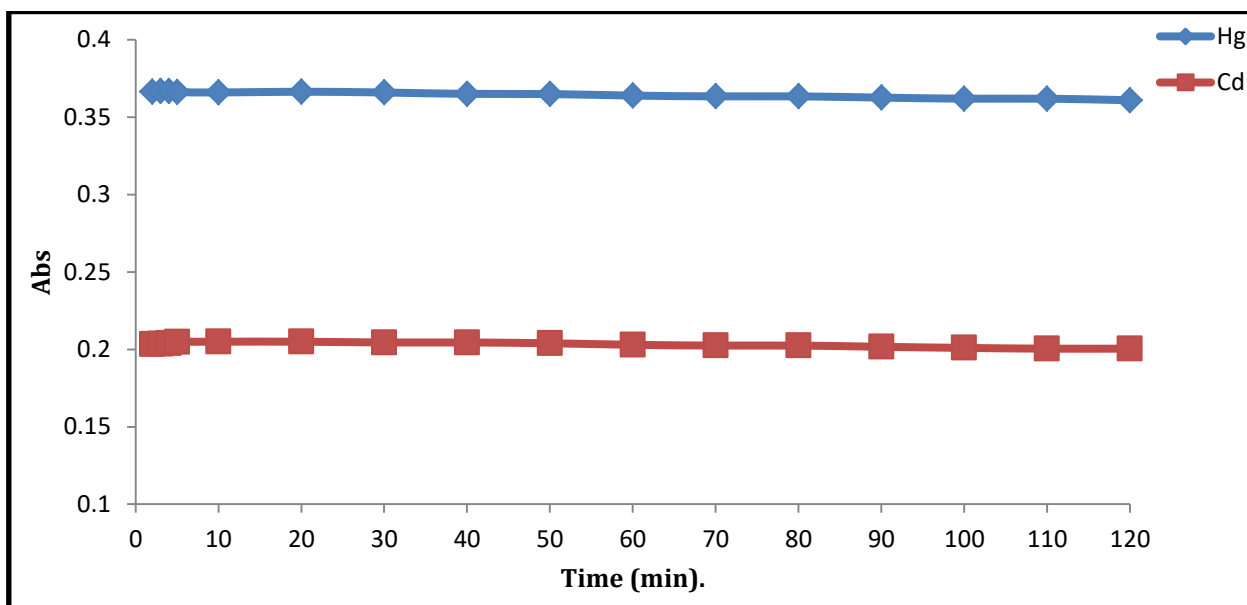
### 3.4.3 – تأثير المدة الزمنية

### The Effect of Time

في هذه الدراسة تمت معرفة تأثير الزمن على استقراريه المعقدات المحضرة للأيونات الفلزية المختارة في هذه الدراسة مع الكاشفين المحضرين (DMIPNI) و (IDPBS) كما موضح في الشكلين (11-3) و (12-3) عن طريق التغير الحاصل في امتصاص هذه المعقدات مع زيادة الفترة الزمنية وعند الطول الموجي للامتصاص الأعظم لمحلول كل معقد, إذ نلاحظ أن تفاعل الكاشفين (DMIPNI) و (IDPBS) مع الايونات الفلزية اكتمل مباشرةً عند اضافة محلول الكاشف إلى محلول الايون الفلزي, إذ نلاحظ من الشكلين بقاء الامتصاصية ثابتة تقريبا عند فترات زمنية حتى تبلغ اقصاها (120min) مما يبرهن ان المعقدات المحضرة قيد الدراسة تكون ذات ثبوتية واستقراريه عالية (123,122).



الشكل (11-3) الزمن اللازم لتكوين المعقدات مع الكاشف (DMIPNI).



الشكل (3-12) يوضح الزمن اللازم لتكوين المعقدات مع الكاشف (IDPBS).

## The Effect of Temperature

### 4.4.3 – تأثير درجة الحرارة

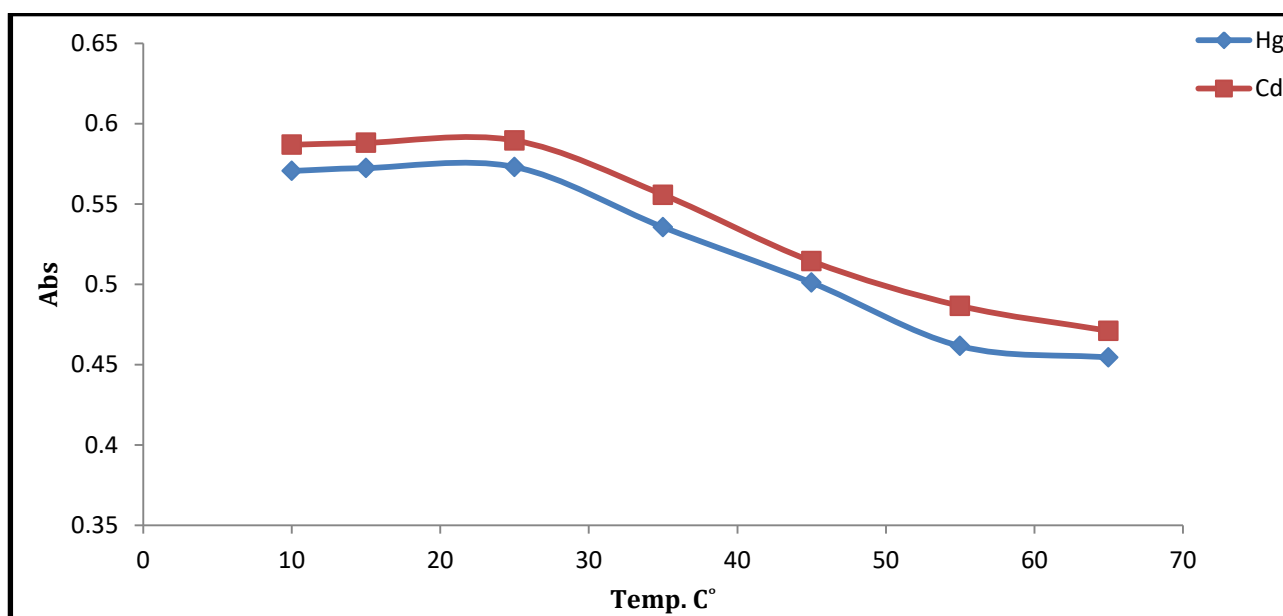
الغرض من هذه الدراسة هو معرفة قابلية المعقدات على الاستقراريه اتجاه الحرارة , إذ يتبين من النتائج العملية أن قيم امتصاص المعقدات تبلغ ذروتها وتعطي افضل شدة لونية عند درجة الحرارة ما بين  $10-25^{\circ}\text{C}$  وهي الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على افضل امتصاص وبعدها تقل امتصاصية المعقدات بازدياد درجة الحرارة ويعود السبب إلى نقصان استقراريه المعقدات او نتيجة تفككها في درجات الحرارة العالية<sup>(124)</sup> وكما موضح في الجدولين (3-6) و(3-7) والشكلين (3-13) و(3-14).

جدول (3-6) : تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الكاشف (DMIPNI).

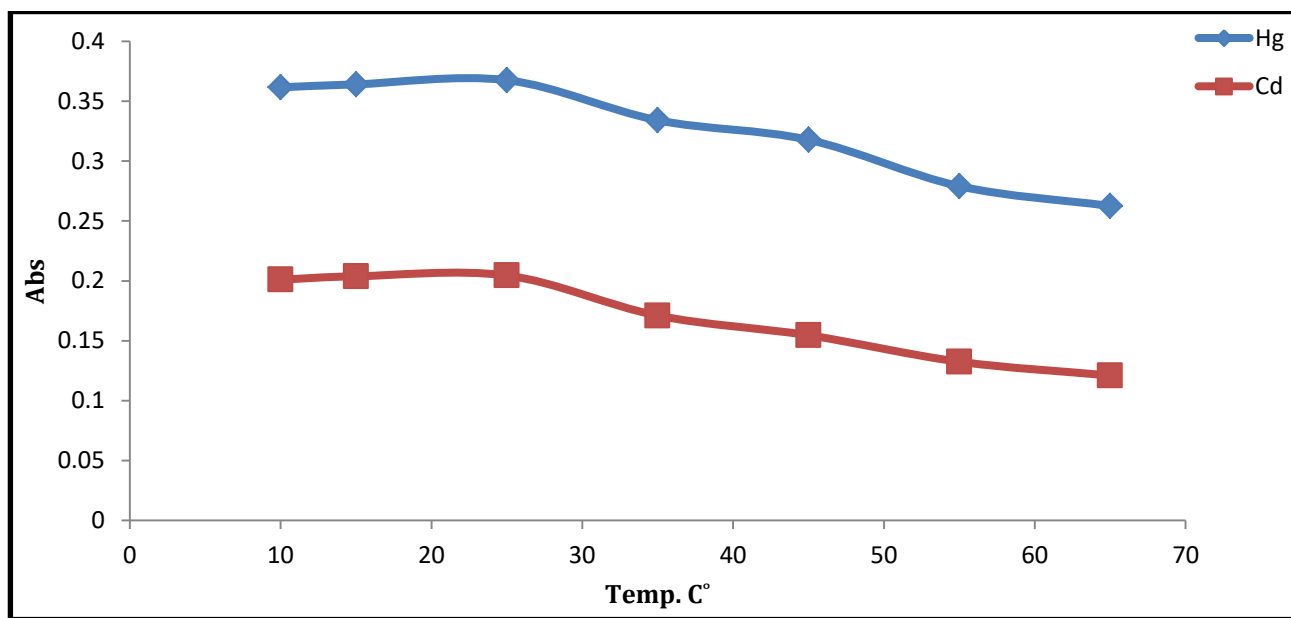
Temperature $^{\circ}\text{C}$	Cd(II) ( $\lambda_{\text{max}}=498\text{nm}$ )	Hg(II) ( $\lambda_{\text{max}}= 517\text{nm}$ )
10	0.5868	0.5705
15	0.5880	0.5723
25	0.5895	0.5730
35	0.5557	0.5355
45	0.5143	0.5010
55	0.4865	0.4615
65	0.4710	0.4544

جدول (7-3) : تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الكاشف (IDPBS).

Temperature C°	Cd(II) ( $\lambda_{\max}=441\text{nm}$ )	Hg(II) ( $\lambda_{\max}= 410\text{nm}$ )
10	0.2010	0.3615
15	0.2038	0.3640
25	0.2045	0.3675
35	0.1710	0.3340
45	0.1546	0.3177
55	0.1325	0.2790
65	0.1210	0.2625



الشكل (13-3) تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الكاشف (DMIPNI).



الشكل (14-3) تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات مع الكاشف (IDPBS) .

### 5.4.3 – تأثير ترتيب الاضافة

#### The Effect of Addition Order

لبيان تأثير ترتيب الاضافة لمكونات التفاعل في امتصاصية المعقدات المحضرة قيد الدراسة اعتمدت أربعة طرائق للإضافة, كما موضح في الجدولين (8-3) و(9-3) اظهر تأثيراً طيفياً في قيمة الامتصاصية للمعقدات المحضرة قيد الدراسة فقد اعطى التعاقب الثاني والثالث والرابع من المزج امتصاصاً اوطأ , ويعود السبب في ذلك الى تنافس الأيونات السالبة للحامض والقاعدة في الارتباط مع الفلز مما يؤدي إلى انخفاض قيم الامتصاص وهذا ما تشير إليه دراسات أخرى<sup>(126,125)</sup> وعليه فإن تعاقب الاضافة الممثل في التعاقب الأول هو الذي يوصى به في تقدير الأيونات الفلزية .

جدول (8-3) تأثير ترتيب الأضافة في امتصاصية المعقدات مع الكاشف (DMIPNI).

Sequence of number	Sequence of addition	Abs. of Cd(II) complex	Abs. of Hg(II) complex
1	M+R+pH	0.5895	0.5725
2	R+M+pH	0.5810	0.5670
3	M+pH+R	0.5722	0.5602
4	R+pH+M	0.5470	0.5515

جدول (9-3) تأثير ترتيب الاضافة في امتصاصية المعقدات مع الكاشف (IDPBS) .

Sequence of number	Sequence of addition	Abs. of Cd(II) complex	Abs. of Hg(II) complex
1	M+R+pH	0.2060	0.3675
2	R+M+pH	0.2005	0.3590
3	M+pH+R	0.1977	0.3505
4	R+pH+M	0.1914	0.3433

M : الأيون الفلزي (II) , R : كاشف , pH : الدالة الحامضية

### Study of Calibration Curve

### 6.4.3 – دراسة منحنى المعايرة

من الظروف الفضلى التي توصلت إليها الدراسة تم اعتماد منحنى المعايرة لتحديد مدى التراكيز التي تطوع قانون بير – لا مبرت لمحاليل الأيونات الفلزية (II) مع الكاشفين المحضرين قيد الدراسة وعند مدى واسع من التراكيز تراوحت بين (  $1 \times 10^{-4}$  M -  $1 \times 10^{-7}$  ) , بالنسبة لأيوني الكادميوم (II) والزنك (II) لكلا الكاشفين , لقد استبعدت تراكيز عديدة منها بسبب الانحراف عن قانون بير - لا مبرت وظهور قمم امتصاص خارج حدود القياس ولهذا فأن التراكيز التي تطوع قانون بير – لا مبرت ضمن المدى (  $0.5 \times 10^{-6}$  -  $1.0 \times 10^{-5}$  M ) أي ما يعادل (0.056-1.120)  $\mu\text{g/mL}$  بالنسبة لأيون الكادميوم (II) و (  $0.5 \times 10^{-6}$  -  $1.0 \times 10^{-5}$  M ) أي ما يعادل (0.10- 2.00)  $\mu\text{g/mL}$  بالنسبة لأيون الزنك (II) مع الكاشف الأول (DMIPNI) والكاشف الثاني (IDPBS).

وتبين الأشكال (3-15), (3-16), (3-17) و(3-18) منحنيات المعايرة ومنها تم حساب معامل الامتصاص المولاري ومعامل الارتباط كما تم حساب دالة ساندل من خلال العلاقة التالية (127) .

$$S = \frac{At.wt}{\epsilon} \dots \dots \dots (3-1)$$

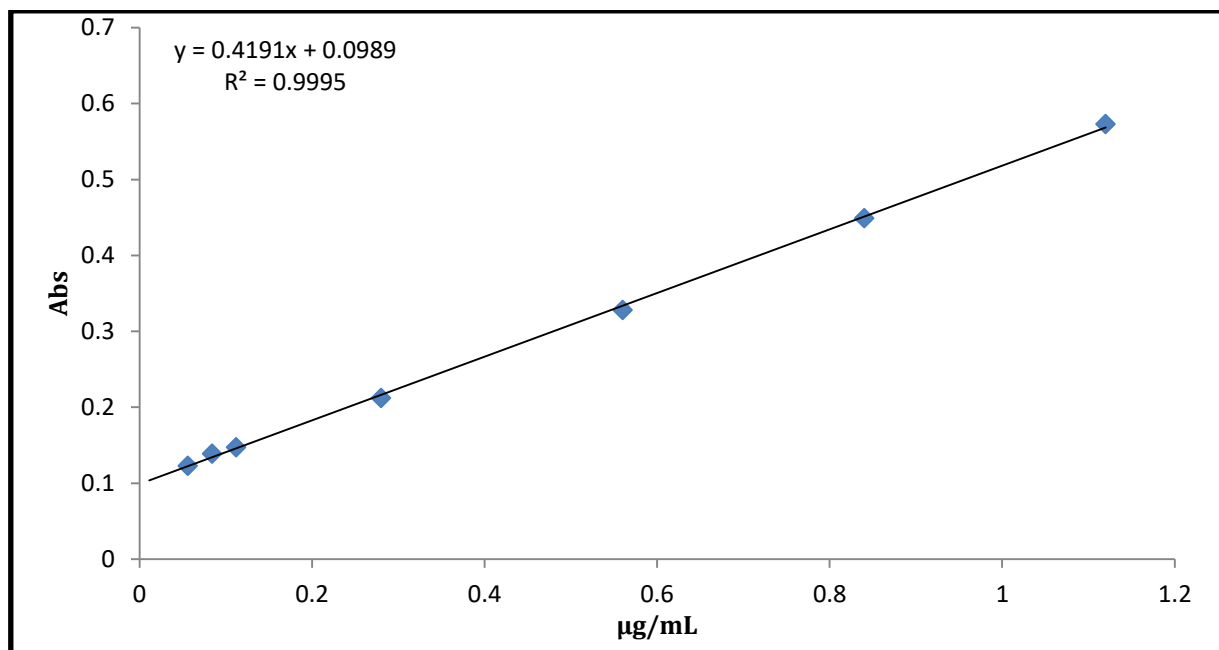
S تمثل دالة ساندل



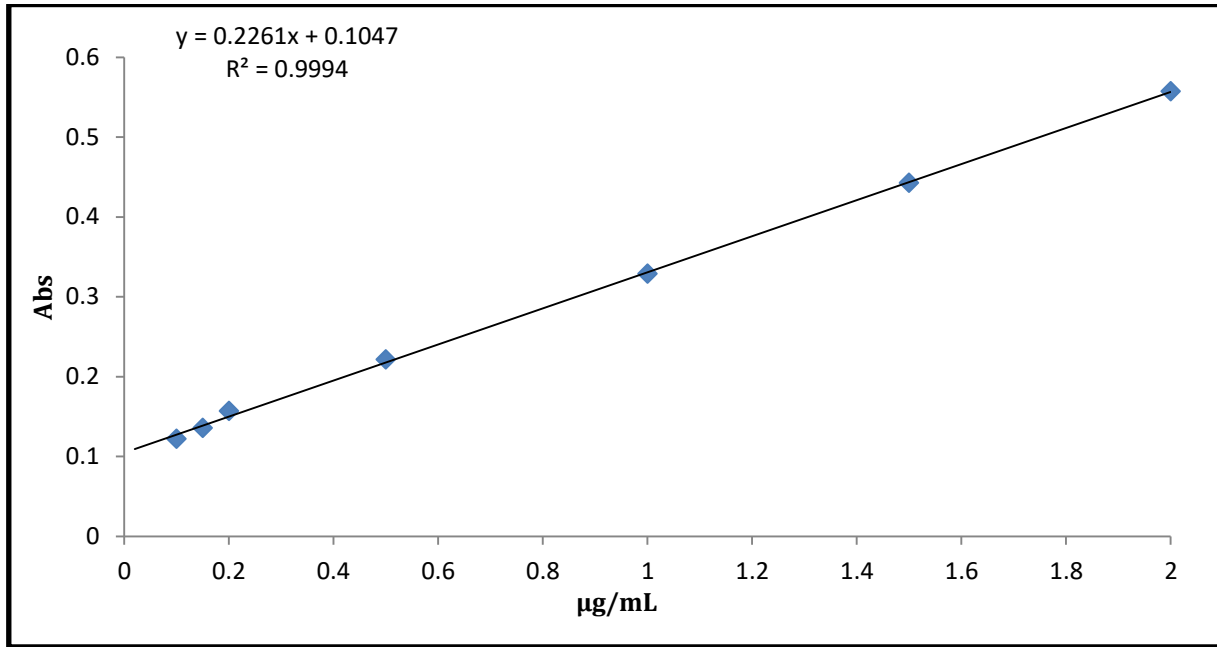
$$L.O.D = \frac{3 \times S.D.}{SLOPe} \dots\dots\dots (3-2)$$

$$L.O.Q = \frac{10 \times S.D.}{SLOPe} \dots\dots\dots (3-3)$$

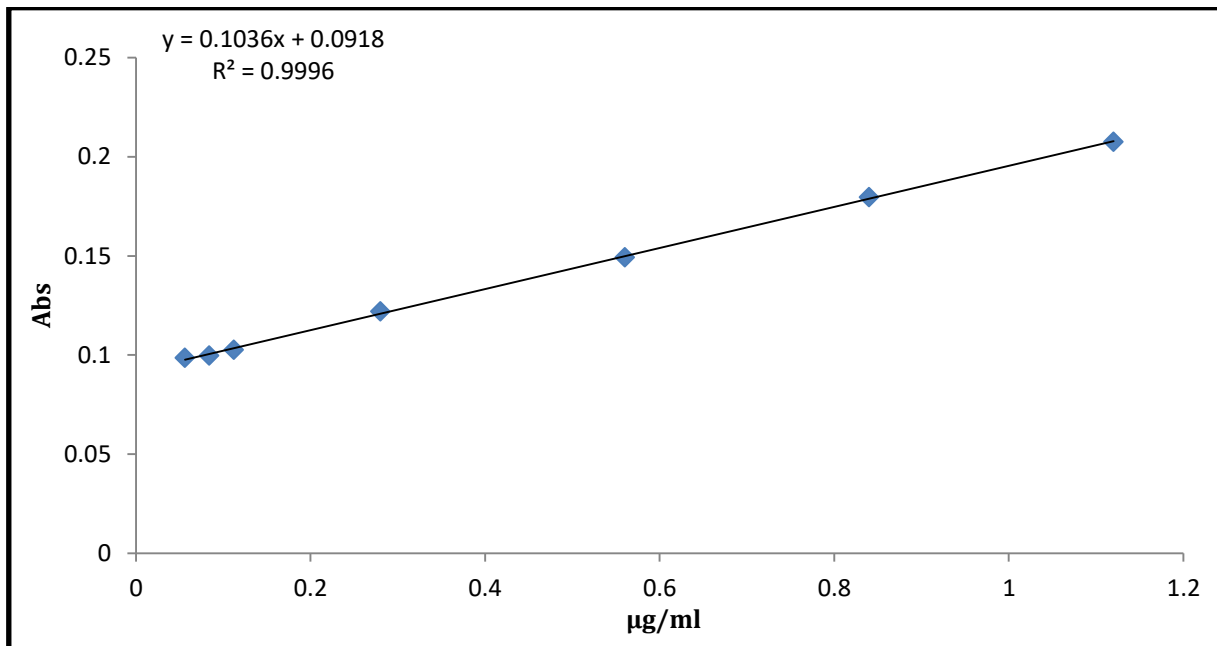
ويبين الجدولين (10-3) و(11-3) النتائج التي تم الحصول عليها ومنها نستنتج أن أيونات الفلزات مع الكاشف تمتص بشدة في المنطقة المرئية وهذا يعزز من إمكانية تقدير التراكيز الواطئة لكل أيون فلزي قيد الدراسة بهذه الطريقة أما الانحراف السالب عند التراكيز العالية فقد يعود إلى أسباب عديدة منها ما يتعلق بتكتل جزيئات المعقد مع بعضها أو إلى أسباب أخرى (128) .



