

## تحديد الرصاص بكاشف ابروكروم الأزرق SE باستخدام الطريقة الطيفية الضوئية

ناجي عبد الله المسهلي<sup>(1)</sup> ومالك عقدة<sup>(1)</sup> ومحمود أبو دان<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية

<sup>(2)</sup> قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة حلب – حلب – سورية

تاريخ الإيداع 2011/02/07

قبل للنشر في 2011/08/22

### الملخص

طُوِّرت طريقة طيفية ضوئية بسيطة وحساسة لتحديد الرصاص (II) باستخدام كاشف ابروكروم الأزرق، تعتمد هذه الطريقة على تشكيل معقد بلون بنفسجي عند  $\text{pH} = 8$ ، يملك قمة امتصاص أعظمية عند طول موجة  $592 \text{ nm}$ . حددنا الشروط المثلى لتشكيل المعقد من  $\text{pH}$ ، والمحلول الوافي، ودرجة الحرارة والمذيبات، لاحظنا أن المعقد يتشكل لحظياً ويبقى مستقرًا لمدة 12 يوماً. درسنا نسبة الارتباط في المعقد المتشكل بطريقة التغير المستمر، طريقة النسبة الجزيئية وطريقة تحديد الميل كانت النسبة بين الكاشف:الشاردة 2:3، وكان المجال الخطي للتركيز وفقاً لقانون لامبرت - بير طردياً خطياً ضمن المجال  $1.0-8.5 \text{ ppm}$ ، وأصغر تركيز أمكن تحديده للرصاص هو  $1.56 \mu\text{g/ml}$  بانحراف عياري نسبي لا يتجاوز  $2.459\%$  وحساسية ساندل  $0.01036 \mu\text{g cm}^{-2}$  وكان معامل الامتصاص الجزيئي للمعقد  $4 \times 10^5 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . تمكنا في هذه الطريقة من تحديد الرصاص (II) بدقة وحساسية كبيرتين دون حدوث أي تداخل مع عدد من شوارد العناصر المعدنية.

الكلمات المفتاحية: الرصاص، ابروكروم الأزرق، التحليل الطيفي الضوئي.

## Determination of Lead with Eriochrome blue SE Reagent by Spectrophotometric method

N. A. AL-Masehali<sup>(1)</sup>; M. Okdeh<sup>(1)</sup>  
and M. Abou dane<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Department of chemistry, Faculty of sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria

<sup>(2)</sup> Department of chemistry, Faculty of sciences, Aleppo University, Aleppo, Syria

Received 07/02/2011

Accepted 22/08/2011

### ABSTRACT

A simple and sensitive spectrophotometric method has been developed for determining lead (II) with Eriochrome blue S. E. This method relies on the formation of a stable violet colored complex at pH= 8 where it has a maximum absorption at 592 nm. The optimal conditions for the formation of the complex were studied. However, the complex is formed momentarily, but it is stable for 12 days. The molecular ratio was investigated by the continuous variation method, mole Ratio and slope ratio. The ion reactive ratio (ion: reagent) were 2:3, Lambert - Beer's law was obeyed in the concentration range of 1.0-8.5 ppm with detection limit of 1.56 µg/ml, relative standard deviation not exceed 2.459%. Sandell sensitivity was 0.01036 µg cm<sup>-2</sup> and molar absorptivity was 4×10<sup>5</sup> l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. by this method could determine lead (II) with high precision, accurate and sensitive, without any interferences with a number of metal ions.

