وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
كلية العلوم
قسم الكيمياء

تطبيق تصميم Box – benken في ايجاد الظروف الفضلى للتقدير الكمي لعنصر النحاس

بحث مقدم من قبل الطالبة غفران كاظم محمد
الى مجلس كلية العلوم - قسم الكيمياء -
وهو جزء من متطلبات نيل شهادة
البكالوريوس في علوم الكيمياء

بأشراف
د . زينب طارق ابراهيم

2018 م 1439 هـ

بسم الله الرحمن الرحيم

((قُلْ هَلْ يَسْتَوِي الَّذِينَ يَعْلَمُونَ وَالَّذِينَ لَا يَعْلَمُونَ))

صدق الله العلي العظيم

سورة الزمر (9)

الإهـــــــداء

اهدي بحثي هذا الى :

الذي قال تعالى فيهما (واخفض لهما جناح الذل من الرحمة وقل ربي ارحمهما كما ربياني صغيراً) .

الماس الذي لاينكسر ... نبع العطاء الذي زرع الاخلاق بداخلي وعلمني طرق طرق الارتقاء .. الى ابي الطيب .

الزهرة التي لاتذبل .. نبع الحنان .. التي ساندتني ووقفت الى جانبي حتى وصلت هذه المرحلة من التقدم والنجاح ... الى من تعجز الكلمات عن وصفها وتسكن امواج البحر لسماع اسمعها ... الى أمي .

ملائكة الارض ...شقائق النعمان ... الذين احتضنوني وزرعوا الورد في طريقي ... الى اشقائي .رفاق الدرب بناة المستقبل ... الى اروع واصدق وانبل البشر ... الى صديقاتي المخلصات .

الذين رفعوا رايات العلم والتعلم واخمدوا رايات الجهل والتجهيل الى اساتذتي الافاضل ... واخص بالذكر الدكتورة زينب طارق ابراهيم اهدي هذا الجهد المتواضع الى كل من قال

لا اله الا الله محمد رسول الله

سائلاً المولى عز وجل ان يوفقني لما يحب ويرضى لكم جميعاً اهدي سهري وتعبي وجهدي

شكر وتقدير

الحمد لله الذي جعل الشكر مفتاحاً لذكره والصلاة والسلام على خير خلقة نبيه الصادق الامين وآله الطيبين الطاهرين وصحبه الغر الميامين.

وأنا على مشارف لهاية رحلة حتي هذا لا يسعني إلا ان أتقدم بعظيم حبي وامتناني الى أستاذتي المشرفة الأستاذة الدكتورة (زينب طارق ابراهيم) على رعايتها ودعمها ومساندتها لي طيلة فترة البحث والتي كان لها الأثر الكبير في التخفيف عن صعوبات ومشقات العمل.

وأتقدم بوافر الشكر والتقدير الى رئاسة قسم الاقتصاد وكذلك أجد من الواجب ان أتقدم بخالص شكري وتقديري الى اعضاء الهيئة التدريسية.

وختاماً يدوم الصمت طويلاً وتنعش الكلمات في لساني حين أتوجه بالشكر الى عائلتي الذي شاركتني المعاناة طيلة فترة البحث.

المحتويات

الموضوع	رقم الصفحة
الآية القرآنية	أ
الاهــداء	ب
الشكر والتقدير	جـ
الفهرست	د
الخلاصة	1
الفصل الاول :	
الكواشف العضوية واهميتها	4-3
الاستخلاص بنقطة الغيمة	5-4
فوائد الاستخلاص بنقطة الغيمة	5
كيمياء النحاس	8-6
الطريقة الطيفية	9
انواع التصاميم التجريبية	11-9
الفصل الثاني :	
الاجهزة المستخدمة	13
المواد الكيميائية وطرق العمل	16-14
تحديد الظروف الفضلى للاستخلاص بنقطة الغيمة	17
تحضير منحني المعايرة	17
الفصل الثالث	
النتائج والمناقشة	22-19
تعيين الظروف الفضلى باستخدام التصميم التجريبي	23
منحني المعايرة	25-24
المصادر	

الخلاصة

تضمن البحث استخدام الكاشف العضوي 2-(Benzoimidazolyl)azo)-4-bemzyl phenol(BIAB) المحضر مختبريا في التقدير الطيفي لكميات نزره من ايون النحاس الثنائي بعد استخلاصه باستخدام تقنية الاستخلاص لنقطة الغيمة , المعقد المتكون مع الكاشف يمتص عن الطول الموجي للامتصاص الاعظم (542) نانومتر بينما كان الطول الموجي للكاشف (484) عند دالة حامضية ph = 5 الذي استخلص بكفاءة الطور الغني للتريتون X - 114 ومن ثم تقديره طيفا عند الامتصاص الاعظم في (542) نانو متر , اجريت التجارب المختلفة للحصول على الظروف الفضلى المهمة للتحليل من خلال دراسة خواص العوامل المؤثرة على كفاءة الاستخلاص باستعمال تقفي العوامل تتابعيا واستخدام التصاميم العاملية في تحديد الظروف الفضلى بدقة اكثر ومن هذه العوامل الدالة الحامضية (ph) وتركيز الكاشف وكمية المادة السطحية وبتطبيق الظروف الفضلى امكن الحصول على عامل اغناء (98) ضمن مدى خطي يتراوح (10-50) µ g/ml