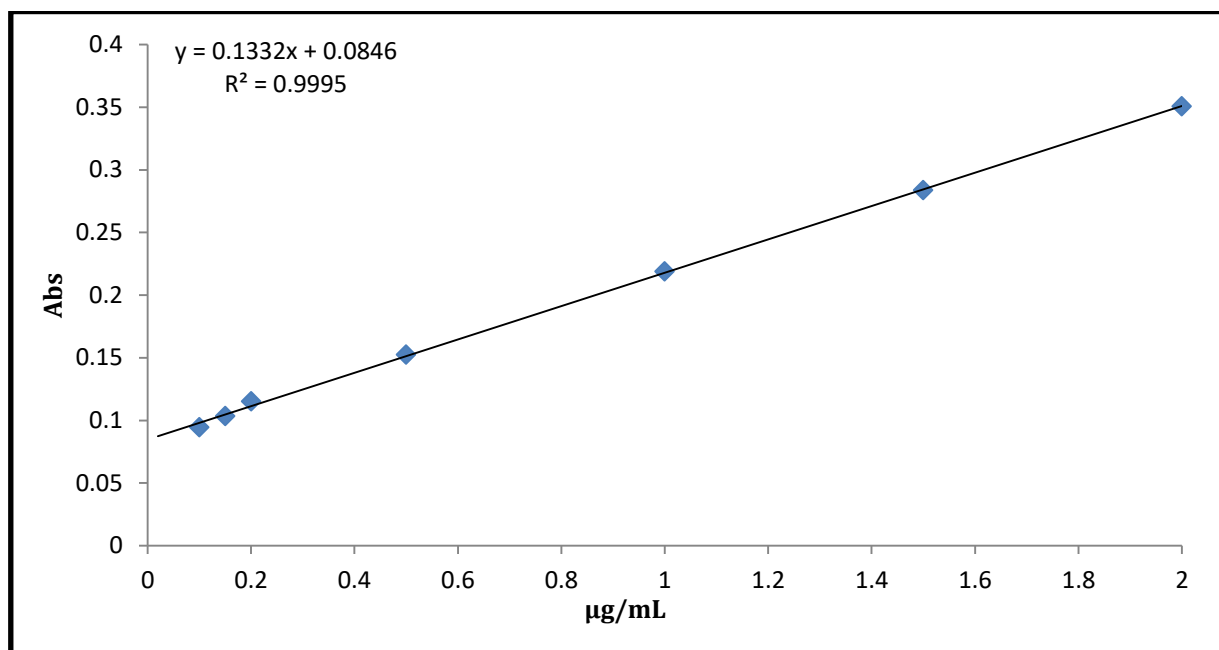
الشكل (15-3) منحنى المعايرة لمعقد الكاديوم (II) مع الكاشف (DMIPNI).



الشكل (16-3) منحنى المعايرة لمعقد الزنبق (II) مع الكاشف (DMIPNI).



الشكل (17-3) منحنى المعايرة لمعقد الكادميوم (II) مع الكاشف (IDPBS).



الشكل (18-3) منحنى المعايرة لمعدن الزئبق (II) مع الكاشف (IDPBS).

جدول (10-3) قيم معامل الامتصاص المولاري ودالة ساندل ومطاوعة قانون بير – لامبرت ومعامل الارتباط وحد الكشف وحد التقدير للمعادن مع الكاشف (DMIPNI).

معدن الايون الفلزي	Cd(II)	Hg(II)
مطاوعته لقانون بير-لامبرت µg/mL	0.056 – 1.120	0.10– 2.00
معامل الامتصاص المولاري L / mol.cm	$2.46 \times 10^5$	$2.44 \times 10^5$
دالة ساندل µg /cm <sup>2</sup>	$4.5695 \times 10^{-4}$	$8.2209 \times 10^{-4}$
معادلة الخط المستقيم	Y=0.4191x +0.0989	Y=0.2261x +0.1047
الميل	0.4191	0.2261
معامل الارتباط	0.9995	0.9994
حد الكشف L.O.D µg/mL	0.0071	0.0119
حد التقدير L.O.Q µg/mL	0.0238	0.0398

جدول (11-3) قيم معامل الامتصاص المولاري ودالة ساندل ومطاوعة قانون بير – لامبرت ومعامل الارتباط وحد الكشف وحد التقدير للمعدّات مع الكاشف (IDPBS).

معقد الايون الفلزي	Cd(II)	Hg(II)
مطاوعته لقانون بير-لامبرت µg/mL	0.056 – 1.120	0.10 – 2.00
معامل الامتصاص المولاري L / mol.cm	$1.960 \times 10^5$	$1.886 \times 10^5$
دالة ساندل µg /cm <sup>2</sup>	$5.7352 \times 10^{-4}$	$10.6357 \times 10^{-4}$
معادلة الخط المستقيم	Y=0.1036x +0.0918	Y=0.1332x +0.0846
الميل	0.1036	0.1332
معامل الارتباط	0.9996	0.9995
حد الكشف L.O.D µg/mL	0.0144	0.0180
حد التقدير L.O.Q µg/mL	0.0482	0.0600

### 7.4.3 – دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة

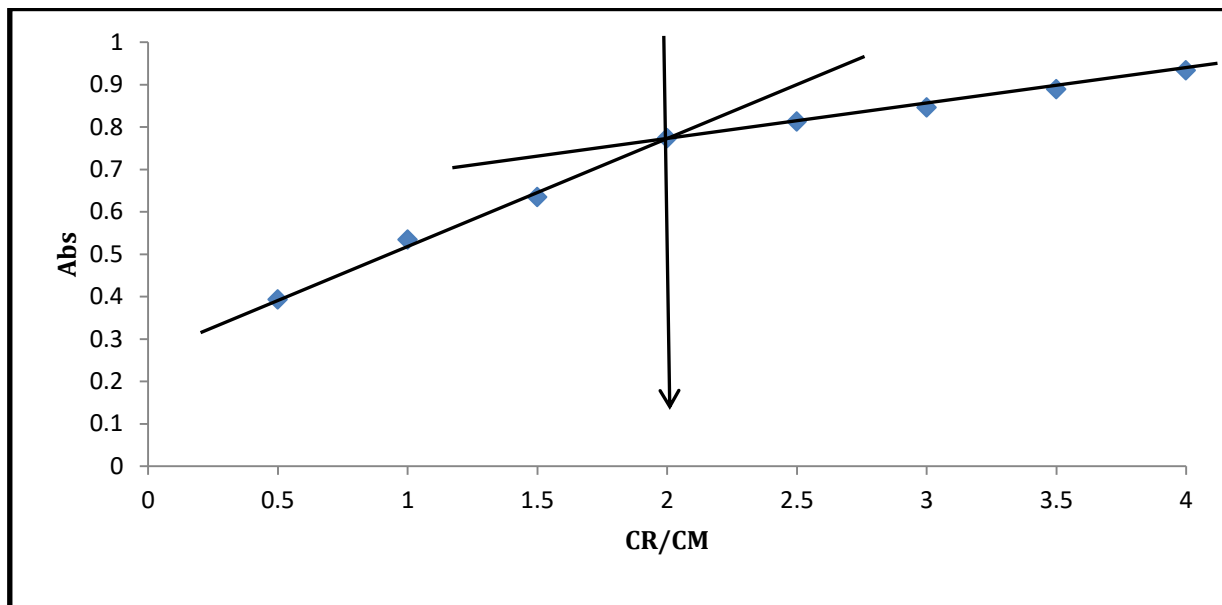
#### Studying the Stoichiometry of Complex Compositions

عينت نسبة ( فلز : كاشف ) للمعدّات قيد الدراسة باستخدام طريقة النسب المولية ( Mole ratio method ) وطريقة التغيرات المستمرة ( Continuous variation method ) وقد بينت النتائج أن جميع المعقدات كانت بنسبة مولية فلز : كاشف (2:1) .

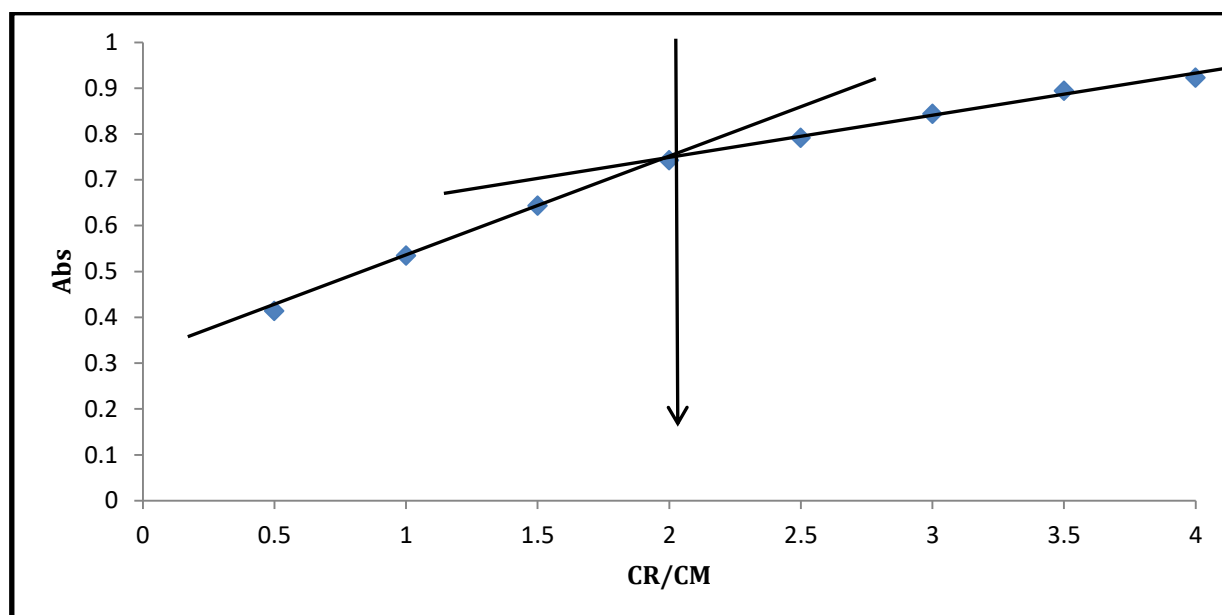
#### Mole Ratio Method

#### 1.7.4.3- طريقة النسب المولية

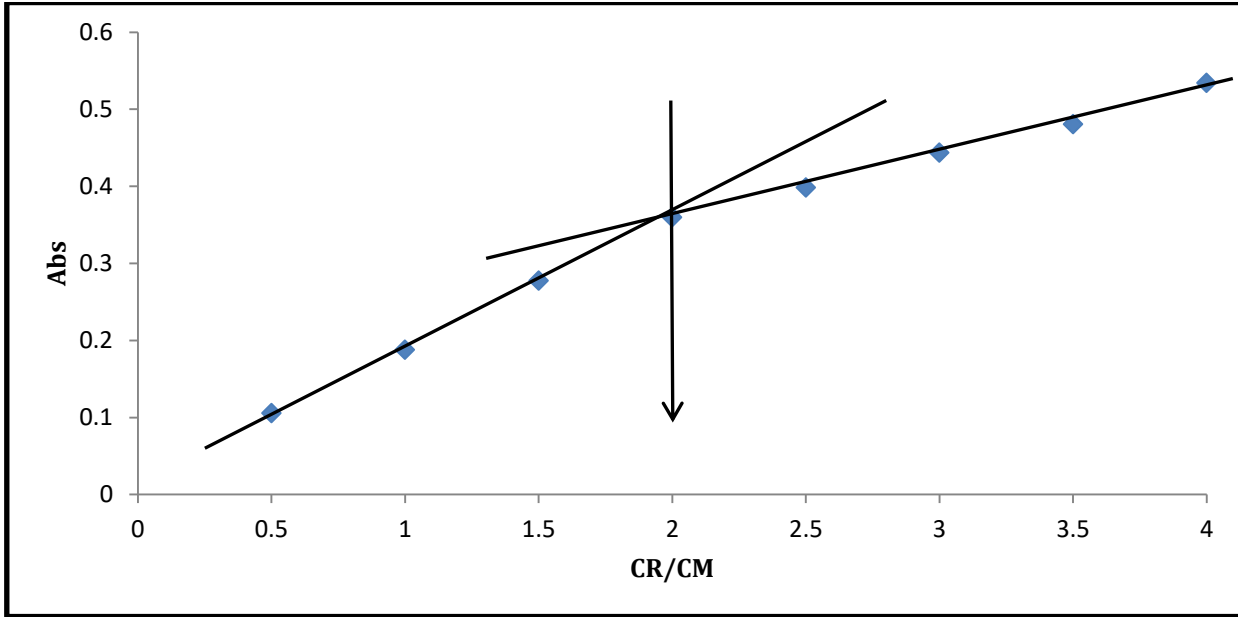
تعد من الطرائق الأكثر شيوعا وبساطة في تحديد الصيغ المحتملة اضافة إلى اعطائها نتائج جيدة , ويتضح أن النسب المولية لجميع المعقدات المحضرة قيد الدراسة مع الكاشفين (DMIPNI) و(IDPBS) هي (2:1) ( فلز : كاشف ) , كما موضح في الأشكال (19-3), (20-3), (21-3) و (22-3) أخذ فيها حجم ثابت من محاليل الأيونات الفلزية مع حجوم مختلفة من محلول الكاشف .



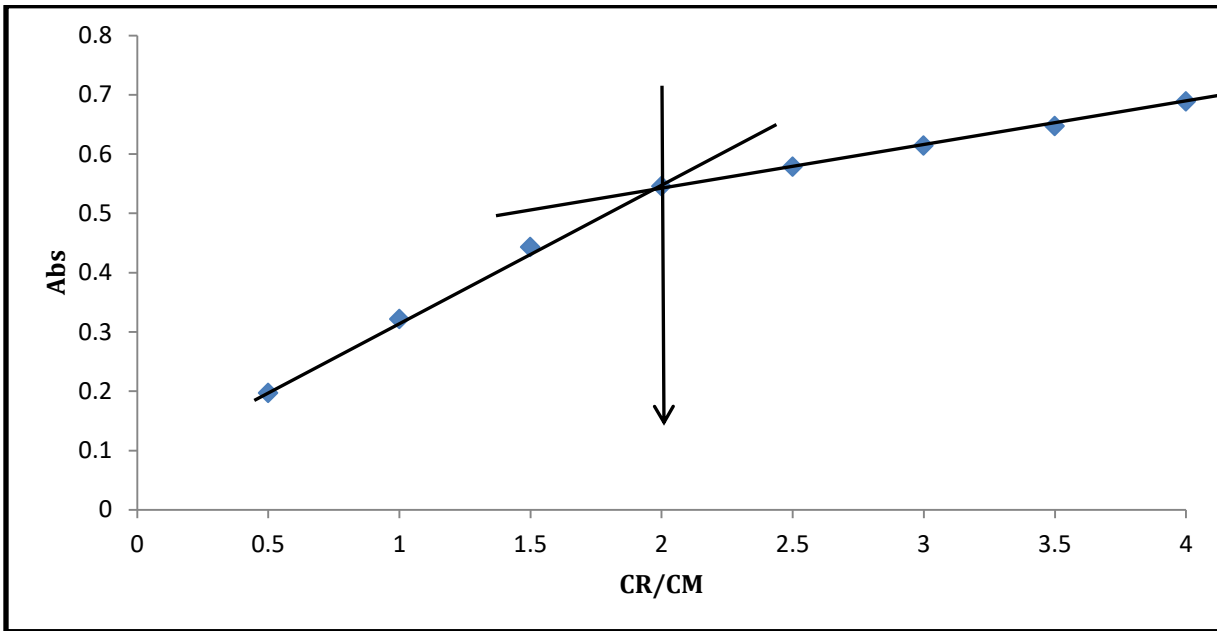
الشكل (19-3) النسب المولية لمعقد الكاديوم (II) مع الكاشف (DMIPNI).



الشكل (20-3) النسب المولية لمعقد الزنك (II) مع الكاشف (DMIPNI).



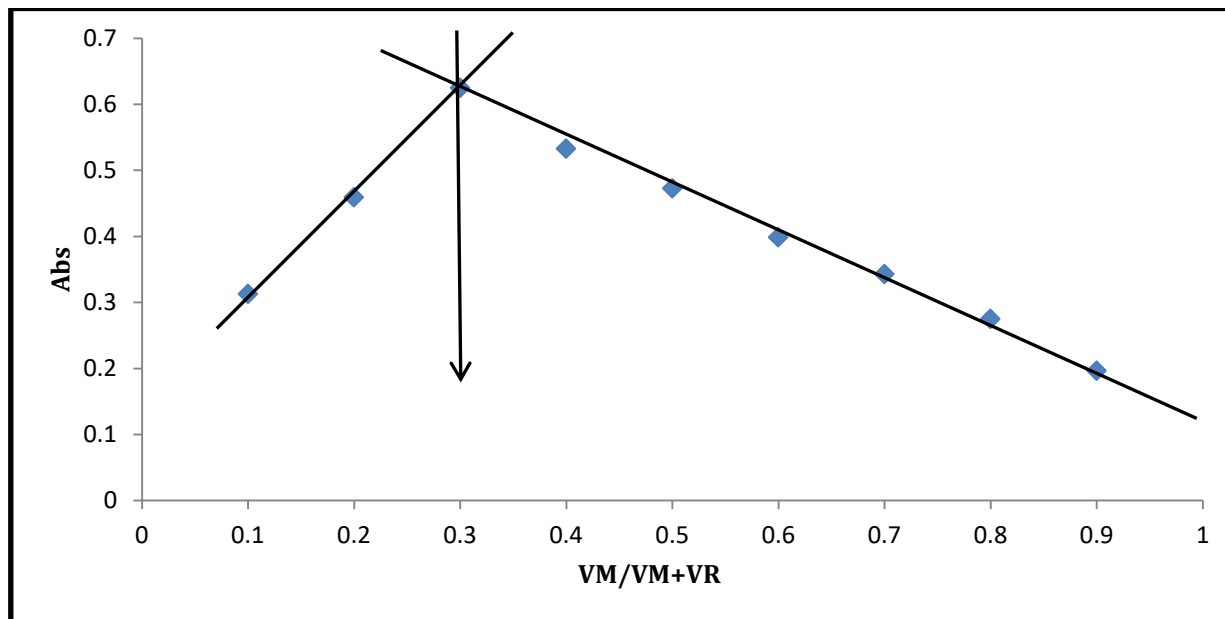
الشكل (20-3) النسب المولية لمعقد الكاديوم (II) مع الكاشف (IDPBS).



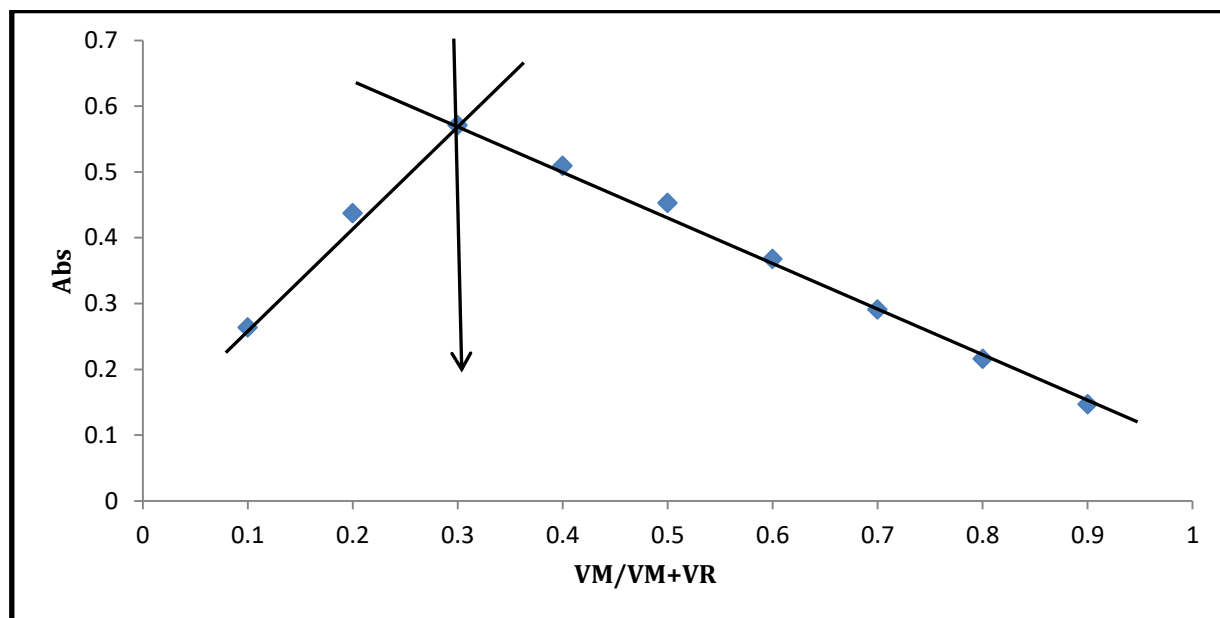
الشكل (22-3) النسب المولية لمعقد الزنك (II) مع الكاشف (IDPBS).

### 2.7.4.3- طريقة التغيرات المستمرة (جوب) Continuous Variation Method

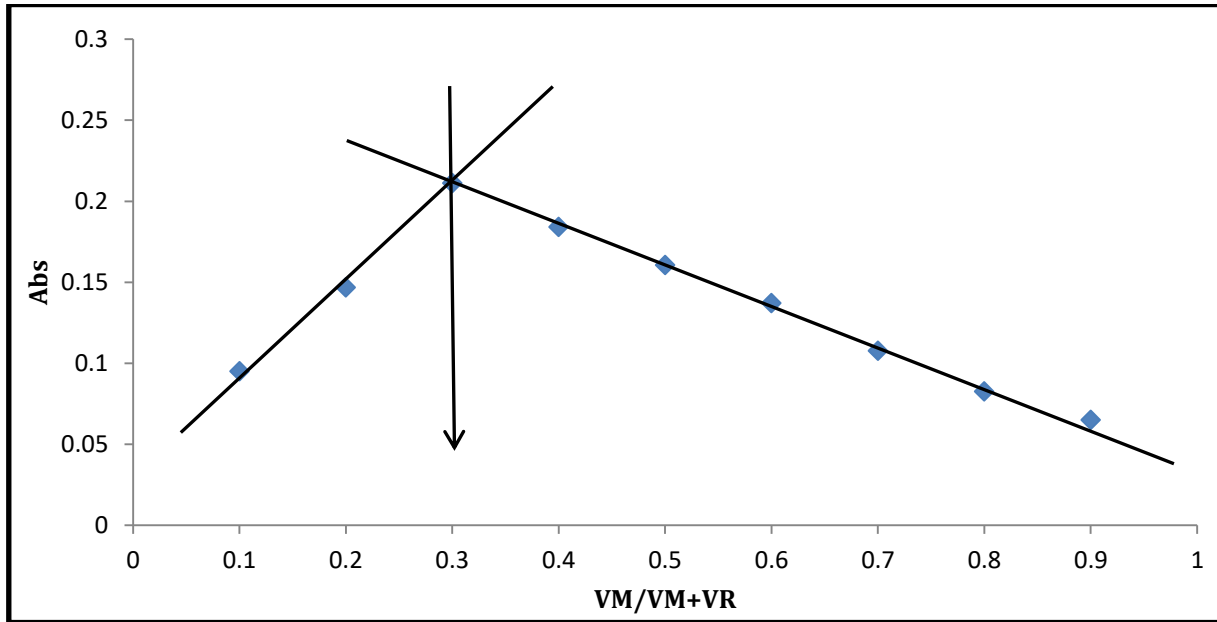
تم في هذه الطريقة مزج حجوم مختلفة من محاليل الأيونات الفلزية الكاديوم (II) والزنابق (II) مع حجوم مختلفة من محلول الكاشف وتبين من النتائج ان نسبة ( فلز : كاشف ) هي (2:1) لجميع المعقدات المحضرة مع الكاشفين (DMIPNI) و (IDPBS) كما موضح في الأشكال (23-3), (24-3), (25-3) و (26-3).