**Key words:** lead (II). Eriochrome blue S.E .spectrophotometry

## 1- المقدمة:

يعدُّ الرصاص من أشد العناصر خطراً على البيئة، وذلك بسبب انخفاض ذوبانيته في الماء والمحلات، لكنه أقل انتشاراً في البيئة من العناصر الملوثة الأخرى مثل الزنك أو الكاديوم<sup>[1]</sup>. وعادة توجد هذه العناصر مع النحاس في العديد من العينات الحقيقية، والمواد الغذائية. وتشكل هذه العناصر مستوىً عالياً من الخطورة في الميزان الكيميائي في النظام البيئي<sup>[2]</sup>. كما يعدُّ تسمم الإنسان بالرصاص من أكثر المشكلات الصحية والبيئية في البلدان جميعها<sup>[3]</sup>. بسبب التأثير المضاد الرئيسي في النظام العصبي، يحدث تداخل بينه وبين إنزيم يسمى حمض (AIAI) Delta-aminolevulinic وهو عبارة (بروتين مغلف بالخاصين الذي هو مهم في التركيب الحيوي ويعمل كعامل مساعد في الهيموغلوبين) الذي يؤثر في الجهاز العصبي خاصة الأطفال، والجنين في بطن أمه<sup>[4,5,6,7,8]</sup>. درس العديد من الباحثين تحديد الرصاص (II) بعدد من التقنيات نذكر منها تقنية<sup>[9]</sup> GFAAS، ICP-MS<sup>[10]</sup>، HG-AFS<sup>[11]</sup>، حُدِّد الرصاص أيضاً بطريقة الامتصاص الذري بالفنر الغرافيتي حيث استخدم<sup>[12]</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> كعامل معدل يحقن بشكل آني مع 0.5% حمض طرطريك مع ماء مقطر، وكان حد الكشف لهذه الطريقة 0.3µg l<sup>-1</sup> للرصاص بانحراف معياري نسبي 3.0% (RSD)<sup>[12]</sup>. مع تفضيل هذه التقنيات إلا أنها ذات كلفة عالية، وقد لا تتوفر دائماً في المختبرات، ولذا ينبغي البحث عن طريقة بسيطة وسريعة ورخيصة الثمن تكون ضمن الاهتمامات بالتطبيقات التحليلية، تعد الطرائق الطيفية من الطرائق الأكثر استخداماً في تقدير العناصر نظراً لبساطتها، ولرخص كلفتها، فقد قام jankrzek وآخرون بتقدير الرصاص (II)، والحديد (III)، والبزموت في المعقدات مع 1,2-diaminocyclohexane-N,N,N,N-Tetraacetic acid، وقد أعطت الطريقة الموصوفة نتائج موثوقاً بها ضمن حدود كشف في المجال (0.09-1.75µg ml<sup>-1</sup>) وبتحسن عال في الأداء (96.08% - 97.81%)<sup>[13]</sup>. كما قُدِّر الرصاص بطريقة التبادل الشاردي مع التدفُّق بالحقن على أساس الامتصاص الكيميائي للرصاص (II) عند pH=7، وصل حد الكشف إلى 0.0031 ng ml<sup>-1</sup> وانحراف معياري قياسي تقدر<sup>[14]</sup> 3.78%. أجريت أيضاً دراسة لتقدير الرصاص في نهر بارانا باستخدام كاشف 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-diethylamino phenol (5-Br-PADAP) عند (pH= 8.5-10) بحد كشف يقدر 2.40µg l<sup>-1</sup> وانحراف معياري نسبي 1.7% (RSD)، طبقت هذه الطريقة بنجاح لتقدير الرصاص (II) في المياه الطبيعية السطحية لنهر بارانا<sup>[15]</sup>. قام Humaira وآخرون بتقدير الرصاص في عينات بيولوجية بالطريقة الطيفية حيث قُدِّر الرصاص في دم الإنسان والبول بامتصاصية جزيئية تقدر 3.99×10<sup>-5</sup> l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> وحساسية ساندل 30ng cm<sup>-2</sup> ضمن المجال الخطي<sup>[16]</sup> (0.06-60.0ng l<sup>-1</sup>). تم التقدير الآني لكل من آثار الرصاص والكاديوم بالطريقة الطيفية الضوئية، وتستند هذه الطريقة إلى سرعة تفاعل 1 Arsnazo

بواسطة بيروكسيد الهيدروجين في محلول الأمونيا عند درجة (C 90±0.5) مدة 4 دقائق وعند طول موجي  $\lambda_{max}=511\text{nm}$ ، وكان المجال الخطي للرصاص ( $0.002-0.25\mu\text{gml}^{-1}$ )، في حين المجال الخطي للكاديوم ( $0.002-0.30\mu\text{gml}^{-1}$ )، بانحراف معياري نسبي 3.0% (RSD) للرصاص، 2.6% للكاديوم<sup>[17]</sup>. يعدُّ Ereiochrom Blue SE كاشفاً حساساً استعمل كمشعر في تقدير كثير من الشوارد المعدنية في المعقدات<sup>[18]</sup>. واستعمل كمشعر للخارصين، والكاديوم، والمغنزيوم، والنيكل، والمنغنيز بطريقة المعايرة مع EDTA<sup>[19]</sup>. كما استخدم الكاشف لتقدير النحاس بطريقة الامتصاص الذري عند pH (3.0-10.0) وحد كشف  $1.3\mu\text{g/l}$ ، وبانحراف قياسي نسبي 3.3% لكل  $2.5\text{ mg/l}$  من العينة المحللة، حيث قدر في مياه البحر، ومحلول غسيل الكلى<sup>[20]</sup>.

## 2- أهمية البحث:

تركز هدف البحث على تطوير طريقة بسيطة وسريعة غير مرتفعة التكاليف، تمتاز بدقة وصحة عاليتين لتحديد تركيز الرصاص في عينات بيئية. إذ نأمل من خلال هذا البحث القيام بإسهام فعال ضمن النظام الوطني لمراقبة الملوثات البيئية ومنها الرصاص الذي يهدد الإنسان بكثير من الأمراض. ويمكن تلخيص أهداف البحث:

- استخدام كاشف الأبروكروم الأزرق SE لتشكيل معقد ملون مع الرصاص
- دراسة الخصائص الطيفية للمعقد المتشكل والاعتماد عليها في تطوير طريقة لتعيين تركيز الرصاص في عينات بيئية.

## 3- مواد البحث وطرائقه

اعتمد أسلوب البحث العلمي التطبيقي على دراسة آلية تشكل المعقدات وتحديد الشروط المثلى لتشكيلها سواء في الوسط المائي أو في الطور العضوي، فضلاً عن إمكانية الاستفادة من المسح المرجعي الذي أجري في هذا المجال عبر شبكة الإنترنت أو المكتبات العامة.

### الأجهزة والأدوات المستخدمة:

استخدمنا في هذا البحث الأجهزة الآتية:

- 1- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Vis –Spectrophotometer كوري الصنع نموذج PLUS(OPTIMA) SP-30000 ثنائي الحزمة يغطي المجال (200 -1100 nm) يتسع لسبع خلايا دفعة واحدة، وصل هذا الجهاز بكمبيوتر مزود ببرنامج خاص يتحكم به لإجراء الاختبارات الممكنة كلها، كما زود الجهاز بطابعة لإخراج النتائج.
- 2- جهاز امتصاص ذري 220 Atomic Absorption أمريكي الصنع نوع Varian.

3- مقياس pH رقمي إنتاج شركة Sartorius نموذج PB-11 مزود بمسرى زجاجي جمعي مع مجس حراري.

4- ميزان تحليلي بدقة 0.0001g من نوع Sartorius نموذج PB-11 ياباني الصنع.