الفصل الاول

الكواشف العضوية واهميتها في الكيمياء التحليلية

تحضى العديد من الكواشف الكيماوية وخاصة العضوية باهمية كبيرة في مجالات عديدة في الكيمياء كالكيمياء التحليلية واللاعضوية والحيوية والطبية ان هذه الكواشف لها القدرة على الارتباط التناسقي بالعديد من الفلزات وذلك لاحتوائها على مجاميع قاعدية لها مزدوجات الكترونية غير اصرية مكونة ما يسمى بالمعقدات التناسقية / او مجاميع حامضية .

لقد انتشرت تلك الكواشف بشكل كبير ولاقت استخدامات وتطبيقات عديدة وذلك للخصائص التالية التي تمتاز بها :

1- انتقائية العالية : يمكن اجراء عمليات الترسيب والفصل لايون فلزي دون غيره بواسطة كاشف معين .

2- الترسيب المشترك : ان الرواسب التي تكونها هذه الكواشف مع الفلزات ذات طبيعة تساهمية غير ايونية لذلك لاتتلوث بالشوائب الايونية لذلك تكون خالية من الترسيب المشترك .

3- الاوزان الجزيئية العالية : هذه الخاصية تسمح لها بالحصول على راسب كبير نسبيا رغم الكمية الضئيلة من الايون الفلزي وهذا مايسمح لها بان تكون كواشف مهمة في تحليل الكمية الدقيقة .

4- الاوزان المميزه لمعقداتها : وهذا مايجعلها مناسبة في التحليل الوصفي واللوني وفي الكشوفات البقعية .

5- ذوبان معقداتها في المذيبات العضوية : بسبب هذه الصفة فانها تستخدم في عمليات الفصل بالاستخلاص بالمذيب .

وبالرغم من الصفات السابقة التي تمتاز بها الكواشف العضوية فلها بعض المساوئ التالية :

اولا: ذات تطايرية عالية :تتاثر بالحرارة لضعف الاواصر بين جزيئاتها .

ثانيا : تعتبر مركباتها لاقطبية : لاتذوب في الماء مما يجعلنا ان لا نستخدم المذيبات القطبية كالماء في تحضير محاليلها .

ثالثا : نقاوتها القليلة : لايمكن تحضيرها بنقاوة عالية حيث تتكون لبعضها ايزومرات عن التحضير ففي مجال الكيمياء التحليلية لها القدرة على تكوين معقدات تناسقية ذات الوان مميزة ومايزيد في اهميتها في هذه المجال قدرتها على الانتقائية والحساسية العاليتين .

الاستخلاص بنقطة الغيمة

الاستخلاص بنقطة الغيمة هو اسلوب فصل يستخدم لفصل واستخلاص العناصر النزرة وقد جذب هذا الاسلوب اهتماما كبيرا لكونه يتوافق مع مبداء الكيمياء الخضراء وكذلك لكون المذيبات العضوية المستخدمة في هذا الاسلوب اقل من حيث كميتها وسميتها من المذيبات لتي يتم استخدامها في طرق الاستخلاص الكلاسيكية وتتميز هذه الطريقة ببساطتها وسرعتها وكفاءتها العالية وقد تم تطبيق هذهالطريقة على بعض الايونات مثل النحاس في الماء ان المحاليل المائية لمركب النشطة (surfacttant)

يشير مصطلح (surfactant) الى عوامل نشطة سطحيا تعمل على تقليل التوتر السطحي للسائل الذ يتم اذابته فيه وهذه العوامل عادة ماتكون عبارة عن مركبات عضوية محبة للجهتين اي بمعنى انها تتكون من ذيول (Tails) كارهه للماء التي تكون عبارة عن سلسلة هيدروكربونية او حلقة اروماتية تعمل على تقليل الذوبان في الماء .

اما الرؤوس (heads) فتكون محبة للماء بسبب وجود مجاميع الكتروفيلية او مجاميع اليفة النواة وغالبا ماتكون متاينة وذات تأثير معاكس يصنف (surfectant) استنادا الى الشحنة التي تحملها منطقة الرأس المحبة للماء الى :

1- Anionic surfactamps

2- Cationic surfactant

3- Non ionic curfactants

4- Zwitterionic curfactants

وان استخلاص الايونات الى طبقة نقطة الغيمة يعتمد على استخدام كواشف عضوية عالية الميل لتكوين المعقدات مع انتقائية عالية ضمن الظروف المثلى لرفع كفاءة

الاستخلاص لتلك الايونات على هيئة معقدات سيما ان الدالة الحامضية لها تاثير مهم في بناء المعقدات المستخلصة الى طبقة نقطة الغيمة

فوائد الاستخلاص بنقطة الغيمة

ان استخدام انظمة المواد النشطة سطحيا في الاستخلاص لنقطة الغيمة كبديل لطرق الاستخلاص التقليدية مثل استخلاص الطور السائل واستخلاص الطور الصلب له فوائد كثيرة منها :

1- الكلفة المنخفضة فهو يستخدم ادوات مهتبرية بسيطة واقتصادية في الاستهلاك الكيميائي .