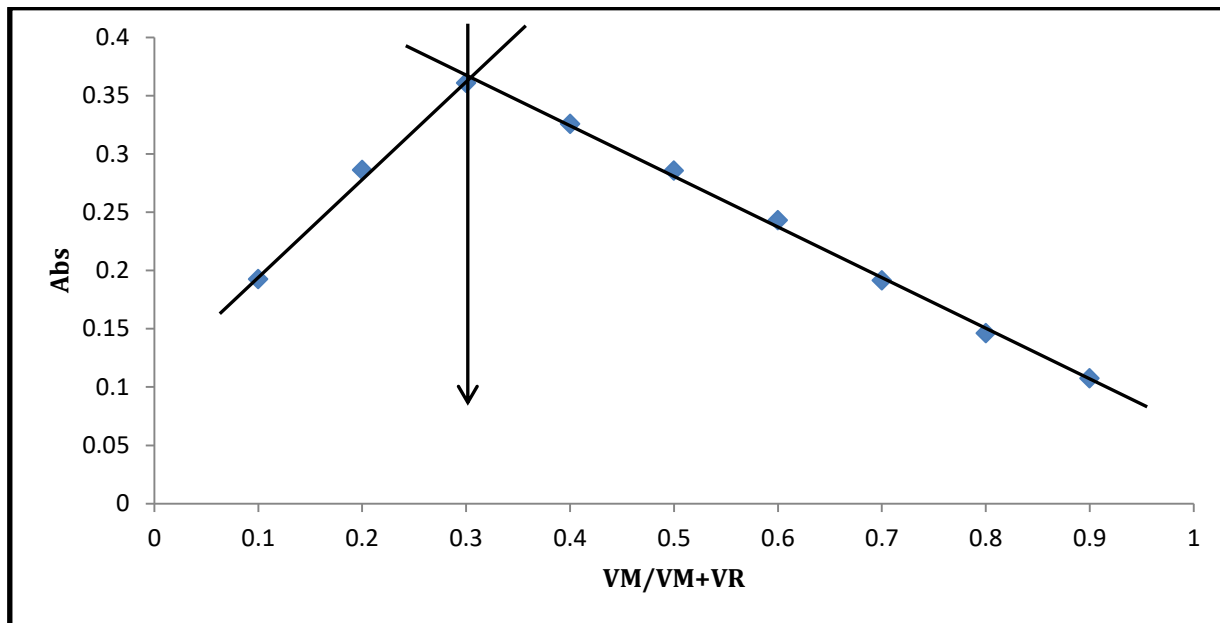
الشكل (23-3) التغيرات المستمرة لمعقد الكاديوم (II) مع الكاشف (DMIPNI).



الشكل (24-3) التغيرات المستمرة لمعقد الزنابق (II) مع الكاشف (DMIPNI).



الشكل (25-3) التغيرات المستمرة لمعقد الكاديوم (II) مع الكاشف (IDPBS).



الشكل (26-3) التغيرات المستمرة لمعقد الزنق (II) مع الكاشف (IDPBS).



### 8.4.3 – حساب ثابت الاستقرار للمعقدات

#### Calculation of the Stabilization constant for Complexes

تم دراسة استقرار المعقدات المحضرة مع الكاشفين وذلك عن طريق حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقدات الأيونات الفلزية بالاعتماد على قيم الامتصاص التي تم الحصول عليها , إذ يمكن اللجوء الى الطرائق الطيفية في حساب ثوابت الاستقرار للمعقدات المحضرة في محاليلها لاسيما إذا كانت المعقدات المعنية ملونة<sup>(129)</sup> وقد حسبت الثوابت المشار إليها بالاستعانة بالمعادلات المذكورة انفا في الفقرة 8.5.2 في الفصل الثاني والنتائج موضحة في الجدولين (12-3) و(13-3)

جدول (12-3) قيم درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة مع الكاشف (DMIPNI).

Metal ion complex	As Value	Am Value	$\alpha$	$K_{st}$ $L \cdot mol^{-1}$	$K_{in_{st}}$ $mol \cdot L^{-1}$	Log $K_{st}$
Cd(II)	0.7735	0.9335	0.1713	$4.1216 \times 10^9$	$2.4262 \times 10^{-10}$	9.6150
Hg(II)	0.7430	0.9225	0.1945	$2.7368 \times 10^9$	$3.6538 \times 10^{-10}$	9.4372

جدول (13-3) قيم درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة مع الكاشف (IDPBS).

Metal ion complex	As Value	Am Value	$\alpha$	$K_{st}$ $L \cdot mol^{-1}$	$K_{in_{st}}$ $mol \cdot L^{-1}$	Log $K_{st}$
Cd(II)	0.3595	0.5340	0.3267	$4.8272 \times 10^8$	$2.0715 \times 10^{-9}$	8.6837
Hg(II)	0.5454	0.6885	0.2078	$2.2071 \times 10^9$	$4.5306 \times 10^{-10}$	9.3438

يتضح من النتائج اعلاه ان المعقدات ذات استقراره عالية جدا مما يعزز امكانية استخدام الكاشف في التقدير الطيفي لهذه العناصر<sup>(130,131)</sup>.

### 9.4.3 – تعيين الدوال الترموديناميكية للمعقدات

#### Determination of Thermodynamic Function of complexes

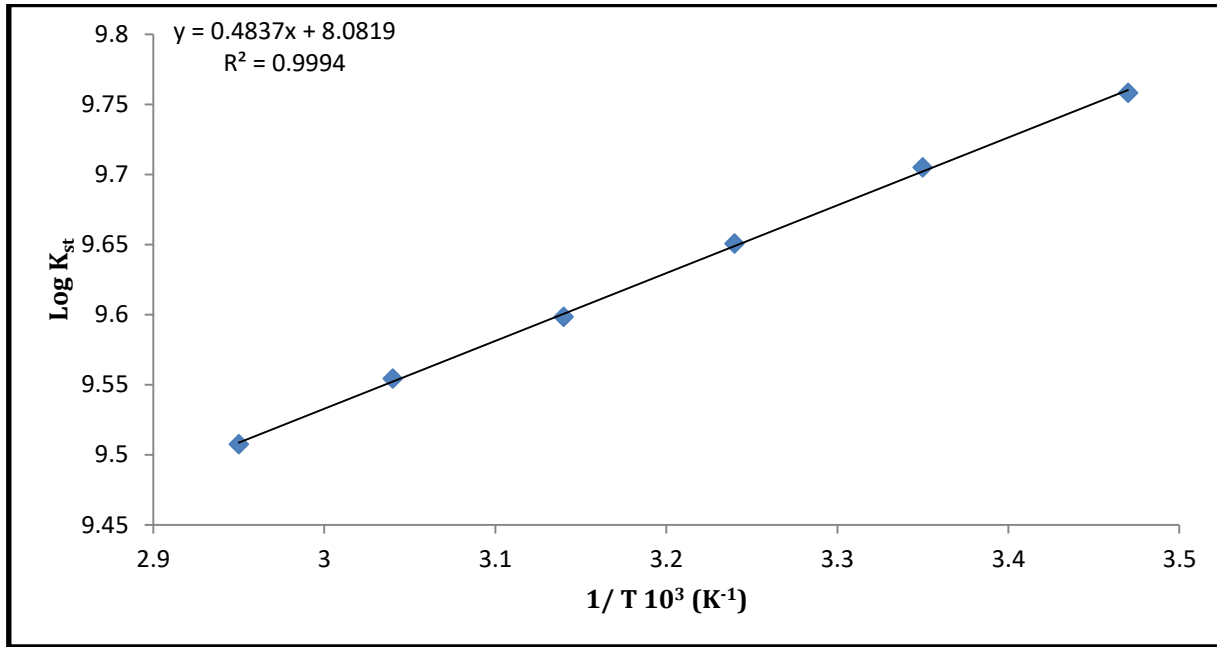
الغرض من هذه الدراسة معرفة تأثير درجة الحرارة على الدوال الترموديناميكية للمعقدات المتكونة قيد الدراسة عن طريق المعادلات المذكورة في الفصل الثاني الفقرة 9.5.2 تم حساب ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ) وكما موضح في الجدولين (14-3) و (15-3) وكذلك الأشكال (27-3), (28-3), (29-3) و (30-3).

جدول (14-3) قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرار لمعقدات الكاشف (DMIPNI) وعند درجات حرارة مختلفة .

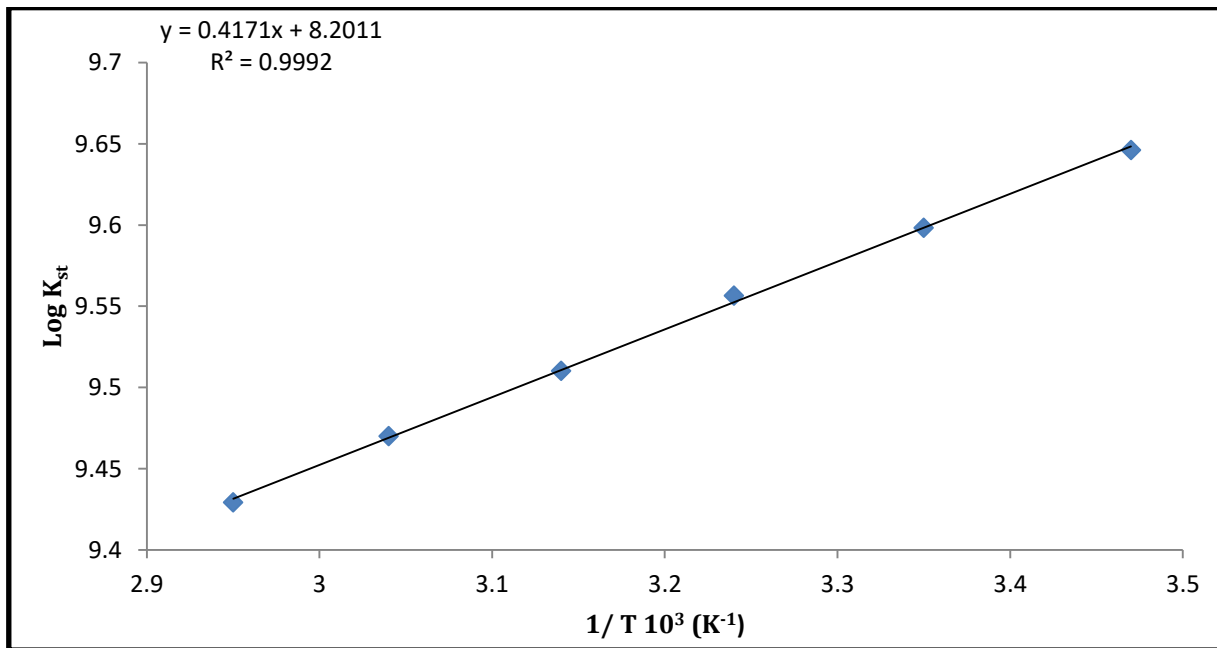
Metal ion complex	T(K)	1 /T(K <sup>-1</sup> )	Log K <sub>st</sub>	-ΔG KJ.mol <sup>-1</sup>	-ΔH KJ.mol <sup>-1</sup>	ΔS KJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
[Cd(C <sub>29</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	288	3.47	9.7579	53.7992	0.0092	0.1868
	298	3.35	9.7049	55.3651		0.2858
	308	3.24	9.6506	56.9028		0.1847
	318	3.14	9.5983	58.4318		0.1837
	328	3.04	9.5542	59.9921		0.1829
	338	2.95	9.5074	61.5183		0.1820
[Hg(C <sub>29</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	288	3.47	9.6462	53.1835	0.0079	0.1846
	298	3.35	9.5983	54.7569		0.1837
	308	3.24	9.5565	56.3477		0.1829
	318	3.14	9.5101	57.8950		0.1820
	328	3.04	9.4700	59.4635		0.1813
	338	2.95	9.4293	61.0131		0.1805

جدول (15-3) قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرار لمعقدات الكاشف (IDPBS) وعند درجات حرارة مختلفة .

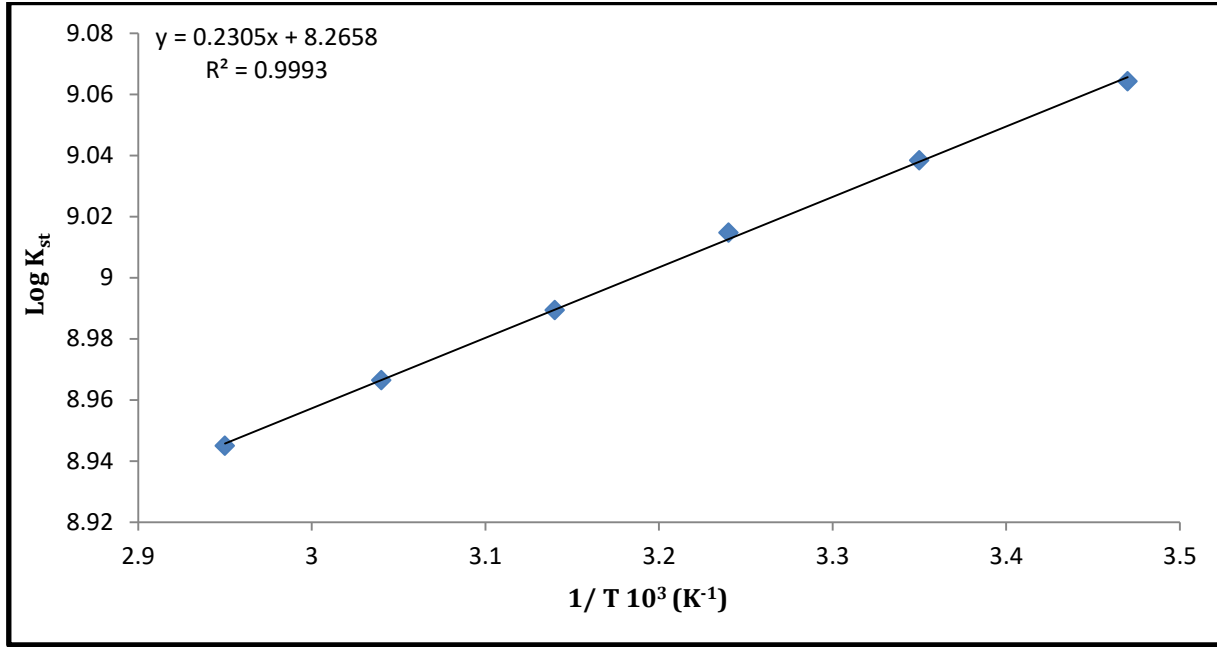
Metal ion complex	T(K)	1 /T(K <sup>-1</sup> )	Log K <sub>st</sub>	-ΔG KJ.mol <sup>-1</sup>	-ΔH KJ.mol <sup>-1</sup>	ΔS KJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
[Cd(C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	288	3.47	9.0641	49.9743	0.0044	0.1735
	298	3.35	9.0383	51.5624		0.1730
	308	3.24	9.0146	53.1528		0.1725
	318	3.14	8.9893	54.7246		0.1721
	328	3.04	8.9663	56.3010		0.1716
	338	2.95	8.9449	57.8787		0.1712
[Hg(C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	288	3.47	9.6319	53.1044	0.0089	0.1844
	298	3.35	9.5804	54.6549		0.1834
	308	3.24	9.5285	56.1829		0.1824
	318	3.14	9.4828	57.7289		0.1815
	328	3.04	9.4365	59.2431		0.1806
	338	2.95	9.3887	60.7503		0.1797



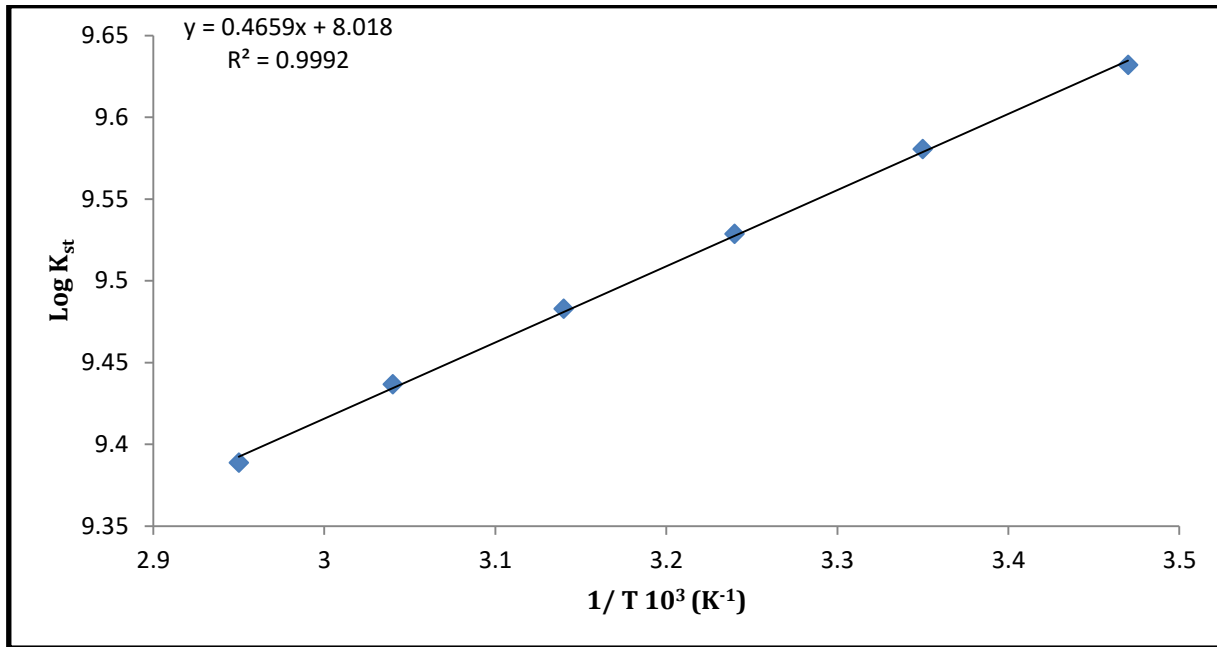
الشكل (27-3) العلاقة بين  $\text{Log } K_{st}$  و  $1/T$  لمعدن الكاديوم (II) مع الكاشف (DMIPNI).



الشكل (28-3) العلاقة بين  $\text{Log } K_{st}$  و  $1/T$  لمعدن الزنك (II) مع الكاشف (DMIPNI).



الشكل (29-3) العلاقة بين  $\text{Log } K_{st}$  و  $1/T$  لمعدن الكاديوم (II) مع الكاشف (IDPBS).



الشكل (30-3) العلاقة بين  $\text{Log } K_{st}$  و  $1/T$  لمعدن الزنك (II) مع الكاشف (IDPBD).

لقد تبين من خلال النتائج الموضحة في الجدولين (14-3) و (15-3) للمعدن المحضرة أن قيم  $\Delta H$  السالبة دلالة على أن التفاعل باعث للحرارة Exothermic وهذا يعود إلى الترابط القوي بين الأيون الفلزي

والكاشف لتكوين المعقد وأن قيم  $\Delta G$  السالبة دلالة على تلقائية التفاعل<sup>(133,132)</sup> , وكما هو معروف فإن الانتروبي هي مقياس العشوائية نظرياً فإن  $\Delta S$  يجب ان تكون موجبة لان القيم العالية تؤدي الى دفع التفاعل باتجاه اليمين (أي باتجاه النواتج وتكوين المعقد)<sup>(134)</sup> ونستنتج أن التفاعل للمعقدات المحضرة يحدث بصورة تلقائية وأن ثابت الاستقرار يقل عند ارتفاع درجات الحرارة لان التفاعل باعث للحرارة وبالنتيجة كلما انخفضت درجة حرارة المحيط زادت امكانية التخلص من الطاقة الحرارية للتفاعل وتحويلها إلى الخارج والذي ينتج عنه زيادة في القيمة السالبة لأنثالي التفاعل فتقل العشوائية مما يؤدي إلى تلقائية التفاعل والاستقرارية العالية للمعقدات<sup>(135)</sup> .

### 10.4.3- المعالجة الاحصائية للنتائج

#### Statistical Treatment of the Results

##### Precision

##### 1.10.4.3 – التوافق

تم حساب الانحراف القياسي SD والانحراف القياسي النسبي المئوي % RSD للمعقدات المتكونة لكلا الكاشفين, والجدولين (16-3) و (17-3) يبينان القيم التي تم الحصول عليها بالاعتماد على خمسة قراءات لكل معقد بثلاث تراكيز مختلفة .

جدول (16-3) قيم الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي المئوي لمعقدات الكاشف (DMIPNI).

Metal ion complex	Conc.of ion (ppm)	S.D	R.S.D %
Cd(II)	0.056	0.0010	0.2523
	0.112	0.0013	0.3177
	1.120	0.0009	0.1535
Hg(II)	0.100	0.0010	0.3716
	0.500	0.0014	0.4195
	1.500	0.0015	0.3166

جدول (17-3) قيم الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي المنوي لمعدقات الكاشف (IDPBS).

Metal ion complex	Conc.of ion (ppm)	S.D	R.S.D %
Cd(II)	0.056	0.0010	0.1005
	0.112	0.0014	0.1351
	1.120	0.0011	0.5347
Hg(II)	0.100	0.0013	0.6196
	0.500	0.0011	0.4541
	1.500	0.0016	0.4395

من النتائج المبينة في الجدولين اعلاه ان الطريقة الطيفية التحليلية ذات توافقية عالية .

## Accuracy

## 2.10.4.3- الضبط

تم ايجاد الضبط للطريقة الطيفية التحليلية عن طريق حساب الخطأ النسبي المنوي ( $E_{rel.}$ ) ونسبة الاستيعادية ( $Re$ ) للمعدقات المتكونة مع الكاشفين كما موضح في الجدولين (18-3) و (19-3) ومنها نستنتج أن الطريقة الطيفية ذات دقة وضبط جيدين في تقدير الأيونات الفلزية .

جدول (18-3) قيم الخطأ النسبي المئوي ونسبة الاستيعادية لمعدقات الكاشف (DMIPNI).

Complex of metal ion	Analytical value(ppm)	d	%E <sub>rel.</sub>	%Re
Cd(II)	0.056	-0.0011	-1.96	98.04
	0.112	-0.0016	-1.42	98.58
	1.120	-0.0073	-0.65	99.35
Hg(II)	0.100	-0.0048	-4.80	95.20
	0.500	-0.0123	-2.46	97.54
	1.500	0.0045	0.90	100.90

جدول (19-3) قيم الخطأ النسبي المئوي ونسبة الاستيعادية لمعدقات الكاشف (IDPBS).

Complex of metal ion	Analytical value(ppm)	d	%E <sub>rel.</sub>	%Re
Cd(II)	0.056	0.0030	0.5000	100.50
	0.112	-0.0088	-0.0785	99.92
	1.120	0.0040	-0.3500	99.65
Hg(II)	0.100	-0.0020	-2.0000	98.00
	0.500	-0.0142	-2.8400	97.16
	1.500	-0.0117	-0.7800	99.22



### 11.4.3- تحضير المعقدات الصلبة

### Preparation of Solid Complexes

تم تحضير المعقدات الصلبة بالاعتماد على قيم النسب المولية والتغيرات المستمرة لكل معقد وتثبيت الظروف الفضلى المتبعة في تحضيرها وذلك بإذابة كلوريدات الأيونات الفلزية بالمحلول المنظم عند الدالة الحامضية الفضلى لكل معقد محضر قيد الدراسة وإذابة الكاشف بالإيثانول المطلق ومزجها معا وتم تسخين المزيج لمدة ساعة وتم تكوين راسب ثم ترك ليحفظ وتم إعادة بلورته بالإيثانول المطلق ,حيث اتصفت المعقدات المحضرة بانها ذات استقراريه عالية تجاه الهواء والضوء ولها ألوان زاهية وتم تشخيص هذه المعقدات بواسطة اطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية والأشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي , وتم اقتراح الأشكال الفراغية لهذه المعقدات بالاستعانة بحسابات الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية , ويبين الجدولين (20-3) و (21-3) الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية للمعقدات الصلبة المحضرة .