5- خلاط كهربائي مغناطيسي مع سخان أمريكي من شركة THERMOLYNE/ SYBRO

#### المحاليل والمواد المستخدمة

استخدمت مجموعة من المواد الكيميائية النقية لإنجاز هذا البحث هي الأسيتون 99.5% والكلورفورم 99.8% والبيريدين 98% والبربانول-1 والبربانول-2 95% والايثانول (99.7-100%) وثنائي ميثيل فورم أميد 99% إنتاج شركة (BDH) البريطانية وإيروكروم الأزرق SE 99.3% الميثانول 99.8% والبنزالدهيد 99.8% وماءات الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم وحمض كلور الماء وحمض الخل وحمض الفوسفور ومحاليل عيارية قياسية من نترات المعادن الآتية: k، Na، Zn، Mn، pb، As، Ti، V، Hg، Ni، Fe، Co، Cu، Cd، Al، Mg، Cr، Mo وبتركيز 1000mg/l إنتاج شركة (MERCK) الألمانية

#### 1-المحاليل الواقية:

حُضرت المحاليل الواقية الآتية:

**محلول بريتون:** حُضرت محلول يحتوي كلاً من حمض الخل وحمض الفسفور وحمض البور تركيز كل منها 0.1M. أُضيف إلى 30ml من المزيج محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 2M حتى الوصول إلى قيمة pH المطلوبة، ثم مُدّد المحلول حتى 100ml. حصلنا بهذه الطريقة على مجموعة من المحاليل قيمة pH لها تراوح بين 2.0 و 12.0.

**واقى الخل:** حُضرت عدة محاليل من واقى خللات الأمونيوم تراوح قيمة pH لها في المجال 5.0-9.5، وذلك بإضافة الكمية اللازمة من محلول حمض الخل تركيزه 0.4M إلى 20ml من محلول هيدروكسيد الأمونيوم تركيزه 0.4M مدد المحلول بالماء المقطر حتى 100ml.

**واقى البورات:** أُضيفت الكمية المناسبة من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1M إلى 50ml من مزيج يحوي حمض البور وكلوريد البوتاسيوم تركيز كل منهما 0.1M، ثم مُدّد المحلول حتى 100ml بالماء المقطر. حُضرت بهذه الطريقة عدة محاليل في مجال pH تراوح بين 8.0-10.2.

**الواقى النشادري:** حُضرت عدة محاليل من الواقى النشادري تراوح قيمة pH لها في المجال 7.0-12.0، وذلك بإضافة الكمية اللازمة من محلول هيدروكسيد الأمونيوم 0.1M

إلى 25ml من محلول كلوريد الأمونيوم تركيزه 0.1M مددت المحاليل بالماء المقطر حتى 100ml.

#### 2- محلول الرصاص:

حُضِرَ محلول عياري بتركيز  $2 \times 10^{-2} M$  بحل 0.7586g من خلات الرصاص  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  في ماء مقطر مدد المحلول بالماء المقطر حتى 100ml. أخذ 2.5ml من المحلول المحضّر ووضع في دورق حجمي سعة 100ml وأكمل الحجم حتى العلامة لنحضر بذلك محلولاً ذا تركيز  $5 \times 10^{-4} M$ .

#### 3- محلول الكاشف (Q)(Eriochromblue SE)

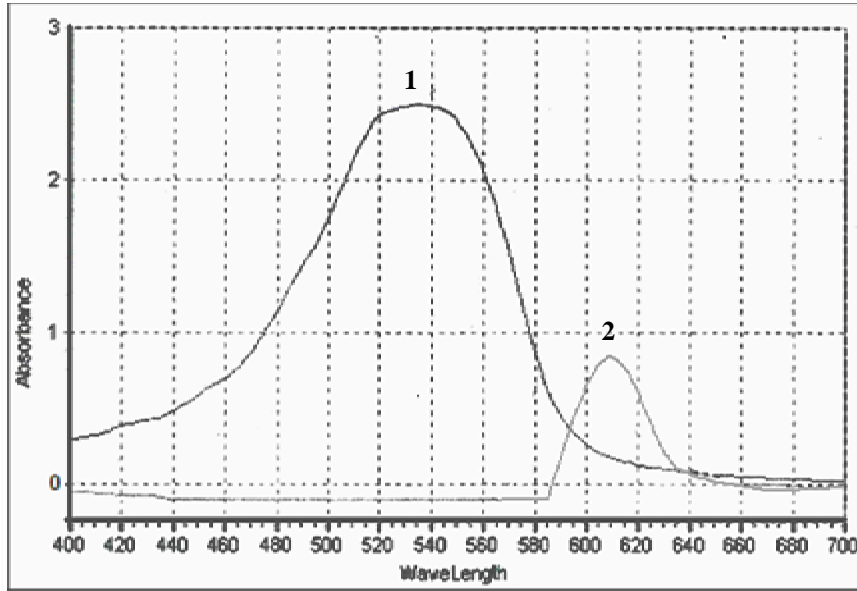
حُضِرَ محلول الكاشف بتركيز  $2 \times 10^{-2} M$  من إذابة 1.0376 g من الكاشف في ماء مقطر ثم مُدِدَ المحلول حتى 100 ml. أخذ حجم 2.5 ml من المحلول المحضّر ووضع في دورق حجمي سعة 100 ml وأكمل الحجم حتى العلامة لنحضر بذلك محلولاً تركيزه  $5 \times 10^{-4} M$ .