#### جدول (20-3) الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية لمعقدات الكاشف (DMIPNI).

الصيغة الجزيئية	اللون	درجة الانصهار (C°)	وقت التفاعل (min)	نسبة الناتج %	$\lambda_{max}$ (nm)
$Cd(C_{29}H_{22}N_6O_2)_2Cl_2$	أحمر قاتم	155-157	60	79.11	498
$[Hg(C_{29}H_{22}N_6O_2)_2Cl_2]$	احمر	180-182	60	81.26	517

#### جدول (21-3) الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية لمعقدات الكاشف (IDPBS).

الصيغة الجزيئية	اللون	درجة الانصهار (C°)	وقت التفاعل (min)	نسبة الناتج %	$\lambda_{max}$ (nm)
$Cd(C_{13}H_{11}N_7O_2S)_2Cl_2$	بني	222-225	60	78.03	441
$[Hg(C_{13}H_{11}N_7O_2S)_2Cl_2]$	بني محمر	234-235	60	77.67	410

## The Solubility of Solid Complexes

## 12.4.3- ذوبانية المعقدات الصلبة

تم دراسة قابلية ذوبان الكواشف ومعقداته الصلبة في عدد من المذيبات القطبية وغير القطبية والنتائج مبينة في الجدولين (22-3) و(23-3) .

جدول (22-3) ذوبانية الكاشف (DMIPNI) ومعقداته في مذيبات مختلفة.

Solvent	Reagent	Complex of Cd(II)	Complex of Hg(II)
Water	—	—	—
Methanol	÷	+	÷
Ethanol	+	+	+
DMF	+	+	+
DMSO	+	+	+
Acetone	÷	+	÷
Chloroform	÷	÷	÷

جدول (23-3) ذوبانية الكاشف (IDPBS) ومعقداته في مذيبات مختلفة.

Solvent	Reagent	Complex of Cd(II)	Complex of Hg(II)
Water	—	—	—
Methanol	÷	+	÷
Ethanol	+	+	+
DMF	+	+	+
DMSO	+	+	+
Acetone	÷	+	÷
Chloroform	÷	÷	÷

(-) غير ذائب ، (+) اذابة تامة ، (÷) اذابة جزئية

### 13.4.3- التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات

#### Molar Electrical Conductivity of Complexes

درست التوصيلية الكهربائية للمعقدات المحضرة بدرجة حرارة المختبر وبتركيز ( $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ) وذلك لمعرفة وجود الايونات السالبة داخل الكرة التناسقية (غير الكتروليتية) أو خارج الكرة التناسقية (الكتروليتية) ومن خلال مقارنة نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية للمعقدات المحضرة بالجداول القياسية تبين انها تتفق مع الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات , وقد وجد أن جميع المعقدات المحضرة للكاشفين (DMIPNI) و (IDPBS) مع الايونات الكادميوم (II) و الزئبق (II) تسلك سلوك المركبات غير الكتروليتية .

جدول (24-3) قيم التوصيلية الكهربائية المولارية لمعقدات الكاشف (DMIPNI) في مذيب الايثانول بدرجة حرارة المختبر.

Molecular formula	Molar electrical conductivity ( $\text{Ohm}^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^2$ )
	Ethanol
$[\text{Cd}(\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_2)_2\text{Cl}_2]$	8.5
$[\text{Hg}(\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_2)_2\text{Cl}_2]$	15.3

جدول (25-3) قيم التوصيلية الكهربائية المولارية لمعقدات الكاشف (IDPBS) في مذيب الايثانول بدرجة حرارة المختبر.

Molecular formula	Molar electrical conductivity ( $\text{Ohm}^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^2$ )
	Ethanol
$[\text{Cd}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_2\text{S})_2\text{Cl}_2]$	25.9
$[\text{Hg}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_2\text{S})_2\text{Cl}_2]$	22.4

### 14.4.3- قياسات الحساسية المغناطيسية Magnetic Sensitivity Measurements

تعد قياسات الحساسية المغناطيسية احدى الوسائل البسيطة والمهمة في تشخيص ودراسة معقدات الفلزات الانتقالية<sup>(136)</sup> , إذ أن الجانب الاكثر أهمية في هذا المجال هو ما تعطيه من معلومات عن حالة الأكسدة والترتيب الالكتروني للأيون الفلزي فضلا عن عدد الالكترونات المنفردة ليتسنى للباحث اقتراح الشكل الفراغي للمركبات المعقدة . فالمركبات التي تحتوي على الكترون منفرد واحد أو اكثر تدعى بارا مغناطيسية والتي عند

وضعها داخل المجال المغناطيسي فإنها سوف تنجذب باتجاه المجال المغناطيسي لذلك تعطي قيمة موجبة , أما في حالة عدم امتلاكها إلكترونات منفردة فإنها تدعى بالدايا مغناطيسية لذلك عند وضعها داخل المجال المغناطيسي سوف تتناظر معه معطية قيمة سالبة او صفر للحساسية المغناطيسية , ومن الجدير بالذكر أن صفة البارامغناطيسية في المعقد تتأثر بالذرات او الجزيئات التي تمتلك صفات مغناطيسية كجزيئات المذيب أو الجزيئات المحيطة بالذرة المركزية خاصة إذا كانت هذه الكواشف كبيرة الحجم<sup>(137)</sup> حيث يقال بانها مخففة مغناطيسيا لذلك يتم ادخال عامل يدعى عامل تصحيح الدايا مغناطيسية عليها . تحدث الخواص المغناطيسية للمعقدات نتيجة الحركة الاوربيبتالية والحركة البرمية ويعرف العزم المغناطيسي النظري بالعلاقة التالية :-

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S + 1) + L(L + 1)} \dots\dots\dots(3-5)$$

إذ ان :-

S = عدد كم البرم الكلي

L = عدد كم الزخم الزاوي الاوربيبتالي الكلي

وتكون قيمة العزم المغناطيسي مقتصرة على الحركة البرمية عندما تكون قيمة ( L = 0 ) لذلك يمكن كتابة

المعادلة (1-3) بالصيغة التالية :-

$$\mu_S = \sqrt{4S(S + 1)} \quad \text{B.M} \dots\dots\dots(3-6)$$

عندما (  $S = \frac{n}{2}$  ) فإن العلاقة تكتب بالشكل الاتي :

$$\mu_S = \sqrt{n(n + 2)} \dots\dots\dots(3-7)$$

n = عدد الالكترونات المفردة للذرة المركزية

تم حساب قيم العزم المغناطيسي المؤثر ( $\mu_{\text{eff}}$ ) عند درجة (293 K) وفقاً للمعادلات الآتية :

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{X_A \cdot T} \quad \text{B.M} \dots\dots\dots(3-8)$$

$$X_A = X_M - (D) \dots\dots\dots(3-9)$$

$$D = (-Mwt/2) \times 10^{-6} \dots\dots\dots(3-10)$$

$$X_M = X_g \times M.wt \quad \dots\dots\dots(3-11)$$

حيث:-

- $X_M$  = الحساسية المولارية .
- $X_A$  = الحساسية الذرية
- $X_g$  = الحساسية الغرامية (الوزنية)
- $D$  = معامل التصحيح الدايمغناطيسي
- $B.M$  = وحدة العزم المغناطيسي ( بور مغناطون ) .
- $\mu_{eff}$  = العزم المغناطيسي الفعال
- $M.wt$  = الوزن الجزيئي الغرامي للمركب .

وتبين من خلال نتائج الحساسية المغناطيسية ان المعقدات ذات صفات دايا مغناطيسية لكلا الكاشفين وذات اشكال ثمانية السطوح كما مبين في الجدولين (26-3) و (27-3).

جدول (26-3) قياسات الحساسية المغناطيسية لمعقدات الكاشف (DMIPNI).

Metal complex	Cd(II)complex	Hg(II)complex
$X_g$	0	0
$X_M$	0	0
$D$	-0.00057766	-0.00062176
$X_A$	0.00057766	0.00062176
$\mu_{eff}$	1.16340000	1.20700000
$T( K )$	20+273=293	20+273=293

جدول (27-3) قياسات الحساسية المغناطيسية لمعقدات الكاشف (IDPBS).

Metal complex	Cd(II)complex	Hg(II)complex
$X_g$	0	0
$X_M$	0	0
$D$	-0.000421	-0.0004651
$X_A$	0.000421	0.0004651
$\mu_{eff}$	0.993200	1.0439000
$T( K )$	20+273=293	20+273=293

### 15.4.3- دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء FT-IR

#### Study the Fourier Transform – Infrared Spectroscopy

إن الهدف الرئيسي من دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء هو تشخيص المجاميع الفعالة والتي يحتمل ان يتم التناسق من خلالها مع الأيونات الفلزية .

لقد تم تحديد مواقع الحزم للكاشف ومعقداته ومحاولة تفسيرها بالاعتماد على ماورد في الادبيات (138) اذ تم تشخيص حزم الامتصاص الكاشف وملاحظة التغير الحاصل لهذه الحزم في الشكل والشدة والموقع عند تأصر الكاشف مع الأيونات الفلزية لتكوين المعقدات , تبدي معقدات هذه العناصر تشابها فيما بينها في معظم الاحيان في حين انها مختلفة تماما عن طيف الكاشف ويعود السبب لهذا التشابه إلى وجود نفس التأثيرات على اهتزاز المجاميع الفعالة الكاشف .حيث تم الاستفادة من هذه التقنية في تعيين مواقع حزم الامتصاص للمجاميع (ph.imid., N-H,S=O ,C=N,N=N, ,M-N) للكاشفين ومعقداتهم في مديات تراوحت بين  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  ولغرض تسهيل تفسير حزم ترددات هذه المجاميع تم تقسيمها إلى قسمين هما منطقة الترددات  $(4000 - 1700) \text{ cm}^{-1}$  والتي تعنى بترددات اهتزاز (C-H) الاليفاتية والاروماتية وغيرها من المجاميع مثل (N-H) , ومنطقة الترددات  $(1700 - 400) \text{ cm}^{-1}$  والتي تظهر فيها معظم ترددات المجاميع الفعالة (139) .

وتبين الاشكال (31-3),(32-3) و (33-3) اطياف الاشعة تحت الحمراء للكاشف (DMIPNI) ومعقداته , حيث اظهر طيف الكاشف (DMIPNI) ازاحة لحزمة الامتصاص العائدة للأصرة (C=N) عند المدى  $(1668 \text{ cm}^{-1})$  حيث تظهر هذه الحزم في نفس موقع اطياف المعقدات الفلزية تقريبا حيث لم تعاني هذه الحزمة أية تغيرات في الموقع والشدة والشكل لجميع المعقدات دلالة على حدوث عملية التناسق مع الأيونات المعنية بالدراسة (140) , كما لوحظ ازاحة نحو تردد اعلى لحزمة الامتصاص العائدة للأصرة (N=N) وظهورها عند المدى  $(1431 \text{ cm}^{-1})$  في طيف الكاشف الحر وتختلف هذه الحزمة في الشكل والموقع والشدة في اطياف المعقدات مما يدل على اقحام مجموعة الأزو القريبة من حلقة الفينيل حيث تزاح الى ترددات اعلى تكون في المدى  $(1460-1470 \text{ cm}^{-1})$  لأطياف المعقدات الفلزية (141) , كما اظهر طيف الكاشف حزمتي انحناء عند الترددات  $(694,696 \text{ cm}^{-1})$  تعزيان إلى وجود حلقتي الفينيل المرتبطين بالحلقة غير المتجانسة وعند مقارنة هذا الطيف بأطياف معقداته لوحظ انها عانت انزياحا نحو تردد اعلى , أما مجموعة (N-H) فقد ظهرت عند التردد

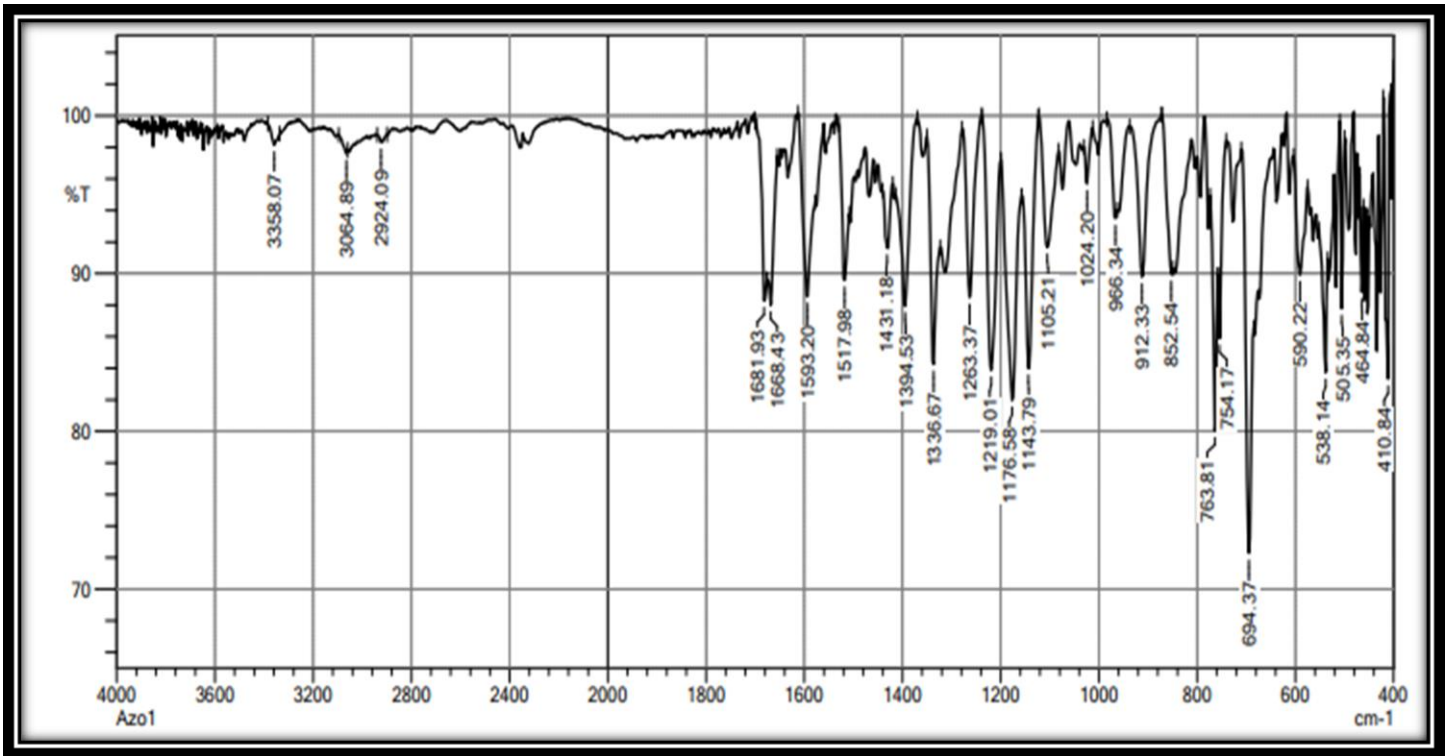
( $3358\text{ cm}^{-1}$ ) في طيف الكاشف الحر وتظهر هذه الحزم في نفس موقع اطياف المعقدات الفلزية تقريبا حيث لم تعاني هذه الحزمة أية تغيرات في الموقع والشدة مما يشير الى عدم ارتباط الايون الفلزي عن طريق ذرة نتروجين هذه المجموعة وكذلك بقاء هذه الحزمة ضمن هذا المدى يدل على بقاء البروتون مرتبطا بذرة النتروجين وبالتالي فان هيدروجين مجموعة (N-H) يدل على عدم تناسق الكاشف مع الايون الفلزي<sup>(142)</sup> .

أما المنطقة المحصورة بين ( $400-600\text{cm}^{-1}$ ) فقد شخصت حزم الامتصاص الخاصة بأواصر فلز – نتروجين للمعقدات المحصورة فقد اظهرت اطيافها ترددات لحزم جديدة لم تظهر في طيف الكاشف الحر عند التردد ( $400-600\text{ cm}^{-1}$ ) اما اهتزازات مط الاصرة M-Cl للمعقدات فانها تقع ضمن المدى  $(311-245)\text{ cm}^{-1}$  وبذلك فانها تقع خارج حدود قياس الجهاز<sup>(143)</sup> , يوضح الجدول (3-28) ترددات اطياف الاشعة تحت الحمراء للكاشف ومعقداته الفلزية قيد الدراسة .

**جدول (3-28) مواقع حزم امتصاص اطياف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (DMIPNI) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة.**

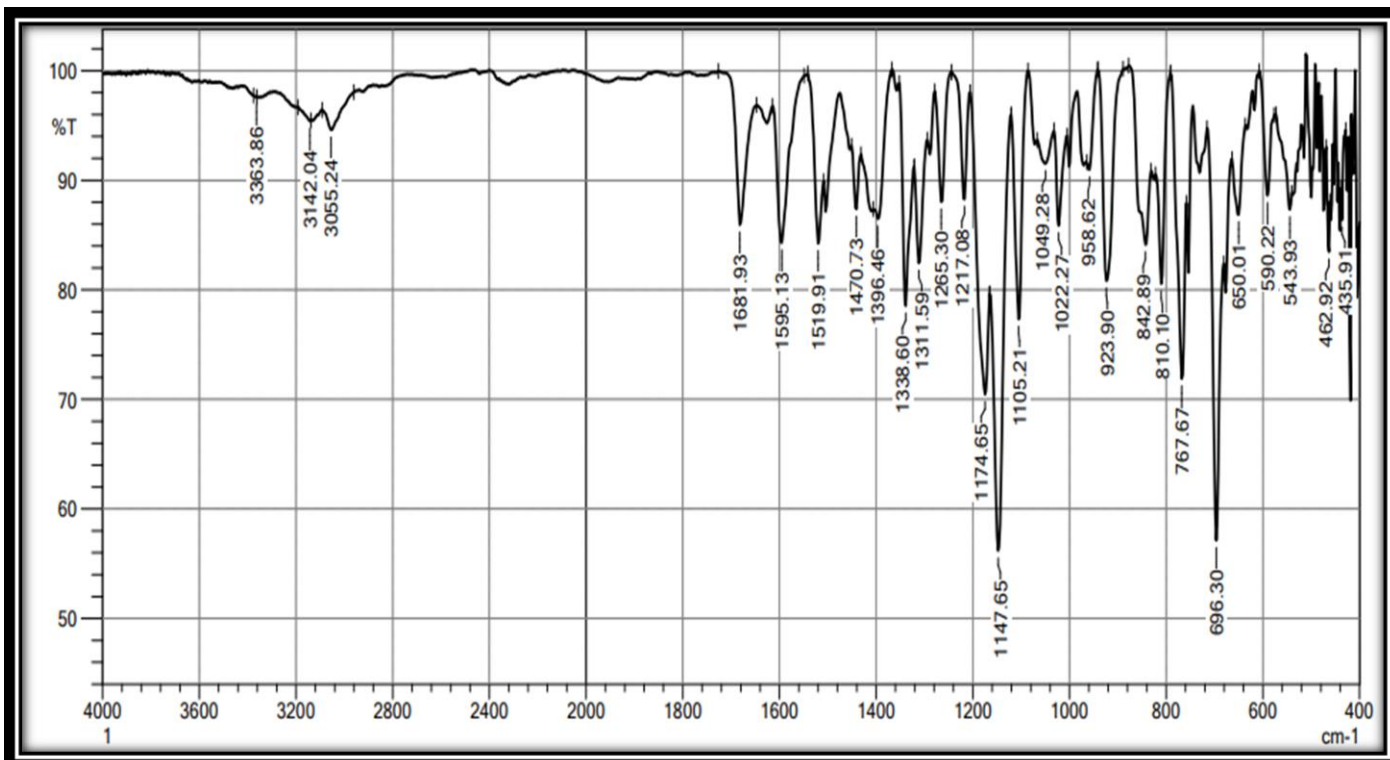
Compound	$\nu\text{C=N}$	$\nu\text{N=N}$	$\nu\text{N-H}$	$\nu\text{ph.imid.}$	$\nu\text{M-N}$
Ligand	1668	1431	3360	694	---
Cd(II)complex	1681	1470	3363	696	462
Hg(II)complex	1681	1460	3360	696	459

إن التغيرات التي ذكرت والتي يوضحها الجدول (3-28) دليل يضاف إلى ما سبق ذكره من ادلة حول حصول عملية التناسق بين الكاشف والايونات الفلزية قيد الدراسة لتكوين المعقدات الفلزية .

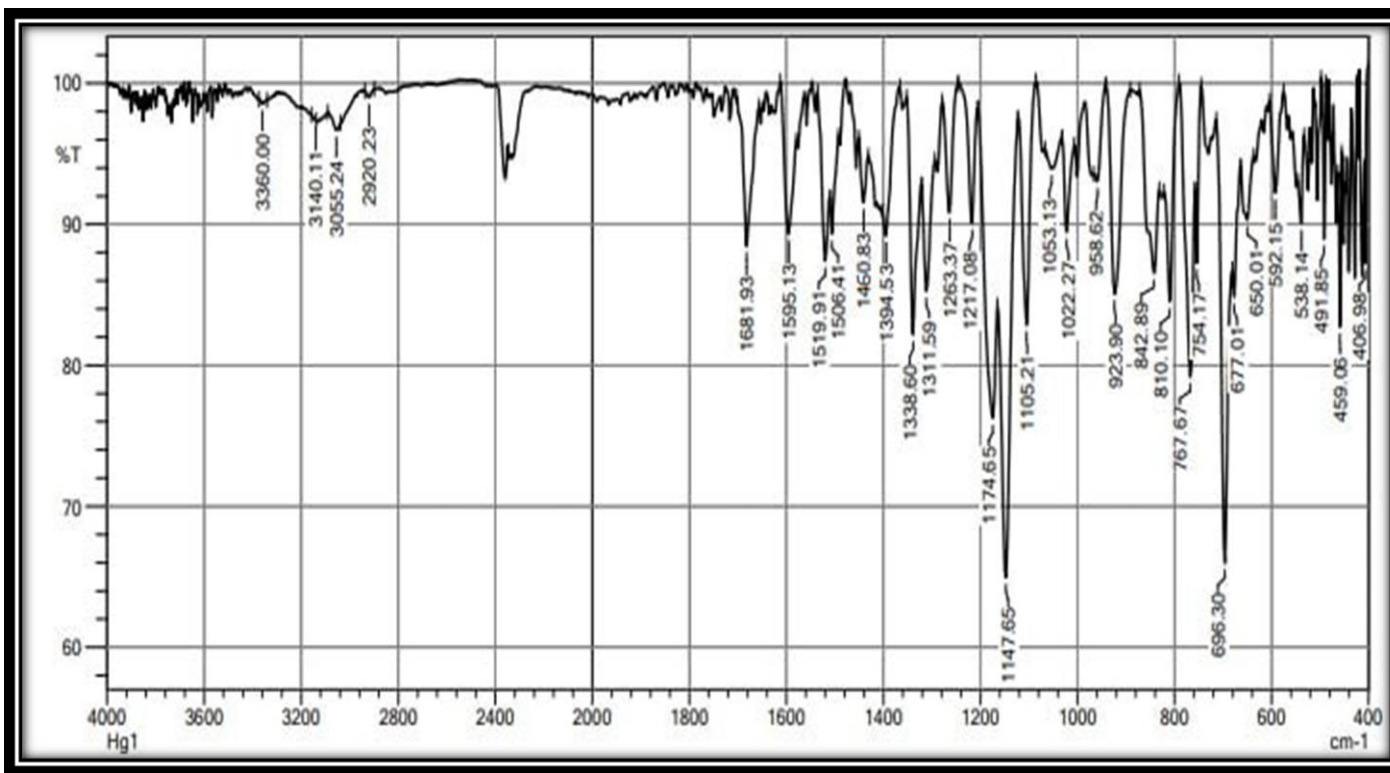


شكل (31-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (DMIPNI).





شكل (32-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكاديوم للكاشف (DMIPNI).

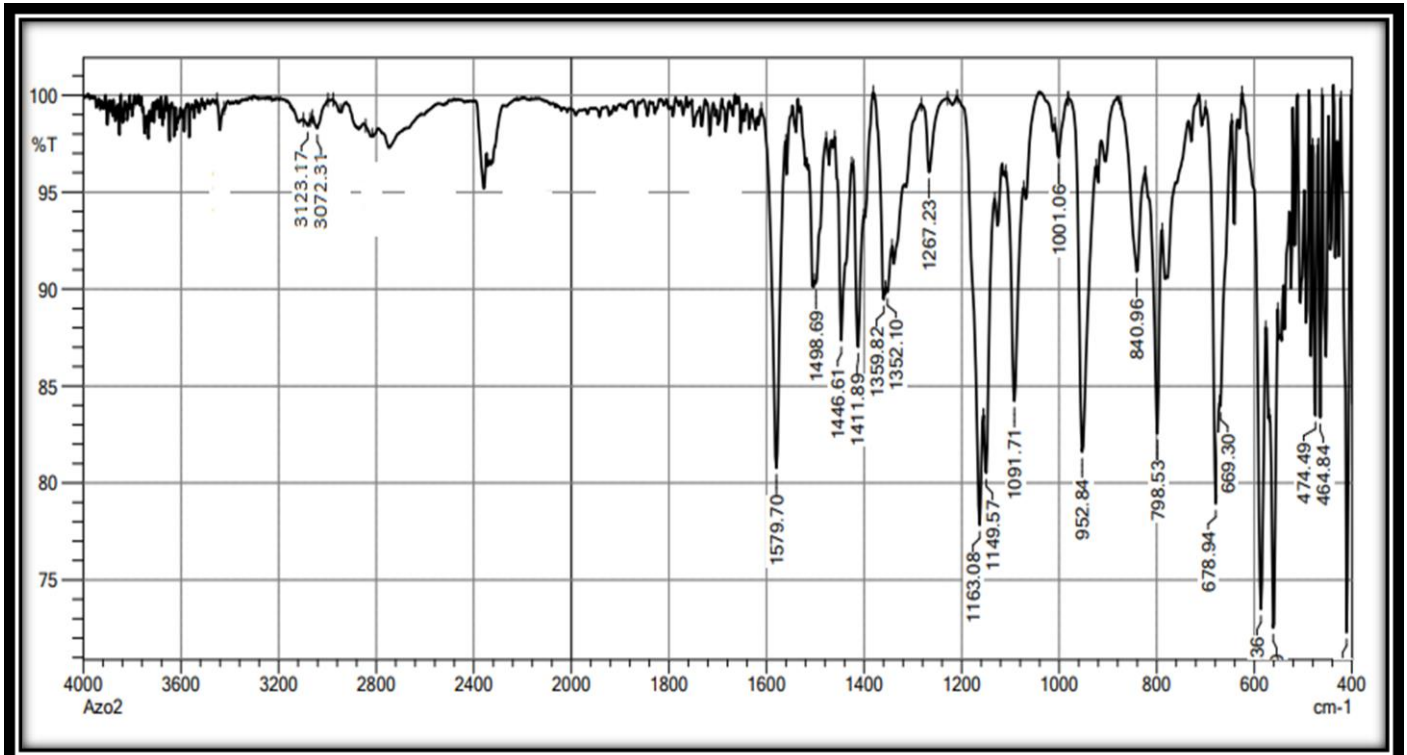


شكل (33-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الزنك للكاشف (DMIPNI).

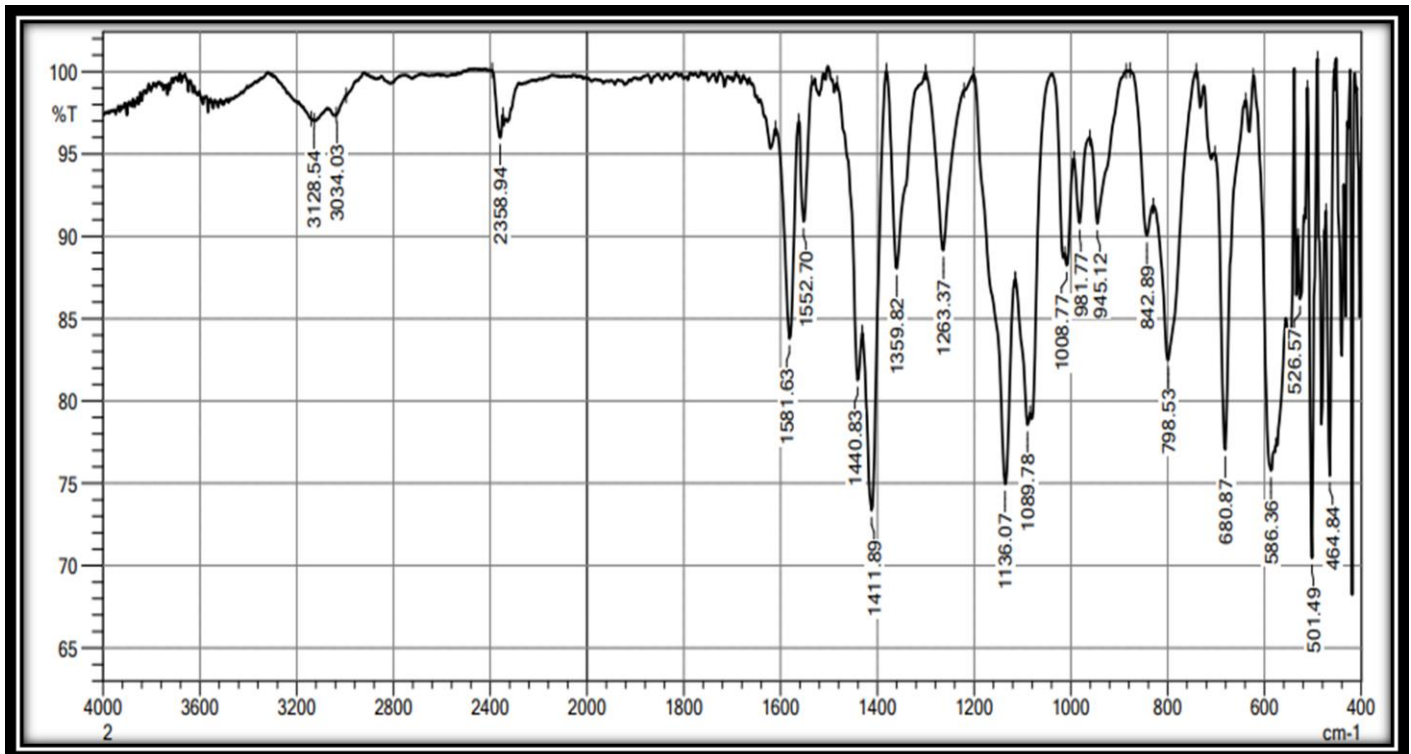
توضح الاشكال (34-3), (35-3) و(36-3) اطياف الاشعة تحت الحمراء للكاشف (IDPBS) ومعقداته, حيث اظهر طيف الكاشف (IDPBS) ازاحة نحو تردد اعلى لحزمة الامتصاص العائدة للأصرة (N=N) وظهورها عند المدى ( $1446\text{cm}^{-1}$ ) في طيف الكاشف الحر وتختلف هذه الحزمة في الشكل والموقع والشدة في اطياف المعقدات مما يدل على اقحام مجموعة الأزو القريبة من حلقة الفينيل حيث تزداد الى ترددات اقل تكون في المدى ( $1411-1417\text{cm}^{-1}$ ) لأطياف المعقدات الفلزية<sup>(141)</sup>, اما مجموعة (N-H) اذ يتضح منها ظهور حزمة امتصاص عند ( $3123\text{cm}^{-1}$ ) تعزى الى الاهتزازات الامتطاطية لمجموعتي الامين (N-H) في الكاشف وتظهر هذه الحزمة في نفس موقع اطياف المعقدات الفلزية تقريباً حيث لم تعاني هذه الحزمة اي تغييرات في الموقع والشدة مما يشير الى عدم ارتباط الايون الفلزي عن طريق ذرة نتروجين هذه المجموعة وكذلك بقاء هذه الحزمة ضمن هذا المدى يدل على بقاء البروتون مرتبطاً بذرة النتروجين وبالتالي فان هيدروجين مجموعة (N-H) يدل على عدم تناسق الكاشف مع الايون الفلزي<sup>(142)</sup>, وكذلك تم دراسة المنطقة المحصورة بين ( $400-600\text{cm}^{-1}$ ) لتشخيص حزم الامتصاص الخاصة بأواصر فلز- نتروجين للمعقدات المحضرة حيث اظهرت اطياف المعقدات اختلافاً واضحاً لحزم الامتصاص في هذه المنطقة مقارنة بطيف الكاشف الحر فقد اظهرت اطياف المعقدات حزم امتصاص ضعيفة الى متوسطة الشدة عند التردد ( $400-600\text{cm}^{-1}$ ) تعزى الى اهتزازات الاصرة  $\nu(\text{M-N})$  اما اهتزازات مط الاصرة  $\nu(\text{M-Cl})$  للمعقدات المحضرة فأنها تقع ضمن المدى ( $311-245\text{cm}^{-1}$ ) وبالتالي فأنها تقع خارج حدود قياس الجهاز المستخدم<sup>(143)</sup>, والجدول (3-29) يوضح التغيرات الحاصلة في مواقع حزم الامتصاص للكاشف (IDPBS) ومعقداته.

جدول (3-28) مواقع حزم امتصاص اطياف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (IDPBS) ومعقداته الفلزية قيد الدراسة.

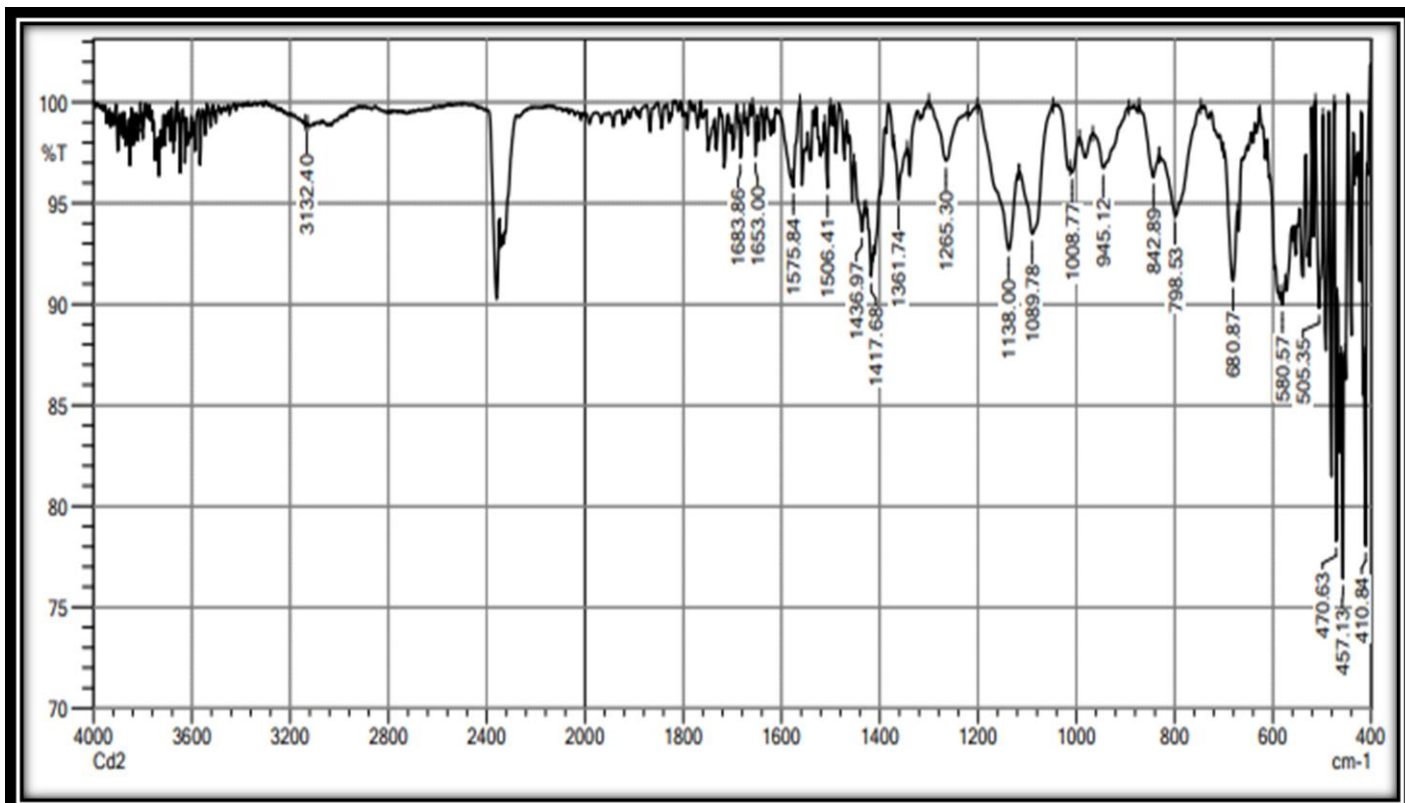
Compound	$\nu\text{N}=\text{N}$	$\nu\text{N-H}$	$\nu\text{S}=\text{O}$	$\nu\text{M-N}$
Ligand	1446	3123	1267	---
Cd(II)complex	1411	3128	1263	464
Hg(II)complex	1417	3132	1265	457



شكل(34-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (IDPBS).



شكل(35-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدن الكاديوم للكاشف (IDPBS).



شكل (36-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدن الزئبق للكاشف (IDPBS).

### 16.4.3- دراسة أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$

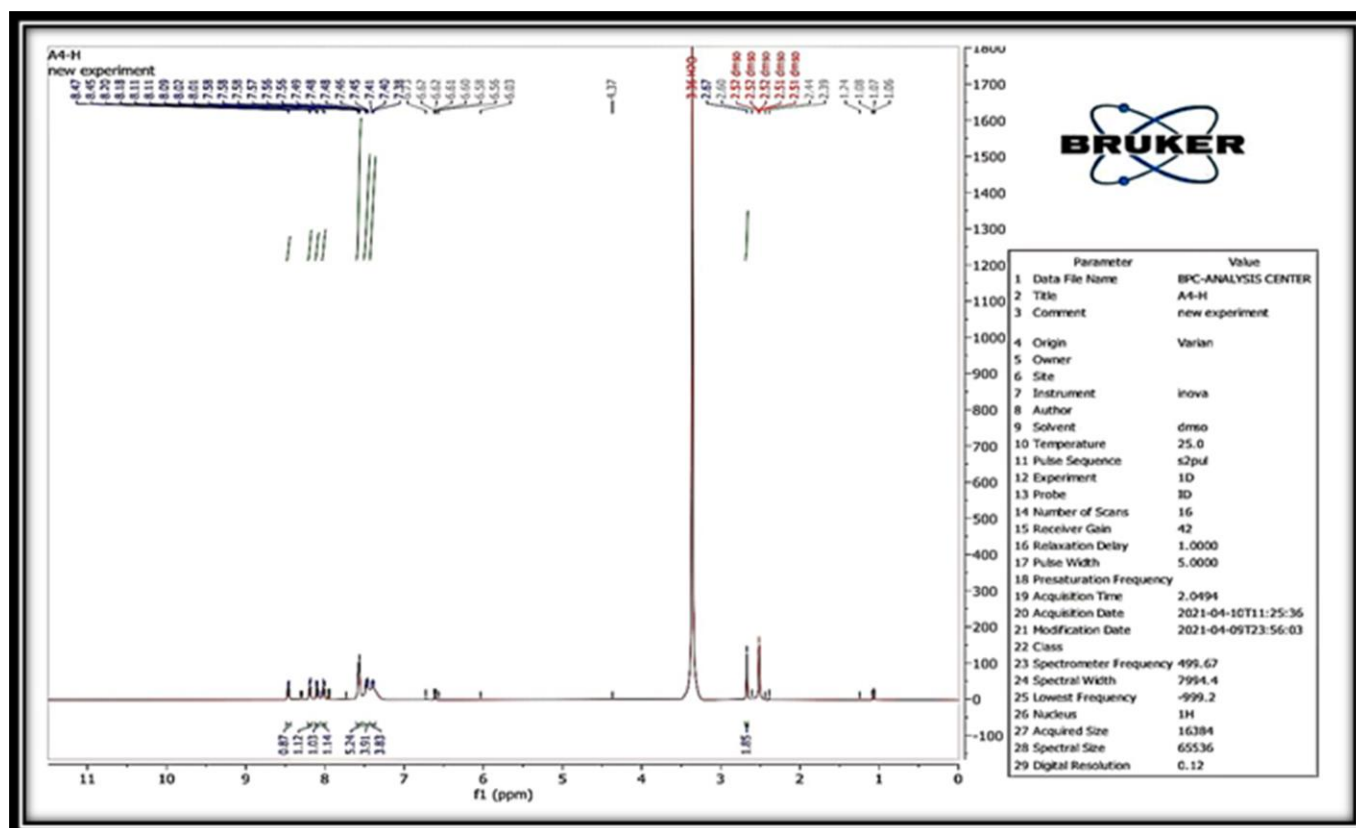
#### Study the Proton Nuclear Magnetic Resonances Spectroscopy

#### 1.16.4.3- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للكاشف (DMIPNI).

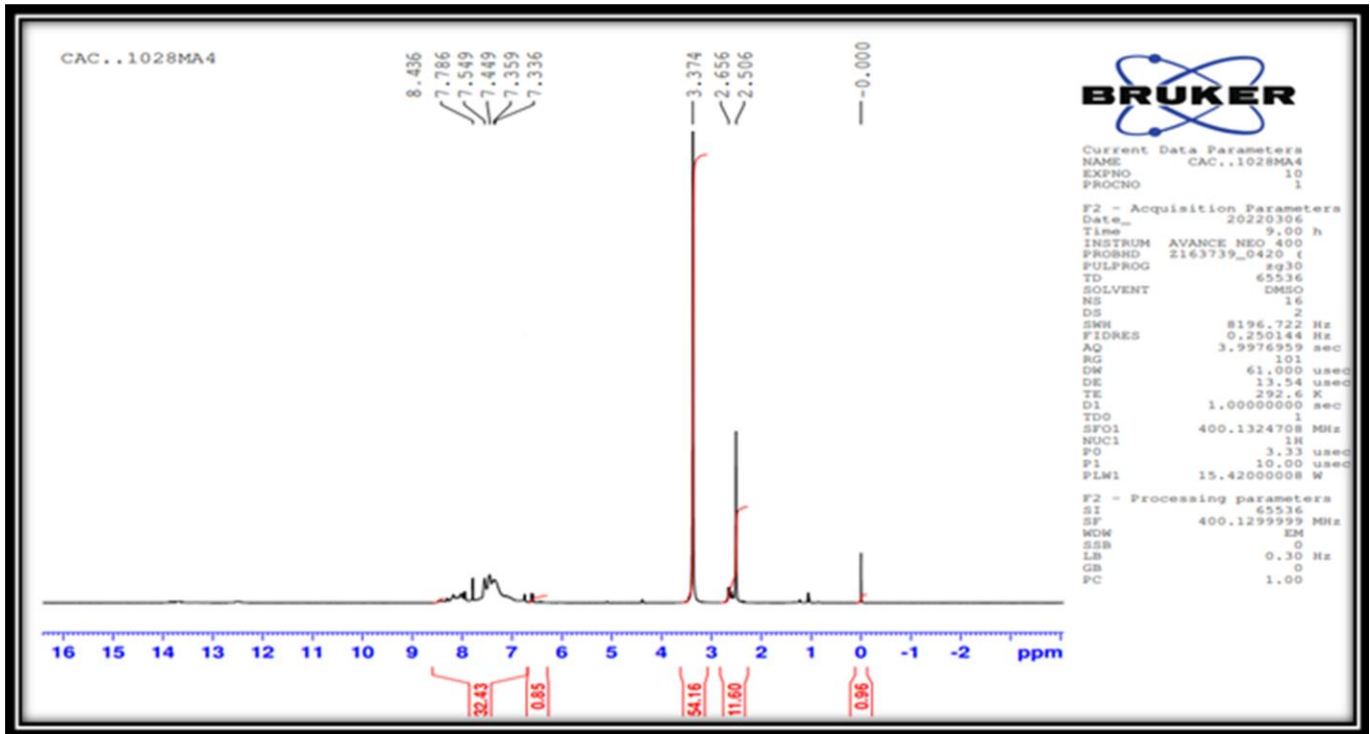
اظهر الطيف حزمة احادية عند الازاحة الكيميائية (2.67 ppm) تعود إلى بروتونات مجموعة المثلث  $\text{CH}_3$  في حين ظهرت حزمة عند الازاحة الكيميائية (8.47ppm) تعود الى بروتون مجموعة (NH) في حلقة الاميدازول , أما الحزم العديدة ما بين (8.20-6.03ppm) تعود إلى بروتونات الحلقات الاروماتية وحزمة (2.50ppm) تعود الى المذيب  $\text{DMSO-d}^6$  و TMS بوصفه مرجعا قياسيا <sup>(144)</sup>, والازاحة الكيميائية عند (3.36ppm) دلالة على وجود الرطوبة<sup>(145)</sup>, ويبين الشكل (37-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاشف (DMIPNI) .