#### 4- الإجراءات:

بأخذ 4 ml من الكاشف بتركيز  $5 \times 10^{-5} M$  إلى دورق حجمي سعة 10 ml ثم أُضيف إليه 2 ml من محلول شاردة الرصاص (II) بتركيز  $5 \times 10^{-5} M$  ثم أُضيف 1 ml من محلول وافي الخلات، وأكمل الحجم حتى العلامة بالماء المقطر، يتشكل مباشرة معقد بلون وردي، مُسح طيف المعقد بوجود محلول مقارن يحوي الكاشف ومحلول الوافي، لاحظنا ظهور قمة امتصاص عظمى عند  $\lambda_{max} = 592 nm$  مقارنة بمحلول الكاشف الذي يبدي قمة امتصاص عظمى  $\lambda_{max} = 528 nm$ ، كررت التجارب باستخدام مجموعة من المذيبات العضوية كمزائج مع الماء وجدنا أنه عند إضافة مزيج من كحول ايثانول بنسبة 30% مع 70% من الماء المقطر لتحضير محلول الكاشف وبالإجراءات السابقة نفسها في تحضير المعقد بأخذ 4 ml من الكاشف المذاب في (30% ايثانول + 70% ماء مقطراً) المضاف إليه 2 ml من محلول شاردة الرصاص بالتركيز السابقة نفسها مع إضافة 1 ml من محلول وافي الخلات وإكمال الحجم حتى العلامة بالماء المقطر، ثم وضع الدورق في حمام مائي عند الدرجة  $50^\circ C$  مدة دقيقتين، مُسح طيف المعقد لاحظنا حصول انزياح قمة المعقد إلى عند  $\lambda_{max} = 610 nm$  في حين انزاحت قمة الكاشف إلى  $\lambda_{max} = 530 nm$  كما هو موضح بالشكل (1) وعند طول الموجه هذه تُرست الشروط المثلى في تشكيل المعقد.

#### 5- النتائج والمناقشة:

يشكل الرصاص الثنائي مع الايروكروم الأزرق معقداً ثابتاً يملك قمة امتصاص عظمى عند  $\lambda_{max} = 610 nm$  مقارنة بمحلول الكاشف الذي يبدي قمة امتصاص عظمى عند  $\lambda_{max} = 530 nm$ ، كما هو موضح في الشكل (1)



الشكل (1) طيف الامتصاص في المجال المرئي لمحاليل من

1- الكاشف Q بتركيز  $20 \times 10^{-5}$  ppm مقابل الماء المقطر.

2- الكاشف Q بتركيز  $20 \times 10^{-5}$  ppm + [pb<sup>+2</sup>] بتركيز  $10 \times 10^{-5}$  ppm.

درُست الشروط المثلى اللازمة لتشكيل المعقد ولتحقيق ذلك أُجريت الدراسات الآتية:

1-5- نوع المحلول الوافي وتسلسل الإضافات:

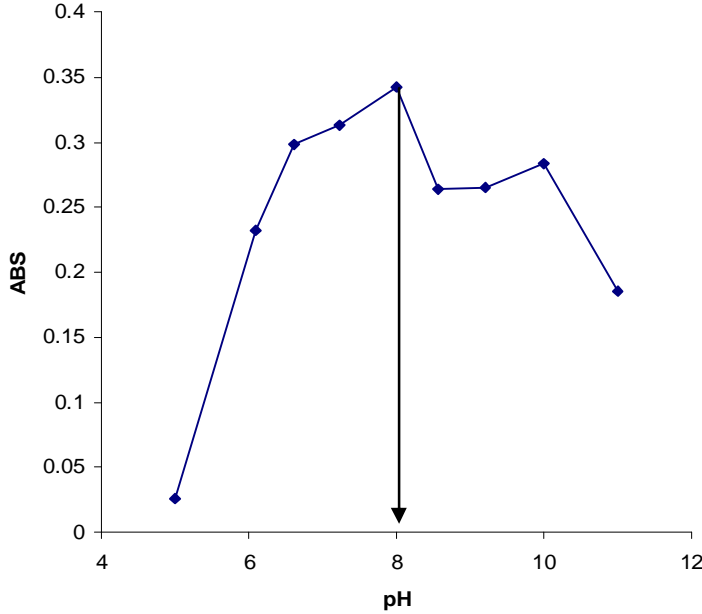
درُس تأثير المحاليل الواقية الآتية: بريتون، والبورات، والخلات والواقى النشادري في تشكيل المعقد Q-pb<sup>+2</sup>. فوجدنا أن النتائج تكون متقاربة من خلال قراءة امتصاصية المعقد عند طول موجة الامتصاص الأعظمي  $\lambda_{max} = 610$  nm. لكن واقى الخلات كان يعطينا سرعة في تشكيل المعقد لذلك اخترناه في دراستنا. درُست أيضاً احتمالات تسلسل الإضافات كلها فوجدنا أن التسلسل الأنسب الإضافات يبدأ بوضع الكاشف أولاً ثم شاردة الرصاص ثم تسخين المحلول عند الدرجة  $50^\circ\text{C}$  مدة دقيقتين وبعدها إضافة محلول الواقى وأخيراً المحل فالتمديد بالماء إلى الحجم المطلوب. وهذا التسلسل يزيد من سرعة تشكل المعقد المدروس.

الجدول (1) العلاقة بين امتصاصية المعقد وتسلسل الإضافات

الامتصاصية	تسلسل الإضافات	ترقيم
0.485	الكاشف + الشاردة + واقى الخلات	1
0.484	الشاردة + الكاشف + واقى الخلات	2
0.445	الكاشف + واقى الخلات + الشاردة	3

### 2-5- تحديد قيمة pH المحلول الواقى:

رُسمت العلاقة بين قيم الامتصاصية العظمى للمعقد بدلالة القيم المختلفة pH من واقى الخلات تراوح بين (5.0-9.5)، عند طول موجة الامتصاص الأعظمي  $\lambda_{max}=610nm$  نلاحظ أن القيمة العظمى لامتصاصية المعقد كانت عند pH=8.0، ومن ثم اخترنا هذه القيمة كقيمة مثلى لتشكيل المعقد في دراستنا اللاحقة ويوضح ذلك الشكل (2).