### 2.16.4.3- أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعدقات الكاشف (DMIPNI).

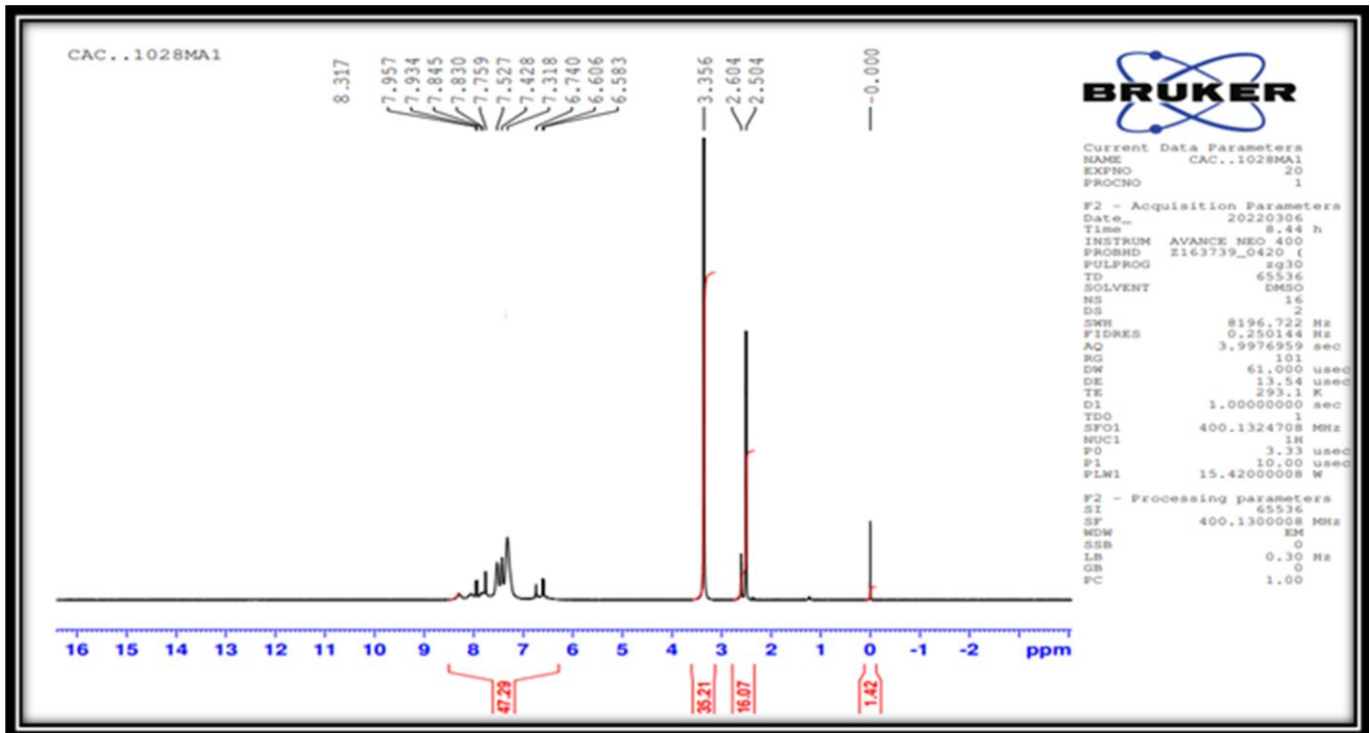
تبين الشكلين (38-3) و(39-3) اطياف المعقدات حيث اظهرت حزمة احادية عند الازاحة (2.65ppm) لمعد الكادميوم و (2.60ppm) لمعد الزئبق وتعود هذه الحزمة الى بروتونات مجموعة المثل  $CH_3$  , أما بروتونات مجموعة NH لحلقة الاميدازول فقد ظهرت عند الازاحة (8.43ppm) لمعدقات الكادميوم و(8.31ppm) لمعد الزئبق, في حين ظهرت بروتونات الحلقات الاروماتية عند الازاحة (7.78-6.60) ppm لمعد الكادميوم و (7.95-6.58) ppm لمعد الزئبق, واطهرت جميع المعقدات حزمة عند الازاحة (2.50ppm) تعود إلى المذيب  $DMSO-d^6$  و TMS بوصفه مرجعا قياسيا<sup>(144)</sup> وحزمة أخرى عند الازاحة (3.30ppm) دلالة على وجود الرطوبة<sup>(145)</sup>.



شكل (37-3) طيف بروتون الرنين المغناطيسي  $^1H$  للكاشف (DMIPNI).



شكل (38-3) طيف بروتون الرنين المغناطيسي  $^1\text{HNMR}$  لمعد الكادميوم للكاشف (DMIPNI).



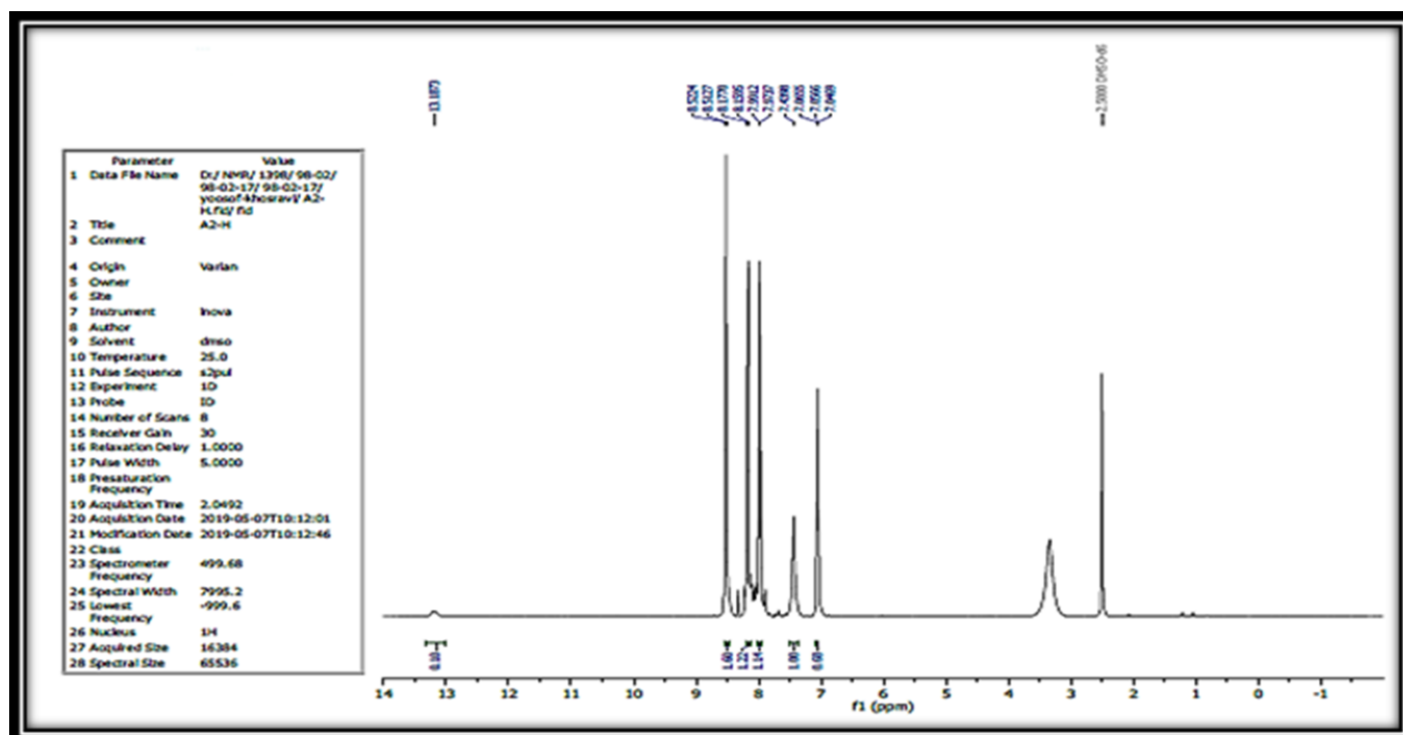
شكل (39-3) طيف بروتون الرنين المغناطيسي  $^1\text{HNMR}$  لمعد الزنق للكاشف (DMIPNI).

### 3.16.4.3 - أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقدات الكاشف (IDPBS).

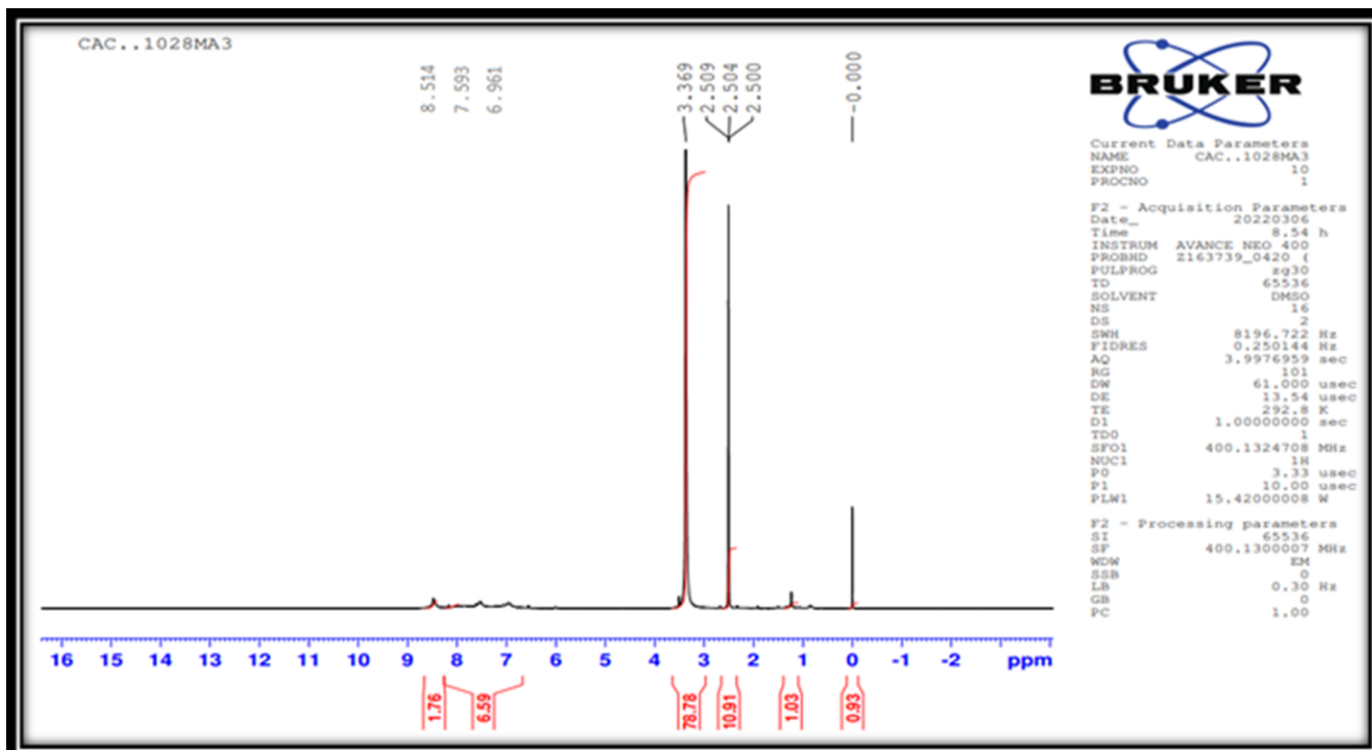
اظهر الطيف حزمة احادية عند الازاحة الكيميائية (13.18ppm) تعود الى بروتون مجموعة (NH) في حلقة الاميدازول , أما الحزم العديدة ما بين (8.52-7.04ppm) تعود إلى بروتونات الحلقات الاروماتية وحزمة (2.50ppm) تعود الى المذيب DMSO-d<sub>6</sub> و TMS بوصفه مرجعا قياسيا<sup>(144)</sup>, والازاحة الكيميائية عند (3.30ppm) دلالة على وجود الرطوبة<sup>(145)</sup>, ويبين الشكل (3-40) طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاشف (IDPBS).

### 4.16.4.3-أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقدات الكاشف (IDPBS).

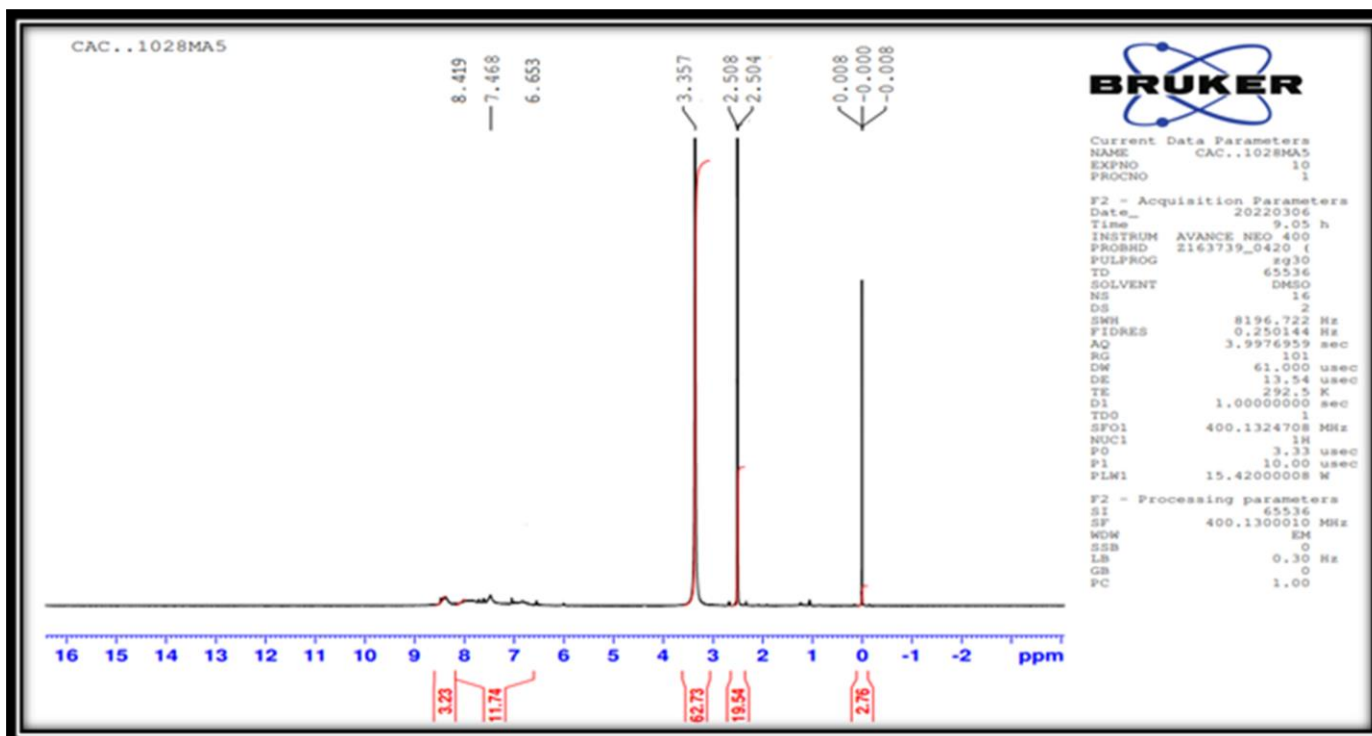
تبين الشكلين (3-41)و(3-42) اطياف المعقدات حيث ظهرت بروتونات مجموعة N-H لحلقة الاميدازول فقد ظهرت عند الازاحة (8.51ppm) لمعقدات الكاديوم و(8.41ppm)لمعقد الزئبق, في حين ظهرت بروتونات الحلقات الاروماتية عند الازاحة (7.59-6.96) ppm لمعقد الكاديوم و (7.46-6.65) ppm لمعقد الزئبق, واطهرت جميع المعقدات حزمة عند الازاحة (2.50ppm) تعود إلى المذيب DMSO-d<sub>6</sub> و TMS بوصفه مرجعا قياسيا<sup>(144)</sup> وحزمة أخرى عند الازاحة (3.30ppm) دلالة على وجود الرطوبة<sup>(145)</sup>.



شكل (3-40) طيف بروتون الرنين المغناطيسي<sup>1</sup>H NMR للكاشف (IDPBS).



شكل (3-41) طيف بروتون الرنين المغناطيسي  $^1\text{H}$ NMR لمعدن الكاديوم للكاشف (IDPBS).



شكل (3-42) طيف بروتون الرنين المغناطيسي  $^1\text{H}$ NMR لمعدن الزنك للكاشف (IDPBS).



### 17.4.3-التطبيقات

#### Application

تم تقدير أيونات الكاديوم (II) والزنابق (II) في نماذج محضرة مختبريا لأغراض التحليل باستعمال الكاشفين (DMIPNI) و (IDPBS) ويشير الجدولين (30-3) و (31-3) الى أن النتائج التي تم الوصول اليها للأيونين المذكورين المقدرين بالطريقة الطيفية (Spectrophotometry method) وجد ان الطريقة المتبعة في التقدير تكون ذات حساسية ودقة عالية .

جدول (30-3) تقدير الايونات الكاديوم (II) والزنابق (II) في نماذج محضرة مختبريا لثلاث تراكيز مختلفة باستعمال الكاشف (DMIPNI).

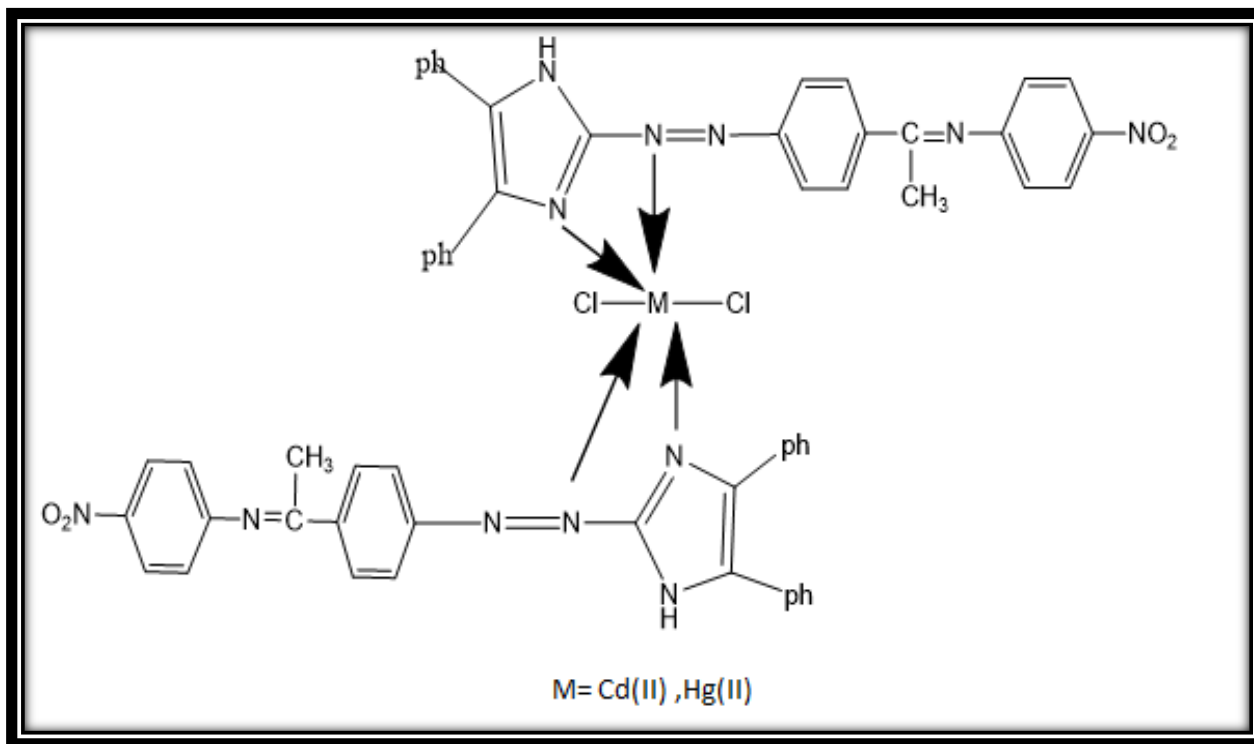
Complex of metal ion	Analytical value(ppm)	%E <sub>rel.</sub>	%Re
Cd(II)	0.056	-2,80	97.20
	0.112	1.60	101.60
	1.120	0.35	100.35
Hg(II)	0.100	2.60	102.60
	0.500	0.19	100.19
	1.500	-1.49	98.51

جدول (31-3) تقدير الايونات الكادميوم(II) والزنابق (II) في نماذج محضرة مختبريا لثلاث تراكيز مختلفة باستعمال الكاشف (IDPBS).

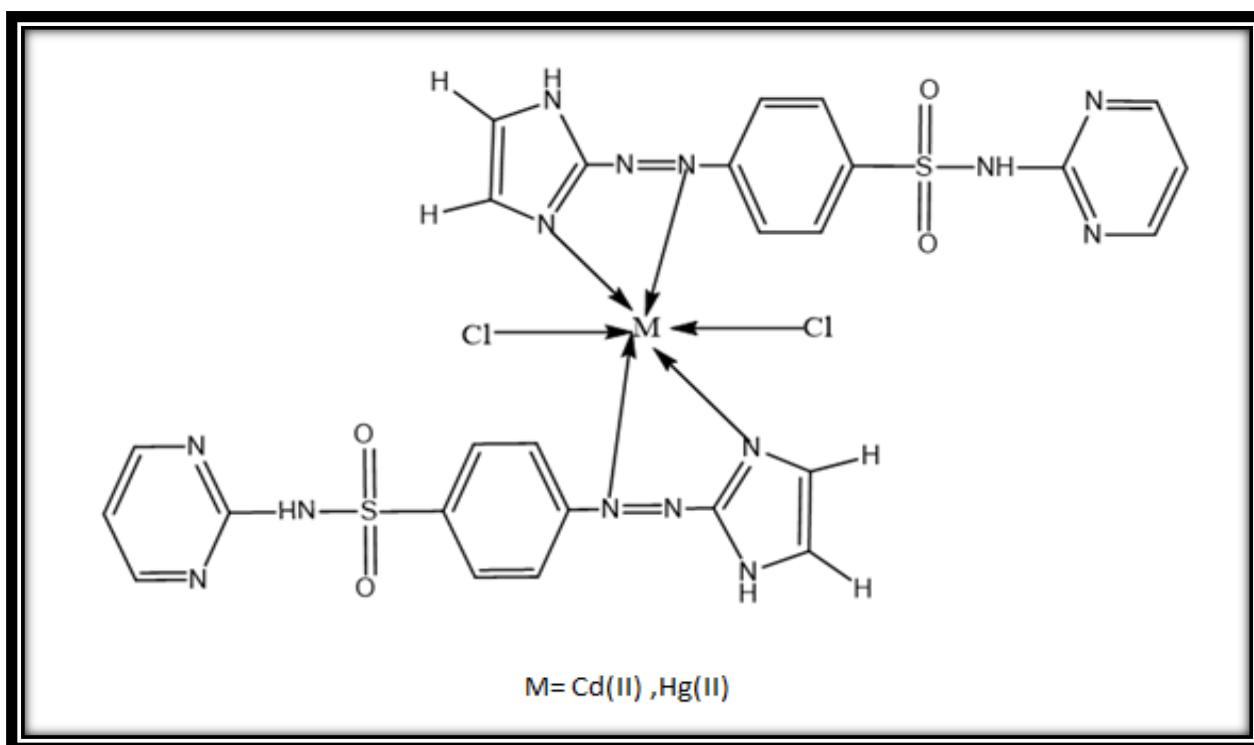
Complex of metal ion	Analytical value(ppm)	%E <sub>rel.</sub>	%Re
Cd(II)	0.056	3.39	103.39
	0.112	-2.76	97.24
	1.120	1.78	101.78
Hg(II)	0.100	0.60	100.60
	0.500	-2.42	97.58
	1.500	-1.70	98.30

### 18.4.3- الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات Suggested Structure of Complexes

بالاعتماد على ماورد في الأدبيات بشأن مواقع التناسق المتاحة في الكاشفين وكيفية ارتباطه مع الايون الفلزي من خلال النتائج التي تم التوصل اليها نستنتج أن الكاشفين يسلكان سلوك ثنائي السن حيث يرتبط مع الأيون الفلزي بنسبة مولية (1:2) ( كاشف : فلز ) في معقداته وهذا ما تم تأكيده من دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة من خلال دراسة طريقتي النسب المولية والتغيرات المستمرة ومما يعزز من صحة هذه النتائج هو قياسات التوصيلية المولارية حيث وجد ان جميع المعقدات غير الكتروليتية وعليه تكون التراكيب الفراغية لجميع المعقدات ثمانية السطوح وذات تهجين  $Sp^3d^2$  ويبين الشكلين (37-3) و (38-3) الصيغة المقترحة لمعقدات الأيونات الفلزية مع الكاشفين (DMIPNI) و(IDPBS).



شكل (3-43) الشكل المقترح لمعقدات الأيونات الفلزية للكاشف (DMIPNI) .



شكل (3-44) الشكل المقترح لمعقدات الأيونات الفلزية للكاشف (IDPBS) .