الشكل (2) تغير امتصاصية المعقد بتغير قيمة المحلول pH

### 3-5- تأثير درجة الحرارة والزمن:

درُس تأثير درجة الحرارة ضمن المجال  $25-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  للوقوف بدقة على مدى تأثيرها في تحسين امتصاصية المعقد من جهة وعلى ثباتها من جهة أخرى، وجدنا أن تغيرات درجة الحرارة لا تؤثر في ثبات المعقد حتى الدرجة  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  وبعد هذه الدرجة تبدأ قيمة الامتصاص في الانخفاض وتحدث تغيرات ضعيفة في ثبات المعقد. ويبقى المعقد مستقرًا أكثر من 12 يوماً، انظر إلى الجدول (2).

الجدول (2) تأثير درجة الحرارة في الامتصاصية

درجة الحرارة $^{\circ}\text{C}$	70	60	50	40	25
الامتصاصية	0.450	0.455	0.460	0.440	0.440



## 4-5- تأثير المذيبات:

دُرِس تأثير بعض المذيبات العضوية في ثبات المعقد المتشكل من الرصاص (II) بتركيز  $10 \times 10^{-5}$  ppm بوجود تركيز  $20 \times 10^{-5}$  ppm من الكاشف، والجدول التالي يبين قيم امتصاصية المعقد  $Q - pb^{2+}$  بوجود نسب حجمية مختلفة من المذيبات العضوية، وقد عدنا أن قيمة الامتصاصية في حال غياب المذيبات العضوية (بوجود مذيب الماء فقط) تساوي 0.445 كما هو موضح في الجدول (3).

الجدول (3) تأثير المذيبات

حجم المذيب % A	5%	10%	20%	30%	40%	50%
ميثانول	0.445	0.450	0.455	0.450	0.450	0.445
بروبانول	0.451	0.452	0.469	0.472	0.504	0.495
ايزوبروبانول	0.442	0.445	0.446	0.448	0.450	0.468
DMSO	0.459	0.450	0.452	0.450	0.445	0.444
البريدين	0.012	0.018	0.020	0.050	0.060	0.089
الكلورفورم	0.445	0.448	0.442	0.440	0.441	0.435

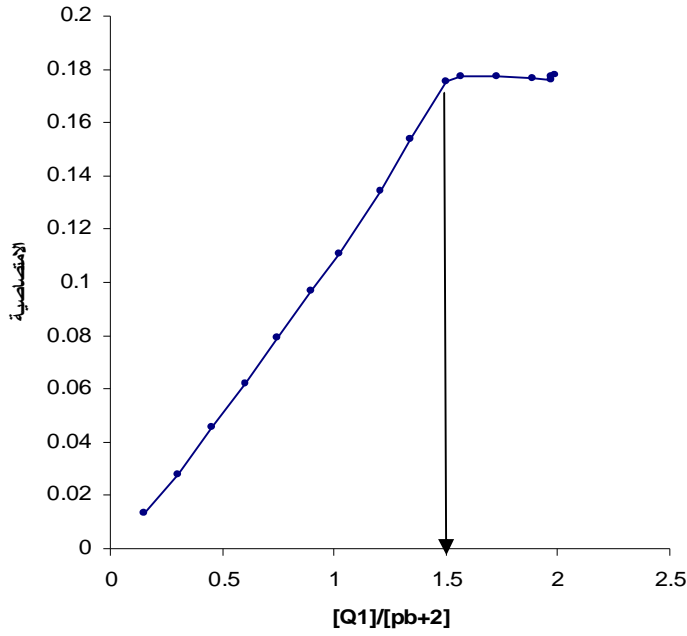
وجدنا أن زيادة المذيبات المدروسة لم تؤثر بشكل عام في شدة الامتصاص المقروءة عند طول موجة الامتصاص العظمى، عدا البيريدين الذي أدى إلى نقصان كبير في قيمة الامتصاص قد يعود السبب إلى أن البيريدين يفكك المعقد المتشكل ويعطي نواتج أخرى.

## 6 - تحديد نسبة الارتباط:

من أجل تحديد نسبة الارتباط بين شاردة  $Pb^{2+}$  وكاشف الايروكروم الأزرق في المعقد المتشكل طبقت الشروط المثلى سابقة الذكر واتبعت الطرائق الآتية:

## 1-6- طريقة النسبة الجزئية:

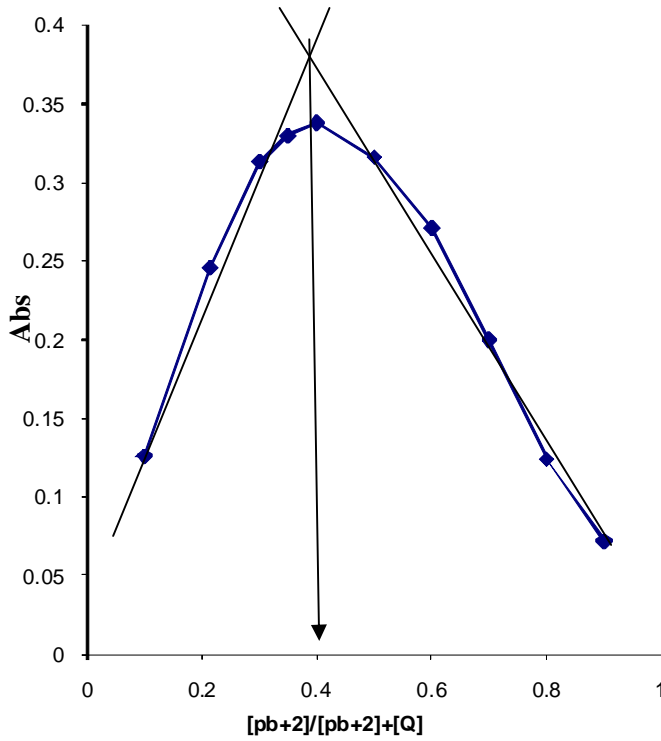
حُضِرَت سلسلة من محاليل المعقد  $Q-pb^{2+}$  يتغير فيها تركيز الكاشف من  $(1.50 - 18.0 \times 10^{-5})$  ppm مع إبقاء تركيز الشاردة المعدنية ثابتاً ويساوي  $10.0 \times 10^{-5}$  ppm حددنا قيم الامتصاصية العظمى الموافقة لكل محلول. رسمنا تغيّرات الامتصاصية بدلالة النسبة الجزئية للصبغ إلى شاردة الرصاص أي  $A = f([Q]/[pb^{2+}])$ ، كما هو مبين بالشكل (3). نلاحظ من هذا الشكل ظهور نقطة انكسار واحدة عند النسبة الجزئية 1.5، وهذا يوافق تشكيل المعقد بنسبة ارتباط  $2:3$  أي  $(Q)_3pb_2$



الشكل (3) طريقة النسبة الجزئية في تحديد نسبة ارتباط المعقد  $Q-pb^{2+}$

#### 2-6- طريقة التغيرات المستمرة:

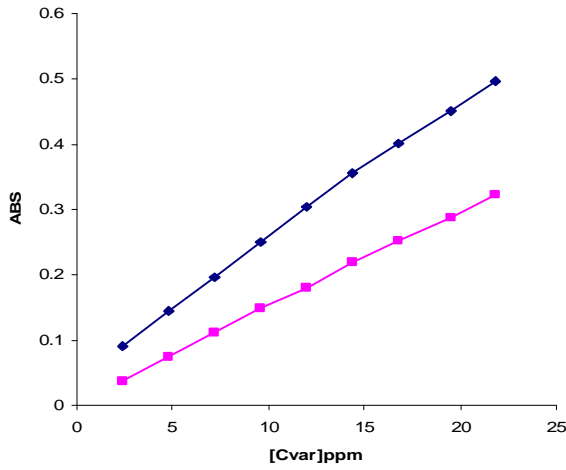
حُضرت سلسلة من محاليل المعقد  $Q-pb^{2+}$  يتغير فيها تركيز الكاشف وشاردة الرصاص من  $(2.50 - 22.50 \times 10^{-5} \text{ppm})$  بحيث يبقى مجموع تركيزهما في كل محلول  $25 \times 10^{-5} \text{ppm}$ ، رسمنا تغيرات الامتصاصية بدلالة الكسر المولي لشاردة الرصاص أي  $A = f \left( \left[ \frac{pb^{2+}}{[pb^{2+}] + [Q]} \right] \right)$ ، فحصلنا على المنحنى المبين في الشكل (4) الذي يوضح لنا ظهور نهاية عظمى توافق تشكل المعقد  $(Q)_3pb_2$ . أي إن نسبة الارتباط في هذا المعقد هي 2:3 (M:L) وهذا ما يؤكد وجود انعطاف وحيد في المنحنى المرسوم.



الشكل (4) طريقة التغيرات المستمرة في تحديد ارتباط المعقد  $Q-pb^{2+}$

### 3-6- طريقة نسبة الميل:

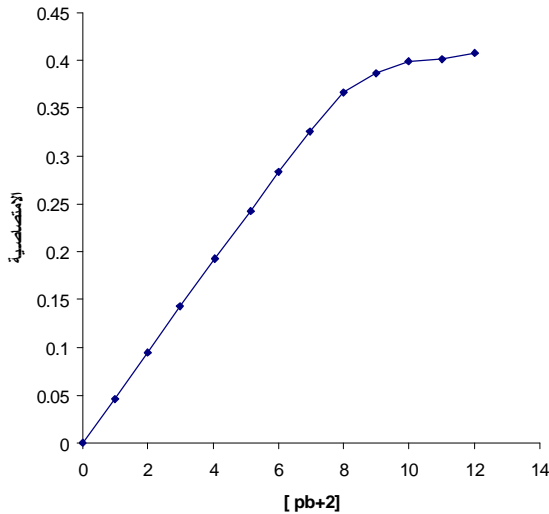
حُضرت سلسلتان من محلول المعقد المدروس في السلسلة الأولى يتغير تركيز شاردة الرصاص من  $1.5-14.5 \times 10^{-5} \text{ ppm}$  بوجود تركيز ثابت من الكاشف يساوي  $2.0 \times 10^{-5} \text{ ppm}$ . أما في السلسلة الثانية فيتغير تركيز الكاشف بوجود تركيز ثابت من شاردة الرصاص يساوي  $10 \times 10^{-5} \text{ ppm}$ ، دُرست تغيرات الامتصاصية بدلالة التركيز المتغير للكاشف أو شاردة الرصاص أي  $A = f(C_{var})$ . من حساب نسبة ميل المستقيم الناتج عن السلسلة الأولى إلى نظيره في السلسلة الثانية يتبين أنها قريبة من 1.5، وهذا يشير إلى تشكل المعقد  $(Q)_3pb_2$ ، كما هو موضح بالشكل (5)