### 19.4.3- مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير الأيونات الكاديوم

### والزئبق . Comparing the proposed spectroscopic method with other spectroscopic methods for the determination of cadmium and mercury ions

عند مقارنة الطريقة الطيفية في تقدير ايونات الكاديوم والزئبق مع طرائق طيفية اخرى تبين ان هذه الطريقة المستعملة في التقدير ذات توافق وضبط وحساسية عالية و اقل كلفة فضلا عن السهولة والسرعة في اعطاء النتائج كما موضح في الجدولين (32-3) و(33-3).

جدول (32-3) مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير الكاديوم (II) باستعمال كواشف مختلفة .

الكواشف	( DMIPNI )	( IDPBS )	( HMESPDB ) <sup>(70)</sup>	( IMNDQ ) <sup>(81)</sup>
مطاوعة قانون بير – لا مبرت ppm	(0.0560 – 1.1200)	(0.0560 – 1.1200)	(2.0000–25.0000)	(20.0000–100.0000)
معامل الامتصاص المولاري $L.mol^{-1}.cm^{-1}$	$(2.4600 \times 10^5)$	$(1.9600 \times 10^5)$	$(2.4778 \times 10^4)$	$(6.5000 \times 10^4)$
دالة ساندل $\mu g / cm^2$	$(4.5695 \times 10^{-4})$	$(5.7352 \times 10^{-4})$	$(0.0490 \times 10^{-4})$	$(3.2000 \times 10^{-5})$
حد الكشف L.O.D ppm	(0.0071)	(0.0144)	(1.2030)	(4.4600)

حد التقدير L.O.Q ppm	(0.0238)	(0.4820)	(4.0059)	(14.8518)
----------------------------	----------	----------	----------	-----------

جدول (32-3) مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية أخرى لتقدير الزنبق (II) باستعمال  
كواشف مختلفة .

الكواشف	( DMIPNI )	(IDPBS)	(DMPAN) <sup>(97)</sup>	(DPBD) <sup>(99)</sup>
مطاوعة قانون بيير – لا مبرت ppm	(0.1000 – 2.0000)	( 0.1000 – 2.0000)	(2.9486–20.6868)	(1.1200 –1.3600)
معامل الامتصاص المولاري L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	(2.4400×10 <sup>5</sup> )	(1.8860×10 <sup>5</sup> )	(0.3390×10 <sup>4</sup> )	(8.0236 × 10 <sup>3</sup> )
دالة ساندل µg / cm <sup>2</sup>	(8.2209×10 <sup>-4</sup> )	(10.6357×10 <sup>-4</sup> )	(5.9171×10 <sup>-2</sup> )	(2.5000×10 <sup>4</sup> )
حد الكشف L.O.D ppm	(0.0119)	(0.0180)	(0.1050)	(0.0200)
حد التقدير L.O.Q ppm	(0.0398)	(0.0600)	(0.3496)	(0.6660)

عن طريق النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة نستنتج ما يلي :-

1. تم تحضير كاشفين بطريقة الأزوتة التقليدية وهي طريقة بسيطة وذات منتوج عال وكانت وفق ظروف مبسطة.
2. إمكانية استخدام الكاشفين طيفياً بتقدير كميات مايكروغرامية من الكاديوم(II)والزئبق(II) اذ يكون معها معقدات ملونة لها قمم امتصاص اعلى بكثير من قمم الامتصاص العظمى للكاشفين مما يشير الى امكانية استعمال الكاشفين في التقدير الطيفي للأيونات المختارة قيد الدراسة .
3. إن طريقة تقدير الأيونات الكاديوم(II)والزئبق(II) مع الكاشفين المحضرين بسيطة وسريعة بعد تثبيت الظروف الفضلى من الدالة الحامضية وتركيز الكاشف وزمن استقراريه المعقدات وتأثير درجة الحرارة وتعاقب الإضافة ومطاوعته لقانون بير – لامبرت لمدى واسع من التراكيز.
4. القيم السالبة للدوال الترموديناميكية لمعقدات الكاديوم(II)والزئبق(II) دلالة على تلقائية التفاعل وأن هذا التفاعل باعث للحرارة .
5. بعد التوصل الى نتائج تعيين تكافؤية المعقدات بطريقة النسب المولية وطريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) تبين أن نسبة الكاشف للأيون هي (2:1) أي مول واحد من الايون الفلزي الى مولين من الكاشف لكل المعقدات المحضرة قيد الدراسة لكلا الكاشفين لهذا يسلكان الكاشفين سلوك ثنائي السن في عملية التناسق مع الأيونات الفلزية المختارة قيد الدراسة إذ يتم التناسق من خلال نتروجين مجموعة الأزو ونتروجين حلقة الاميدازول وكانت الاشكال المقترحة ثمانية السطوح .
6. تشير قيم التوصيلية الكهربائية ان جميع المعقدات تكون غير الكتروليتية وتكون معقدات ثمانية السطوح مع الأيونات الفلزية المختارة ضمن ظروف التجربة المنتخبة .
7. من خلال استعمال تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء وبروتون الرنين النووي المغناطيسي تم تأكيد تكوين المعقدات المحضرة .
8. من خلال حساب قيم معامل الامتصاص المولاري ودالة ساندل و التوافق والضبط نستنتج بأن هذه الطرق التحليلية حساسة وسهلة وسريعة وذات دقة وضبط وانتقائية جيدة ولا تتطلب أي تعقيدات أو تحضيرات مسبقة مثل الفصل وغيرها.

### 6.3- التوصيات

### Recommendations

بناء على ما تقدم من استنتاجات يمكن اقتراح التوصيات التالية :-

1. دراسة إمكانية استعمال الكاشفين في تقدير أيونات أخرى في اوساط مختلفة وذلك لتكوينها معقدات ملونة مع الكاشفين قيد الدراسة يتم الاستفادة منه في التقدير الطيفي في مجالات الطب والأدوية.
2. إمكانية استعمال الكاشفين المحضرين قيد الدراسة في دراسة استخلاص بعض العناصر الانتقالية لقابليته على التناسق مع الكثير من هذه الأيونات.
3. استعمال هذه الطريقة التحليلية في مجالات تطبيقية أخرى مع العناصر التي يتفاعل معها الكاشفين مثل المياه الصناعية , التربة , المواد الصيدلانية والمواد الغذائية وغيرها .
4. دراسة الفعالية البيولوجية للكواشف المحضرة ومعقداتها وذلك لاحتوائها على مجموعة الازوميثين الفعالة.
5. إمكانية استثمار تفاعلات كبس لتحضير كواشف جديدة تكون حساسة ودقيقة لتقدير الأيونات قيد الدراسة .
6. إمكانية اقتران هذه الطريقة مع طرق الاستخلاص بنقطة الغيمة لتقدير أيونات الكاديوم(II)والزئبق (II) بطرق ذات حساسية عالية.

المصادر

**Reference**



## References

## المصادر

1. Christian, G. D., Dasgupta, P. K., and Schug, K. A. (2013). Analytical chemistry. John Wiley and Sons.
2. مؤيد العبايجي, ثابت سعيد الغبشة, "مبادئ الكيمياء التحليلية", الطبعة الأولى, دار الكتب والنشر, جامعة الموصل.
3. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., and Crouch, S. R. (2013). Fundamentals of analytical chemistry. Cengage learning.
4. Dzwigol, H. (2020). Innovation in marketing research: quantitative and qualitative analysis.
5. D'Atri, V., Fekete, S., Clarke, A., Veuthey, J. L., and Guillarme, D. (2018). Recent advances in chromatography for pharmaceutical analysis. Analytical chemistry, 91(1), 210-239.
6. Saleh, T. A. (2020). Trends in the sample preparation and analysis of nanomaterials as environmental contaminants. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 28, e00101.
7. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., and Crouch, S. R. (2013). Fundamentals of analytical chemistry. Cengage learning.
8. Abebe, A., and Hailemariam, T. (2016). Synthesis and assessment of antibacterial activities of ruthenium (III) mixed ligand complexes containing 1, 10-phenanthroline and guanide. Bioinorganic chemistry and applications, 2016.
9. Bhatt, V. (2015). Essentials of coordination chemistry: A simplified approach with 3D visuals. Academic Press.
10. Alaysuy, O., Abumelha, H. M., Alsoliemy, A., Alharbi, A., Alatawi, N. M., Osman, H. E., ... and El-Metwaly, N. M. (2022). Elucidating of new hydrazide-based complexes derived from Pd (II), Cu (II) and Cd (II) ions: studies concerning spectral, DFT, Hirshfeld-crystal, biological screening beside Swiss-ADME verification. Journal of Molecular Structure, 1259, 132748.
11. Vogel, A. I. (1961). Text-book of quantitative inorganic analysis including elementary instrumental analysis.
12. Hao, Y., Cui, Y., Peng, J., Zhao, N., Li, S., and Zhai, M. (2019). Preparation of graphene oxide/cellulose composites in ionic liquid for Ce (III) removal. Carbohydrate polymers, 208, 269-275.

13. Attimarad, M., Venugopala, K. N., Al-Dhubiab, B. E., Elgorashe, R. E. E., and Shafi, S. (2021). Development of ecofriendly derivative spectrophotometric methods for the simultaneous quantitative analysis of remogliflozin and vildagliptin from formulation. *Molecules*, 26(20), 6160.
14. de Cervantes, M. Abbey, Edward. *The Monkey Wrench Gang*. JB Lippincott Company, Philadelphia. 1975. Ackerman, Diane. *A Natural History of the Senses*. Random House, New York. 1990. Ackerman, Diane. *The Planets*. William Morrow and Company, Inc., New.
15. Khopkar, S. M. (1998). *Basic concepts of analytical chemistry*. New Age International.
16. Al-Saidi, H. M., Abdel-Fadeel, M. A., and Alharthi, S. S. (2021). Preconcentration and ultrasensitive spectrophotometric estimation of tungsten in soils using polyurethane foam in the presence of rhodamine B: Kinetic and thermodynamic studies, and designing a simple automated preconcentration system. *Journal of Saudi Chemical Society*, 25(8), 101301.
17. Skoog, D. A., Holler, F. J., and Crouch, S. R. (2017). *Principles of instrumental analysis*. Cengage learning.
18. Motiei, H., Jafari, A., & Naderali, R. (2017). Third-order nonlinear optical properties of organic azo dyes by using strength of nonlinearity parameter and Z-scan technique. *Optics and Laser Technology*, 88, 68-74.
19. Khubber, S., Chaturvedi, K., Thakur, N., Sharma, N., and Yadav, S. K. (2021). Low-methoxyl pectin stabilizes low-fat set yoghurt and improves their physicochemical properties, rheology, microstructure and sensory liking. *Food Hydrocolloids*, 111, 106240.
20. Wade, D. M., Mouncey, P. R., Richards-Belle, A., Wulff, J., Harrison, D. A., Sadique, M. Z., ... and POPPI Trial Investigators. (2019). Effect of a nurse-led preventive psychological intervention on symptoms of posttraumatic stress disorder among critically ill patients: a randomized clinical trial. *Jama*, 321(7), 665-675.
21. Weaver, A. A. (2015). *The development of field friendly tools for pharmaceutical analysis*. University of Notre Dame.
22. Barache, U. B., Shaikh, A. B., Deodware, S. A., Dhale, P. C., Kamble, G. S., Lokhande, T. N., and Gaikwad, S. H. (2019). Sensitive and selective liquid-liquid extractive spectrophotometric determination of Bismuth (III) from water,

- pharmaceuticals and synthetic mixtures. *Groundwater for Sustainable Development*, 9, 100221.
23. Ahmed, M. J., Islam, M. T., and Farhana, F. (2019). A highly sensitive and selective spectrofluorimetric method for the determination of cerium at pico-trace levels in some real, environmental, biological, soil, food and bone samples using 2-( $\alpha$ -pyridyl)-thioquinaldinamide. *RSC advances*, 9(44), 25609-25626.
  24. Kurup, P., Sullivan, C., Hannagan, R., Yu, S., Azimi, H., Robertson, S., ... and Howe, G. (2017). A review of technologies for characterization of heavy metal contaminants. *Indian Geotechnical Journal*, 47(4), 421-436.
  25. Ohashi, A., Kiminarita, T., and Watarai, H. (2017). Structural Evaluation of the Aggregate of Palladium (II)-Pyridylazophenol Complex at the Heptane-Water Interface by the Centrifugal Liquid Membrane Method. *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, 24(2), 105-111.
  26. Starý, J. (2013). *The solvent extraction of metal chelates*. Elsevier.
  27. Khan, S., Chen, X., Almahri, A., Allehyani, E. S., Alhumaydhi, F. A., Ibrahim, M. M., and Ali, S. (2021). Recent developments in fluorescent and colorimetric chemosensors based on schiff bases for metallic cations detection: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106381.
  28. Costa, P., Pilli, R., and Pinheiro, S. (2022). *The Chemistry of Carbonyl Compounds and Derivatives*. Royal Society of Chemistry.
  29. Hossain, M. S., Roy, P. K., Zakaria, C. M., and Kudrat-E-Zahan, M. (2018). Selected Schiff base coordination complexes and their microbial application: A review. *Int. J. Chem. Stud*, 6(1), 19-31.
  30. El-Sonbati, A. Z., Mahmoud, W. H., Mohamed, G. G., Diab, M. A., Morgan, S. M., and Abbas, S. Y. (2019). Synthesis, characterization of Schiff base metal complexes and their biological investigation. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(9), e5048.
  31. Ansori, A. N. M., Fadholly, A., Proboningrat, A., Hayaza, S., Susilo, R. J. K., Naw, S. W., ... and Soegijanto, S. (2021). In vitro antiviral activity of *Pinus merkusii* (Pinaceae) stem bark and cone against dengue virus type-2 (DENV-2). *Research Journal of Pharmacy and Technology*, 14(7), 3705-3708.
  32. Udoikono, A. D., Louis, H., Eno, E. A., Agwamba, E. C., Unimuke, T. O., Igbalagh, A. T., ... and Adeyinka, A. S. (2022). Reactive azo compounds as a potential chemotherapy drugs in the treatment of malignant glioblastoma

- (GBM): Experimental and theoretical studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 10, 100116.
33. Li, J., Huo, F., Chen, T., Yan, H., Yang, Y., Zhang, S., and Chen, S. (2021). In-situ construction of stable cathode/Li interfaces simultaneously via different electron density azo compounds for solid-state lithium metal batteries. *Energy Storage Materials*, 40, 394-401.
  34. Wan, H., Li, C., Mahmud, S., and Liu, H. (2021). Kappa carrageenan reduced-stabilized colloidal silver nanoparticles for the degradation of toxic azo compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 616, 126325.
  35. Mutlu, H., Geiselhart, C. M., and Barner-Kowollik, C. (2018). Untapped potential for debonding on demand: the wonderful world of azo-compounds. *Materials Horizons*, 5(2), 162-183.
  36. Rowshanpour, R., and Dudding, T. (2021). Azo synthesis meets molecular iodine catalysis. *RSC advances*, 11(13), 7251-7256.
  37. Maroudas, A., Pandis, P. K., Chatzopoulou, A., Davellas, L. R., Sourkouni, G., and Argiris, C. (2021). Synergetic decolorization of azo dyes using ultrasounds, photocatalysis and photo-fenton reaction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 71, 105367.
  38. Gholami, M. D., Sonar, P., Ayoko, G. A., and Izake, E. L. (2020). A highly sensitive SERS quenching nanosensor for the determination of tumor necrosis factor alpha in blood. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 310, 127867.
  39. Bhat, A. P., and Gogate, P. R. (2021). Degradation of nitrogen-containing hazardous compounds using advanced oxidation processes: a review on aliphatic and aromatic amines, dyes, and pesticides. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123657.
  40. Chen, H., Chen, W., Lin, Y., Xie, Y., Liu, S. H., and Yin, J. (2021). Visible and near-infrared light activated azo dyes. *Chinese Chemical Letters*, 32(8), 2359-2368.
  41. Bait, S., Shinde, S., Adivarekar, R., and Sekar, N. (2022). ESIPT Core Containing Benzothiazole and Benzimidazole Based Fluorescent Acid Azo Dyes for Protein Fiber: Synthesis, Spectral Characteristics, and Fastness Evaluation. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1-22.
  42. Dehkordi, S. H., Farhadian, S., and Ghasemi, M. (2021). The interaction between the azo dye tartrazine and  $\alpha$ -chymotrypsin enzyme: molecular

- dynamics simulation and multi-spectroscopic investigations. *Journal of Molecular Liquids*, 344, 117931.
43. Smith, H. M. (2013). *Torchbearers of Chemistry: Portraits and Brief Biographies of Scientists who Have Contributed to the Making of Modern Chemistry*. Elsevier.
44. Bell, S. (2009). *Drugs, poisons, and chemistry*. Infobase Publishing.
45. Benkhaya, S., M'rabet, S., and El Harfi, A. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1), e03271.
46. E.M. Rufchahi, O.G. Gilani, and A. Aryl, 2019, "heteroaryl azo dyes derived from 6, 8-dichloro-4-hydroxyquinolin-2 (1 H )-one": vol. 135 ,Issue 5.
47. Ahemed, A. A., and Dawood, A. A. (2015). Preparation of some Azo compound by using DOWEX form (Strong H+) Resin as catalyst. *Diyala Journal For Pure Science*, 11(2).
48. Raman, C. D., and Kanmani, S. (2019). Decolorization of mono azo dye and textile wastewater using nano iron particles. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 38(s1), S366-S376.
49. Odey, J. O., Louis, H., Agwupuye, J. A., Moshood, Y. L., Bisong, E. A., and Brown, O. I. (2021). Experimental and theoretical studies of the electrochemical properties of mono azo dyes derived from 2-nitroso-1-naphthol, 1-nitroso-2-naphthol, and CI disperse yellow 56 commercial dye in dye-sensitized solar cell. *Journal of Molecular Structure*, 1241, 130615.
50. Shikhaliyev, N. Q., Kuznetsov, M. L., Maharramov, A. M., Gurbanov, A. V., Ahmadova, N. E., Nenajdenko, V. G., ... and Pombeiro, A. J. (2019). Noncovalent interactions in the design of bis-azo dyes. *CrystEngComm*, 21(34), 5032-5038.
51. Prado, E. S. P., Miranda, F. S., de Araujo, L. G., Fernandes, G. L., Pereira, A. J., Gomes, M. C., ... and Petraconi, G. (2022). Physicochemical Modifications and Decolorization of Textile Wastewater by Ozonation: Performance Evaluation of a Batch System. *Ozone: Science & Engineering*, 1-15.
52. Kadhim, Z. Y., Seewan, A. N., ABD, M. T., and Saud, H. R. (2020). Synthesis, Characterization, Antibacterial Screening and application on the wool fabric of new Bis-azo Compounds derived from 4, 4'-Diaminodiphenylmethane. *International Journal of Pharmaceutical Research*, 12(3), 402-407.
53. Omar, A. Z., El-Rahman, M. A., El-Sadany, S. K., Hamed, E. A., and El-Atawy, M. A. (2021). Synthesis of novel bisazo disperse dyes: Spectroscopic

- characterization, DFT study and dyeing of polyester. *Dyes and Pigments*, 196, 109831.
54. Leulescu, M., Rotaru, A., Pălărie, I., Moanță, A., Cioateră, N., Popescu, M., ... and Rotaru, P. (2018). Tartrazine: Physical, thermal and biophysical properties of the most widely employed synthetic yellow food-colouring azo dye. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134(1), 209-231.
55. Hanafi, M. F., and Sapawe, N. (2020). A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. *Materials Today: Proceedings*, 31, A141-A150.
56. Chompunut, L., Wanaporn, T., Anupong, W., Narayanan, M., Alshiekheid, M., Sabour, A., ... and Shanmuganathan, R. (2022). Synthesis of copper nanoparticles from the aqueous extract of *Cynodon dactylon* and evaluation of its antimicrobial and photocatalytic properties. *Food and Chemical Toxicology*, 113245.
57. Batool, M., Khurshid, S., Qureshi, Z., and Daoush, W. M. (2021). Adsorption, antimicrobial and wound healing activities of biosynthesised zinc oxide nanoparticles. *Chemical Papers*, 75(3), 893-907.
58. Prakash, S., Somiya, G., Elavarasan, N., Subashini, K., Kanaga, S., Dhandapani, R., ... and Sujatha, V. (2021). Synthesis and characterization of novel bioactive azo compounds fused with benzothiazole and their versatile biological applications. *Journal of Molecular Structure*, 1224, 129016.
59. Vargas-de la Cruz, C., and Landa-Acuña, D. (2020). Microbial bioremediation of azo dye through microbiological approach. In *Emerging Technologies in Environmental Bioremediation* (pp. 425-441). Elsevier.
60. Khan, M. N., Parmar, D. K., and Das, D. (2021). Recent applications of azo dyes: a paradigm shift from medicinal chemistry to biomedical sciences. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, 21(9), 1071-1084.
61. Saini, S., and Dhania, G. (2020). Cadmium as an environmental pollutant: ecotoxicological effects, health hazards, and bioremediation approaches for its detoxification from contaminated sites. In *Bioremediation of industrial waste for environmental safety* (pp. 357-387). Springer, Singapore.
62. Mahajan, P., and Kaushal, J. (2018). Role of phytoremediation in reducing cadmium toxicity in soil and water. *Journal of toxicology*, 2018.
63. Anzum, R., Alawamleh, H. S. K., Bokov, D. O., Jalil, A. T., Hoi, H. T., Abdelbasset, W. K., ... and Kurochkin, A. (2022). A review on separation and

- detection of copper, cadmium, and chromium in food based on cloud point extraction technology. *Food Science and Technology*, 42.
64. Nadeem, M., Qureshi, T. M., Ugulu, I., Riaz, M. N., An, Q. U., Khan, Z. I., ... and Dogan, Y. (2019). Mineral, vitamin and phenolic contents and sugar profiles of some prominent date palm (*Phoenix dactylifera*) varieties of Pakistan. *Pak J Bot*, 51(1), 171-178.
65. Hawal, L. H., Allah, S. A., and Karbol, M. S. (2021, May). Cadmium ions adsorption from aqueous solutions by Bentonite clay, fixed bed column. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1895, No. 1, p. 012040). IOP Publishing.
66. Hayat, M. T., Nauman, M., Nazir, N., Ali, S., and Bangash, N. (2019). Environmental hazards of cadmium: past, present, and future. In *Cadmium toxicity and tolerance in plants* (pp. 163-183). Academic Press.
67. Sethy, K., Pati, S., Jena, D., and Mishra, C. K. (2020). Heavy metal toxicity in animals: A review. *Pharma Innov. J*, 9, 134-137.
68. Pruchnik, F. P. (2013). *Organometallic chemistry of the transition elements*. Springer Science and Business Media.
69. Lee, S. G. and Choe, H. S. (2001) Spectrophotometric Determination of Cadmium and Copper with Ammonium Pyrrolodinedithiocarbamate in Nonionic Tween 80 Micellar Media. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 22(5), 463-466.
70. Jasim, E. Q., Alasadi, E. A., Fayadh, R. H., and Muhamman-Ali, M. A. (2020) Synthesis and Antibacterial Evaluation of Some Azo-Schiff Base Ligands and Estimation the Cadmium Metal by Complexation. *Systematic Reviews in Pharmacy*, 11(6), 677-687.
71. Alaa, F. H., Abdullah, M. A., and Raghad, H. A. (2011), Preparation and characterization one new azo compound and complexes with metal ions ( $Hg^{+2}$  and  $Cd^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ). *journal of kerbala university*, 9(1).
72. Nalawade, A. M., Nalawade, R. A., Shejwal, R. V., Kamble, G. S., Ling, Y. C., and Anuse, M. A. (2020) Development of a reliable analytical method for the precise extractive spectrophotometric determination of cadmium (II) by using of chromogenic reagent: analysis of real samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-20.