الشكل (5) طريقة نسبة الميل في تحديد نسبة ارتباط المعقد  $Pb^{2+}$ -Q

### 7-التحديد الكمي للرصاص (II):

دُرِسَ المجال الخطي من تركيز  $Pb^{2+}$  الذي يحقق قانون لامبيرت - بير من أجل تحديد الرصاص طيفياً بواسطة كاشف ايروكروم الأزرق بتطبيق الشروط المثلى الأنفة الذكر كلها. لاحظنا وجود ارتباط خطي بين الامتصاصية وتركيز شاردة الرصاص في المجال  $1.0-8.5 \times 10^{-5}$  ppm وفقاً للمعادلة  $A=mc+b$ . وتطبيق طريقة أصغر المربعات المبرمجة وفقاً لبرنامج Excel، حصلنا على المنحنى العياري المبين بالشكل (6) مع الجدول (4)



الشكل (6) المنحنى العياري لتحديد الرصاص (II) باستخدام كاشف ايروكروم الأزرق

حُسبت قيم معامل الارتباط (r)، والتقاطع مع محور الامتصاصية (b)، والميل للمعطيات العيارية، وحُسبت القيم الوسطية لمعامل الامتصاصية الجزيئية (ε) وقيمة حساسية ساندل (S) للمعدن الملون المتشكل بالاعتماد على قانون لامبيرت-بير، كما هو مبين في الجدول (4).

الجدول (4) العوامل الكمية لشاردة الرصاص والخواص الطيفية للمعدن Q-pb<sup>2+</sup>

العامل الكمي	Q-pb <sup>2+</sup>
pH المحلول الواقي	8.0
طول الموجة الأعظمي (λ <sub>max</sub> nm)	610
معامل الامتصاصية الجزيئية l.mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	4×10 <sup>5</sup>
مجال قانون بير ppm.	1.0 – 8.5
الميل (m)	0.034759
التقاطع (b)	0.04812
معامل الارتباط (r)	0.9960
حساسية ساندل μg/cm <sup>-2</sup>	0.01036
مجال الخطأ (%)	0.524- (-0.346)%
حد الكشف μg/ml	1.56

## 8- تأثير الشوارد المعيقة:

دُرِس تأثير العديد من الشوارد في تشكيل المعقد المدروس (Q-pb<sup>2+</sup>) الناتج عن إضافة 20×10<sup>-5</sup>ppm من الكاشف إلى 10×10<sup>-5</sup>ppm من شاردة الرصاص، وذلك عند الشروط المثلى لتشكيل المعقد. وجدنا أن بعض الشوارد تعيق تشكل المعقد المدروس عندما توجد بتركيز شاردني يماثل تركيز شاردة الرصاص، وبعض الشوارد يبدأ تأثيرها بوجود تركيز شاردني يبلغ ضعف تركيز شاردة الرصاص، وهناك العديد من الشوارد لا تؤثر في تشكل المعقد حتى يصل تركيزها إلى عشرة أضعاف تركيز شاردة الرصاص، والجدول (5) يبيّن النتائج التي حصلنا عليها.

الجدول (5) تأثير الشوارد المعيقة لتحديد الرصاص

تركيز الشوارد المعيقة 1×10 <sup>-3</sup> M	تأثير سلبي	تأثير ايجابي	تأثير معدوم
1	EDTA, F <sup>-</sup>	Ni <sup>2+</sup> , Ti	BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
10		Cd <sup>2+</sup> , Nb <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Cu <sup>+</sup>	SCN <sup>-</sup> , K <sup>+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
100		Ru <sup>3+</sup> , Zr <sup>4+</sup>	Na <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Br <sup>-</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>

### 9- الدراسة الإحصائية التحليلية للطريقة المقترحة:

لتحديد دقة الطريقة وصحتها، طُبِّقَت طريقة العمل المقترحة، وحُسِبَ الانحراف القياسي (SD) والانحراف القياسي النسبي (%RSD) والخطأ التحليلي القياسي ASE وحد الثقة CL عند درجة الثقة 95% التراكيز مختلفة محده من المنحنى العياري كما هو واضح من الجدول (6) ونلاحظ من الجدول أن الطريقة تمتاز بدقة وصحة جيدتين فضلاً عن الحساسية العالية حيث تحققت صحة الطريقة من خلال المردود النسبي (105% - 99.2) أما دقة الطريقة فتميزت بالقيمة المنخفضة للانحراف القياسي أقل من ( $1.14 \times 10^{-3}$ ) من أجل المجال المذكور من تركيز شاردة  $Pb^{2+}$ . كذلك لم يتجاوز الانحراف القياسي النسبي (%2.459) والنتائج موضحة بالجدول (6).