73. Salehi, N., Moghimi, A. and Shahbazi, H. (2021) Magnetic nanobiosorbent (MG-Chi/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) for dispersive solid-phase extraction of Cu (II), Pb (II), and Cd (II) followed by flame atomic absorption spectrometry determination. *IET nanobiotechnology* 15, 575 .
74. Reddy, S. A. et al. (2008) Extractive spectrophotometric determination of trace amounts of cadmium (II) in medicinal leaves and environmental samples using benzildithiosemicarbazone (BDTSC). *J. Hazard. Mater.* 152, 903–909
75. Amiri-Yazani, T., Zare-Dorabei, R., Rabbani, M. and Mollahosseini, A. (2019) Highly efficient ultrasonic-assisted pre-concentration and simultaneous determination of trace amounts of Pb (II) and Cd (II) ions using modified magnetic natural clinoptilolite zeolite: response surface methodology. *Microchem. J.* 146, 498–508.
76. Liu, X., Zhu, Z., Bao, Z., Zheng, H., and Hu, S. (2018) Determination of trace cadmium in rice by liquid spray dielectric barrier discharge induced plasma–chemical vapor generation coupled with atomic fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 141, 15-21.
77. Mohammadi, S. Z., Roohparvar, R. and Taher, M. A. (2016) Simultaneous separation-preconcentration and determination of trace amounts of mercury and cadmium in fruits, vegetables and biological samples. *J. Anal. Chem.* 71, 42–49
78. Gürkan, R., Altunay, N. and Yıldırım, E. (2016) Combination of ultrasonic-assisted cloud point extraction with flame AAS for preconcentration and determination of trace amounts of silver and cadmium in dried nut and vegetable samples. *Food Anal. Methods* 9, 3218–3229 .
79. Sa'adi, A. and Es'haghi, Z. (2019) Azo-phenol ligand surface-active magnetic graphene oxide nanosheets as solid-phase adsorbents for extraction of cadmium in food samples. *J. Food Meas. Charact.* 13, 579–591 .
80. Jawad, S. A. A., and Kareem, I. K. (2021) Synthesis, Characterization and Biological Study of New Azo-Schiff Ligand type N2O2 and It's Divalent Metal Ion Complexes with Zinc, Cadmium and Mercury. *Journals kufa for chemical*, 2(7).
81. Tariq, Z., Saadi, L., and Adnan, S. (2020). Application of Dispersive liquid-liquid micro extraction combined with spectrophotometric technique for preconcentration and determination of Cadmium using new organic reagent. *Research Journal of Pharmacy and Technology*, 13(8), 3631-3637.



82. Soylak, M., Agirbas, M., and Yilmaz, E. A. (2021) new strategy for the combination of supramolecular liquid phase microextraction and UV–Vis spectrophotometric determination for traces of maneb in food and water samples. *Food Chemistry*, 338, 128068.
83. Bernhoft R. A., (2012) "Mercury Toxicity and Treatment", *Journal of Environmental and Public Health*, vol. 2012, pp. 1–10 .
84. Sawatzky, A., Cunsolo, A., Jones-Bitton, A., Middleton, J., and Harper, S. L. (2018). Responding to climate and environmental change impacts on human health via integrated surveillance in the circumpolar north: a systematic realist review. *International journal of environmental research and public health*, 15(12), 2706..
85. Abass, K., Huusko, A., Knutsen, H. K., Nieminen, P., Myllynen, P., Meltzer, H. M., ... and Rautio, A. (2018). Quantitative estimation of mercury intake by toxicokinetic modelling based on total mercury levels in humans. *Environment international*, 114, 1-11.
86. Ackerman, J. T., Herzog, M. P., Evers, D. C., Cristol, D. A., Kenow, K. P., Heinz, G. H., ... and Hartman, C. A. (2019). Synthesis of maternal transfer of mercury in birds: Implications for altered toxicity risk. *Environmental Science and Technology*, 54(5), 2878-2891.
87. Afreen, S., Omar, R. A., Talreja, N., Chauhan, D., and Ashfaq, M. (2018). Carbon-based nanostructured materials for energy and environmental remediation applications. In *Approaches in bioremediation* (pp. 369-392). Springer, Cham.
88. Driscoll, C. T., Mason, R. P., Chan, H. M., Jacob, D. J., and Pirrone, N. (2013). Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects. *Environmental science and technology*, 47(10), 4967-4983.
89. Marczak, M., Budzyń, S., Szczurowski, J., Kogut, K., and Burmistrz, P. (2019). Active methods of mercury removal from flue gases. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(9), 8383-8392.
90. Tatar, J., Brenkus, N. R., Subhash, G., Taylor, C. R., and Hamilton, H. R. (2018). Characterization of adhesive interphase between epoxy and cement paste via Raman spectroscopy and mercury intrusion porosimetry. *Cement and Concrete Composites*, 88, 187-199.
91. Abed ALRudha, M., and Jassem Mohammed, H. (2007). Syntheses, Spectrophotometric determination of mercury (II) using new azo dye 5-[(2-

hydroxy phenyl azo]-4, 6-dihydroxy-2-mercapto pyrimidine. journal of kerbala university, 3(2), 51-60.

92. Alaa S. Amin, (2019) "Solid Phase Extraction Using Polymer-Based C18 Cartridge Modified with Two Phenyl Azo Compounds for Spectrophotometric Determination of Mercury in Water and Environmental Samples", Journal homepage, ISSN: 2229-7928 (Print) 2230-7532.
93. Al-Bagawi, A. H., Ahmad, W., Saigl, Z. M., Alwael, H., Al-Harbi, E. A., and El-Shahawi, M. S. (2017). A simple and low cost dual-wavelength  $\beta$ -correction spectrophotometric determination and speciation of mercury (II) in water using chromogenic reagent 4-(2-thiazolylazo) resorcinol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 187, 174-180.
94. Jawad, S. K., Kadhium, M. U., and Azooz, E. A. (2018). Separation and spectrophotometric determination of iron (III) and mercury (II) via cloud point extraction with new azo-derivative. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 13(5), 1-11em48.
95. Dhahir, S. A. (2015). Determination of mercury and manganese by using new reagent azo after cloud point extraction for some environmental sample in Iraq. *American Journal of Environmental Sciences*, 11(5), 392.
96. Khammas, Z. A., Ibrahim, Z. T., and Al-adilee, K. J. (2015). Two-steps cloud point extraction-spectrophotometric method for separation, pre-concentration and determination of V (IV) and V (V) ions in real samples using laboratory-made organic reagents. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 8(1), 33-48.
97. Hussain, A. F., AL-abbas, S. T., and Eussur, A. K. (2019). Spectrophotometric Determination of Mercury (II) with Michler's thioketon Reagent *Journal of G.*
98. Jawad, S. K., Kadhium, M. U., and Azooz, E. A. (2018). Separation and spectrophotometric determination of iron (III) and mercury (II) via cloud point extraction with new azo-derivative. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 13(5), 1-11em48.
99. Ahmed, M. J., and Alam, M. (2003). A rapid spectrophotometric method for the determination of mercury in environmental, biological, soil and plant samples using diphenylthiocarbazone. *Spectroscopy*, 17(1), 45-52.
100. Li, J., He, F., and Jiang, C. Q. (2006). Highly sensitive spectrofluorometric determination of trace amounts of mercury with a new

fluorescent reagent, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde-8-aminoquinoline. *Analytical sciences*, 22(4), 607-611.

101. Chatterjee, S., Pillai, A., and Gupta, V. K. (2002). Spectrophotometric determination of mercury in environmental sample and fungicides based on its complex with o-carboxy phenyl diazoamino p-azobenzene. *Talanta*, 57(3), 461-465.
102. Abed ALRudha, M., and Jassem Mohammed, H. (2007). Syntheses, Spectrophotometric determination of mercury (II) using new azo dye 5-[(2-hydroxy phenyl azo)-4, 6-dihydroxy-2-mercapto pyrimidine. *journal of kerbala university*, 3(2), 51-60.
103. Khedr, A. M. (2008). Investigation of 3-amino-1, 2, 4-triazole azodye derivatives as reagents for determination of mercury (II). *Chemical Papers*, 62(6), 541-546.
104. Li, J., Lu, W., Ma, J., and Chen, L. (2011). Determination of mercury (II) in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction and back extraction along with capillary zone electrophoresis. *Microchimica Acta*, 175(3), 301-308.
105. Nayif ,A. A., Al-Da'amy, M. A., and Kadhim, S. H.(2022). Spectrophotometric Determination of Cu(II) Using DMIPNI as a New Reagent Derived from 4,5-Diphenyl Imidazole, *International Journal of Drug Delivery Technology*.(Vol.12).
106. Raafid, E., Al-Da'amy, M. A., and Kadhim, S. H. (2020). Determination of Ni(II) in Alloy by Spectrophotometric Method with a new Chromogenic Reagent (IDPBS). *International Journal Of Pharmaceutical Quality Assurance*.(Vol.11).
107. Dunn, C. L., and Pandya, D. D. (2013). *The Chemistry and Bacteriology of Public Health*. Butterworth-Heinemann.
108. Hage, D. S. (2013, August). Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering. In Elsevier Inc..
109. Al-Khateeb, Z. T., Karam, F. F., and Al-Adilee, K. (2019, September). Synthesis and characterization of some metals complexes with new heterocyclic azo dye ligand 2-[2--(5-Nitro thiazolyl) azo]-4-methyl-5-nitro phenol and their biological activities. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1294, No. 5, p. 052043). IOP Publishing.

110. Obaid, S. M., Jarad, A. J., and Al-Hamdani, A. A. S. (2020, November). Synthesis, characterization and biological activity of mixed ligand metal salts complexes with various ligands. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1660, No. 1, p. 012028). IOP Publishing.
111. Kadhum, S. H. (2020). Study of Carcinoma Embryonic Antigen (CEA) and its Relationship to TSH Polymorphisms in Patients with Thyroid Gland Dysfunction. *Systematic Reviews in Pharmacy*, 11(4), 580-582.
112. Kadhum, S. H., and Almosawy, M. G. A. A. M. (2020). *Indo-Asian Journal of Multidisciplinary Research (IAJMR)*.
113. الحيدري – عبد المحسن عبد الحميد , 1992 , التحليل الكيمائي الاولي , بغداد , مطبعة جامعة بغداد , ص 167,168,174
114. Che, Y., Wu, D., Deng, C., Liu, L., and Jia, D. (2016). 5-Bromoindole-3-carboxaldehyde ethylthiosemicarbazone for Hg (II) sensing and removal. *Chemical Physics Letters*, 644, 171-175.
115. Chereches, M., Bejan, D., Chereches, E. I., Alexandru, A., and Minea, A. A. (2021). An experimental study on electrical conductivity of several oxide nanoparticle enhanced PEG 400 fluid. *International Journal of Thermophysics*, 42(7), 1-11.
116. Gaber, M., El-Baradie, K., El-Wakiel, N., and Hafez, S. (2020). Synthesis and characterization studies of 3-formyl chromone Schiff base complexes and their application as antitumor, antioxidant and antimicrobial. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(2), e5348.
117. Mohammed, I. K. (2019). Study of Solvent Effects on the Uv/Visible Spectra of A Newly Synthesized Azo-Dye5-(8-Quinaldinolazo)-Para Phenyl Acetic Acid. *Indian Journal of Forensic Medicine & Toxicology*, 13(4).
118. Al-Mafrgy, M. M., Mohammed, H. A., and Alzahwi, H. M. (2021). Synthesis and Characterization of Some Copper (II) Complexes with New Schiff Bases Ligands. *Kirkuk University Journal-Scientific Studies*, 16(1), 28-47.
119. Pervaiz, M., Sadiq, S., Sadiq, A., Younas, U., Ashraf, A., Saeed, Z., ... and Adnan, A. (2021). Azo-Schiff base derivatives of transition metal complexes as antimicrobial agents. *Coordination Chemistry Reviews*, 447, 214128.
120. Turan, N., Buldurun, K., Adiguzel, R., Aras, A., Turkan, F., and Bursal, E. (2021). Investigation of spectroscopic, thermal, and biological properties of

- FeII, CoII, ZnII, and RuII complexes derived from azo dye ligand. *Journal of Molecular Structure*, 1244, 130989.
121. AL-Khafagi, A. A., Mashkooor, M. S., and Kahlol, M. K. (2020). Determination of Naltrexone by using Phentermine as a New Spectrophotometric Coupling Agent. *Systematic Reviews in Pharmacy*, 11(12), 1655-1660.
122. Shaghaghi, Z., Kouhsangini, P. S., and Mohammad-Rezaei, R. (2021). Water oxidation activity of azo-azomethine-based Ni (II), Co (II), and Cu (II) complexes. *Applied Organometallic Chemistry*, 35(3), e6103.
123. Gassoumi, B., Echabaane, M., Mohamed, F. B., Nouar, L., Madi, F., Karayel, A., ... and Chaabane, R. B. (2022). Azo-methoxy-calix [4] arene complexes with metal cations for chemical sensor applications: Characterization, QTAIM analyses and dispersion-corrected DFT-computations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 264, 120242.
124. Refat, M. S., Saad, H. A., Gobouri, A. A., Alsawat, M., Adam, A. M. A., and El-Megharbel, S. M. (2022). Charge transfer complexation between some transition metal ions with azo Schiff base donor as a smart precursor for synthesis of nano oxides: An adsorption efficiency for treatment of Congo red dye in wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 345, 117140.
125. Almáši, M., Vilková, M., and Bednarčík, J. (2021). Synthesis, characterization and spectral properties of novel azo-azomethine-tetracarboxylic Schiff base ligand and its Co (II), Ni (II), Cu (II) and Pd (II) complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 515, 120064.
126. Kumar, Y., Singh, V. D., Dwivedi, B. K., Singh, N. K., and Pandey, D. S. (2021). Solid state emissive azo-Schiff base ligands and their Zn (ii) complexes: Acidochromism and photoswitching behaviour. *New Journal of Chemistry*, 45(1), 199-207.
127. Nikpassand, M., Keyhani, A., Fekri, L. Z., and Varma, R. S. (2022). Mechanochemical synthesis of azo-linked 2-amino-4H-chromene derivatives using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>@ KIT-6-NH<sub>2</sub>@ Schiff-base complex nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, 1251, 132065.
128. Pundi, A., Chen, J., Chang, C. J., Hsieh, S. R., Lee, M. C., Chou, C. H., and Way, T. D. (2021). Naked-eye colorimetric and turn-on fluorescent Schiff base sensor for cyanide and aluminum (III) detection in food samples and cell

- imaging applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 262, 120139.
129. Omar, Z. T., Jadhav, S., Pathrikar, R., Shejul, S., and Rai, M. (2021). Synthesis, Magnetic Susceptibility, Thermodynamic Study and Bio-Evaluation of Transition Metal Complexes of New Schiff Base Incorporating INH Pharmacophore. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1-15.
130. Abu-Dief, A. M., El-Metwaly, N. M., Alzahrani, S. O., Alkhatib, F., Abualnaja, M. M., El-Dabea, T., and Ali, M. A. E. A. A. (2021). Synthesis and characterization of Fe (III), Pd (II) and Cu (II)-thiazole complexes; DFT, pharmacophore modeling, in-vitro assay and DNA binding studies. *Journal of Molecular Liquids*, 326, 115277.
131. Isaeva, V. A., Kipyatkov, K. A., Gamov, G. A., and Sharnin, V. A. (2021). Composition and Stability of Copper (II) Complexes with [2.2. 2] Cryptand in Aqueous and Aqueous Ethanol Solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 95(5), 968-973.
132. Alabugin, A., Aliukov, S., and Osintsev, K. (2021). Combined approach to analysis and regulation of thermodynamic processes in the energy technology complex. *Processes*, 9(2), 204.
133. Kitanine, N., and Kulkarni, G. (2021). Form Factors of the Heisenberg Spin Chain in the Thermodynamic Limit: Dealing with Complex Bethe Roots. *SIGMA. Symmetry, Integrability and Geometry: Methods and Applications*, 17, 112.
134. Fialkovsky, I., Lutskiy, D., Alekseev, A., & Blinov, A. (2021). Modelling the effect of temperature on the stability of bromide and carbonate complexes of europium, gadolinium, terbium and determination of their thermodynamic functions. In *Materials Science Forum* (Vol. 1031, pp. 103-108). Trans Tech Publications Ltd.
135. Wang, X., Beck, A., van Bokhoven, J. A., and Palagin, D. (2021). Thermodynamic insights into strong metal–support interaction of transition metal nanoparticles on titania: simple descriptors for complex chemistry. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(7), 4044-4054.
136. del Pino Alemán, T., Bueno, J. T., Casini, R., and Sainz, R. M. (2020). The magnetic sensitivity of the resonance and subordinate lines of Mg II in the solar chromosphere. *The Astrophysical Journal*, 891(1), 91.

137. Jin, Z., Yi, X., Yang, J., Zhou, M., Wu, P., and Yan, G. (2021). Liposome-Coated Arsenic–Manganese Complex for Magnetic Resonance Imaging-Guided Synergistic Therapy Against Carcinoma. *International Journal of Nanomedicine*, 16, 3775.
138. Jin, G. Q., Guo, L. J., Zhang, J., Gao, S., and Zhang, J. L. (2022). Luminescent Metal Complexes for Bioassays in the Near-Infrared (NIR) Region. *Topics in Current Chemistry*, 380(5), 1-26.
139. Danilova, J. S., Avdoshenko, S. M., Karushev, M. P., Timonov, A. M., and Dmitrieva, E. (2021). Infrared spectroscopic study of nickel complexes with salen-type ligands and their polymers. *Journal of Molecular Structure*, 1241, 130668.
140. El-Sonbati, A. Z., Mahmoud, W. H., Mohamed, G. G., Diab, M. A., Morgan, S. M., and Abbas, S. Y. (2019). Synthesis, characterization of Schiff base metal complexes and their biological investigation. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(9), e5048.
141. Hadi, M. A., and Kareem, I. K. (2020). synthesis, Characterization and Spectral Studies of a new Azo-Schiff base Ligand Derived from 3, 4-diamino benzophenone and its Complexes with Selected Metal Ions. *Research Journal in Advanced Sciences*, 1(1).
142. Kayed, S. F. (2022). Metal complexes of azo compounds: Synthesis, characterization, molecular modeling and degradation study by gamma radiation. *Inorganic Chemistry Communications*, 109634.
143. Prakash, S., Somiya, G., Elavarasan, N., Subashini, K., Kanaga, S., Dhandapani, R., ... and Sujatha, V. (2021). Synthesis and characterization of novel bioactive azo compounds fused with benzothiazole and their versatile biological applications. *Journal of Molecular Structure*, 1224, 129016.
144. Selivanova, G., Skolyapova, A., Wang, J., Karpova, E., Shundrina, I., Bagryanskaya, I., and Amosov, E. (2022). Azo dyes containing 1, 3, 4-thiadiazole fragment: synthesis and properties. *New Journal of Chemistry*, 46(4), 1929-1942.
145. Emori, W., Ogunwale, G. J., Louis, H., Agwamba, E. C., Wei, K., Unimuke, T. O., ... and Adeyinka, A. S. (2022). Spectroscopic (UV-vis, FT-IR, FT-Raman, and NMR) analysis, structural benchmarking, molecular properties, and the in-silico cerebral anti-ischemic activity of 2-amino-6-ethoxybenzothiazole. *Journal of Molecular Structure*, 133318.

## Abstract

The study included the preparation and diagnosis of two reagents and complexes of metal ions Cd(II) and Hg(II), and the reagents were prepared by the traditional nitrogenous method and the first reagent was prepared in two steps, the first step included the reaction of (P-aminoacetophenone) with (P-nitroaniline) (Schiff base preparation), and the second step was the reaction of the product with (4,5-diphenylimidazole) to give the reagent [ 1-(4-(((4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-yl)diazenyl)methyl)phenyl)-N-(4-nitrobenzyl)ethan-1-imine(DMIPNI)], As for the second reagent, it was prepared by nitrogen reaction from the reaction of (sulphadiazine) with (imidazole) to give the reagent [ 4-((imidazole-2-yl)diazenyl)-N-(pyrimidin-2-yl) benzenesulfonamide (IDPBS)].

Diagnostics reagents and complexes by infrared (FT-IR) spectroscopy as well as  $^1\text{H-NMR}$  proton nuclear magnetic resonance spectrum, Some physical properties of complexes such as solubility, melting point, electrical conductivity and magnetic sensitivity were studied

The optimal conditions for the formation of complexes were determined, such as the effect of the concentration of the reagent solution, the pH, the time period for the stability of the formed complexes, the effect of temperature on the stability of the complexes and the order of addition. The ranges of concentrations that obey the Beer-Lambert law were also determined through calibration curves within the range (0.056-1.120) $\mu\text{g/mL}$  for the cadmium(II) complex and (0.1-2.0) $\mu\text{g/mL}$  for the mercury(II) complex for both reagents, from it, sandell's function , molar absorption coefficient and correlation coefficient were determined for the spectrophotometric estimation method.



The equivalence of the prepared complexes was also studied by finding the ratio of the metal ion to the reagent (M:R) using the molar ratios method and the method of continuous changes. The results indicate that the ratio was reagent (2:1) metal for all the complexes and for both reagents, the stability constants were also calculated ( $4.1216 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1}$ ,  $2.7368 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1}$ ) for cadmium(II) and mercury(II) complexes respectively with reagent(DMIPNI) and ( $4.8272 \times 10^8 \text{ L.mol}^{-1}$ ,  $2.2071 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1}$ ) for cadmium(II) and mercury(II) complexes respectively with reagent (IDPBS).

In addition, the thermodynamic functions ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) were calculated for the prepared complexes under study at a range of temperatures (15-65) $^{\circ}\text{C}$ , It was found that the stability constants of the complexes for both reagents decrease with increasing temperature, because they are exothermic reactions, and the reactions of forming all complexes occur spontaneously, and this is what was observed through the values of change in free energy. The charge of the dissolved complexes was determined using the electrical conductivity and magnetic sensitivity device, and the result was that all the complexes are uncharged, from which we conclude that the complexes formed are octahedral.

Also, the precision, accuracy and sensitivity of the spectroscopic analytical method used were determined by using standard solutions of the selected ions with standard solutions of reagents, From it, the standard deviation, the relative standard deviation and the percent relative error, whose limits did not exceed ( $\pm 5$ ), and the percentage recovery with three different concentrations, and from it we conclude that the spectral method used is of good accuracy, precision and sensitivity.

This spectrophotometric method was applied in laboratory prepared models for the determination of cadmium and mercury using reagents (DMIPNI)and(IDPBS) on laboratory samples with different concentrations, the results were very close and good, which indicates that the proposed method in the study is fast, economical, highly sensitive and selective.



**University of kerbala**

**Spectrophotometric determination of Cadmium Cd(II) and Mercury Hg(II) ions Using Azo – Azo Schiff organic reagent derived from Imidazole**

**A Thesis**

**Submitted to the College of Education for Pure Sciences, University of Kerbala  
as part of the Requirements for obtaining a Master's Degree in Chemistry**

**By :**

**Muntadher Mohammed Ali**

**Supervised by :**

**Prof.Dr. Muneer A. Abbas Al-Da'amy**

**Second Supervision :**

**Prof. Salih H. kadhim**

**1444A.H**

**2022A.D**