الجدول (6) تقدير صحة ودقة الطريقة الطيفية المقترحة لتحديد شوارد الرصاص

المأخوذ	المحدد*	SD	RSD	المردود النسبي	الخطأ القياسي	حد الثقة
1.0	1.00	$7.07 \times 10^{-4}$	1.60	100	0.00316	$1.0 \pm 0.0505$
2.0	2.10	$8.3 \times 10^{-4}$	0.882	105	0.00374	$2.10 \pm 0.0103$
3.0	2.98	$2.34 \times 10^{-3}$	2.549	99.33	0.01046	$2.98 \pm 0.291$
4.0	4.20	$1.140 \times 10^{-3}$	0.5892	105	0.0509	$4.20 \pm 0.141$
5.0	4.96	$2.479 \times 10^{-3}$	0.0102	99.2	0.1108	$4.96 \pm 0.0307$
6.0	6.30	$8.366 \times 10^{-4}$	0.2917	105	0.0374	$6.30 \pm 0.0103$
9.0	9.30	$8.366 \times 10^{-4}$	0.2168	103.33	0.0374	$9.30 \pm 0.0103$
10.0	10.20	$1.15 \times 10^{-3}$	0.0291	102	0.0514	$10.20 \pm 0.0142$
11.0	11.40	$8.366 \times 10^{-4}$	0.2085	103.63	0.0374	$11.40 \pm 0.0103$

### 10- الاستنتاجات والتوصيات:

تعدُّ هذه الطريقة من الطرائق البسيطة والسهلة ورخيصة الثمن وتعطي نتائج مرضية عند تحديد شاردة الرصاص بتراكيز منخفضة. حيث أُخذت عينات من مياه الصرف لمصنع بطاريات، وعينه من مياه صرف صحي من كلية العلوم، وذلك لتحديد الرصاص بالطريقة الطيفية الضوئية ومقارنتها بطريقة الامتصاص الذري، فكانت النتيجة كما هو موضح بالجدول (7).

الجدول (7)

العينات	الطريقة الطيفية	طريقة الامتصاص الذري AAS
عينات صرف من كلية العلوم	0.45ppm	1.10ppm
عينات صرف لمصنع بطاريات	0.78 ppm	1.19 ppm

أظهرت الطريقة نتيجة تقريبية مقبولة -إلى حدٍ ما- عند مقارنتها بطريقة الامتصاص الذري.

## REFERENCES

- 1-B. Jankiewicz, B. Ptaszynski, M. Wieczorek. 2001. Spectrophotometric determination of lead in the soil of allotment gardens in lodz. Polish Journal of environmental studies, Vol.10, no.2, pp.123-126.
- 2-G. F. Nordberg. 2004. Bimetal, 17, 485.
- 3-Q. w. vanloon, S. J. Duffy. 2005. Environmental chemistry. Oxford University press. oxford.
- 4-M. K. H, II. 1997. Understanding Environmental pollution, Cambridge university press, Cambridge.
- 5- M. L. Ndlet. 2000. Handbook of water analysis, Marcel dekker (Ed).
- 6-David, R. L. 2005. CRC Handbook of chemistry and physics. 86<sup>th</sup> Edn. Florence, Kentucky, USA.
- 7-G. F. Nordberg, and M. Nordberg. 1988. Biological monitoring of cadmium in: Biological monitoring of toxic metals. Plenum press, New York.
- 8-W. R. Bitagoon, C. alberto, S. elriwruangrath. 2010. Flow injection spectrophotometric determination of lead using 1,5-diphenylthiocarbazone in aqueous micellar. Talanta. (81), p.709-713.
- 9-M. Dural, M. Z. I. Goksu, and A. A. Qzak. 2007. Investigation of heavy metal levels in economically important fish species captured from the tuzla lagoon. Food chemistry, vol.102, no.1, p.415-421.
- 10-H. Gorecka, K. Chojnacka, and H. Gorecki. 2006. The application of ICP-MS and ICP-OES in the determination of micronutrients in wood ashes used as soil conditioners. Talanta, vol.70, no.5, p.950-956.
- 11-V. Oliveira, J. L. Gomez-Ariza, and D. Sanchez-Rodas. 2005. Extraction procedures for chemical speciation of arsenic in atmospheric total suspended particles. Analytical and Bioanalytical chemistry, vol.382, no.2, p.335-340.
- 12-M. Alitaher. 2003. Flame Atomic Absorption spectrometric determination of trace lead after solid-liquid Extraction and preconcentration using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. croatica chemical Acta, p.273-277.
- 13-J. A. Apola, M. Stolarczyk. 2007. Spectrophotometric determination of pb (II), Fe (III) and Bi (II) in complexes with 1,2-diaminocyclohexane. N,N,N',N'-Tetraacetic acid (DACT). Acta Pharmaceutica, vol.64, no.1, p.3-8.
- 14-C. Huatan., X. U. Guang Huang. 2009. Trace lead measurement and online removal of matrix interference in geo samples by ion-exchange coupled with flow injection and hydride generation atomic fluorescence spectrometry. Journal of automated methods and management in chemistry, vol.21, p1-7.
- 15-R. G. PELLERANO, C. H. Romero, C. H., H. A. acevedo. 2006. determination of lead in the parana river by solid phase spectrophotometry. J. Argent, chem.soc., 94(4-6), p.83-90.
- 16-H. Khan, M. J. Ahmed, M. T. Bhangar. 2006. A simple spectrophotometric method for determination of trace level lead in biological samples in the presence of aqueous micellar solution. Iospress-Journal Article vol.20,5, p.1-2.
- 17-L. U. Lusheng, J. H. Guangchaoli. 2008. simultaneous kinetic spectrophotometric determination of trace cadmium and lead by inhibition of the Arsenazo I hydrogen peroxide reaction. Jusheng LU, vol.53, 5, p.214-219.
- 18-L. A. El-sabbah, E. A. Moussa, M. M. El-Fass, A. Y. abdelAal, A. R. El-Mariah, Delta J. Sci. 1990. 14, p.212.
- 19-A. A. Abdel Reheem, A. M. Amin. 1958. Eriochrom blue S. E. as indicator in chelatometric Titrations, BiochimBiophysActa.
- 20-S. Sahan, U. Sahin. 2010. Determination of copper (II) Using Atomic Absorption spectrometry and Eriochrome blue bleed R loaded Amberlite XAD-1180 Resin. Wily on line Library, 21,5, p.485-491.