2- ذو طريقة عملية بسيطة فهو لايتطلب مهارة شخصية .

3- له كفاءة عالية ويعطي عامل تركيز عالي جدا لمختلف النماذ العضوية واللاعضوية مع استرجاع الي بسبب صغر حجم الطور الغني (0.2-0.5ml) الذ يحصل عليه باستعمال تقنية الاستخلاص لنقطة الغيمة مقارنة لنقطة الحجوم التي يحصل عليها من تقنيات الفصل الاخرى .

4- طريقة امنة وخضراء واقل سمية من طرق الاستخلاص الاخرى وذلك بسبب استخدام الكميات القلية من المواد السطحية التي تكون غير قابلة للاشتعال وقليلة التطاير مما يقلل المخاطر خلال عملية الاستخلاص .

5- يمكن ربطها مع انظمة الجريان بصورة تلقائية .

6- لها حد كشف واطئ وهي تعطي عامل اغناء عالي الذي يحسن من حساسية نظام الكاشف .

7- يمكن تطبيقها لكثير من النماذج الايونات الفلزية والمركبات العضوية ذات الطبيعة المختلفة بالاضافة الى تطبيقها في التحليل الانتقائي (speciationanalysis) .

كيمياء النحاس :

النحاس فلز احمر اللون قابل للسحب والطرق وموصل جيد للحرارة والكهربائية ذو درجة انصهار (1083) م ودرجة غليان (2325) م . عرف النحاس منذ قديم الزمان . قد استعمل بشكل واسع في صناعة الادوات البرونزية . حيث يعتقد ان هذا الفلز معروف منذ (8000) سنة قبل الميلاد لايتأثر النحاس ببخار الماء او بواسطة الحوامض غير المؤكسدة لكنه يتفاعل مع الكبريت ومع الهالوجينات ومع حامض الكبريتيك المخفف بوجود الهواء وكذلك حامض النتريك المخفف والمركز ومع الامونيا في محلولها المائي وبوجود الهواء حيث يذوب النحاس مكوناً محلول ازرق اللون يحتوي على المركب $[C4(NH_3)_4]\ (No_2)_2$ يوجد النحاس في الطبيعية على هيئة نظيرين هما ($C4^{64}$ ، $C4^{65}$) وتبلغ نسبة وجوده في القشرة الارضية حوالي ($7\ X\ 6^{-3}$ %) يتواجد النحاس في الطبيعة بحالتي تأكسد ($C4^{+1}, C4^{+2}$) ومركبات النحاس وتكون دايا مغناطيسية وتكون عديمة اللون مثل (KC40) بسبب اكتمال المدار في هذه الحالة التأكسدية عدا المركبات (Cu_{20}) وهي ظاهرة نادرة بين مركبات العناصر الانتقالية .

اما الحالة التأكسدية (2+) فهي المألوفة للنحاس ومن مركبات كبريتات النحاس ($Cuso_4\ ,\ 5H_2O$) ونترات النحاس ($cu(NO_3)_2\ ,\ 3H_2O$) كما يتواجد النحاس في الطبيعة على هيئة خامات هي الجالكوبايرات (chalcopyrite) ($CuFes_2$) والجالكوسايت (Cu_2S (chalcocite وهي بلورات رمادية اللون والكوبرايت (Cu_{20} (cuprite والتيوراتب Cuo (Tenorite) وهي بلورات رمادية سوداء .

يتواجد النحاس في اغلب الكائنات الحية حيث تبلغ نسبته في الانسجة النباتية مابين (0,2 -200) مايكرو غرام /غرام اما في الانسان فيحتوي جسم الشخص البالغ في الاحوال الاعتيادية على (60 - 120) ملغم من النحاس وهو يلعب دوراً رئيسياً في تكوين طبقة الهيموسانين التنفسيه (Hemo cyanin) اضافة الى وجوده كعامل مرافق لبعض الانزيمات . يستخدم النحاس في كثير من الصناعات والتي من اهمها استخدامه في اسلاك نقل الكهرباء وانتاج ملفات التسخين والتبريد وفي تسقيف السفن وصناعة الغلايات والاحواض في المصانع الكيميائية والواح الحفر النحاسية وكذلك يدخل في صناعة الاسطوانات النحاسية المستخدمة في طباعة النسيج اضافة الى استخدامه في الطلاء الغير وزني وفي المبيدات الحشرية .

بعض الطرق المستخدمة لتقدير النحاس

1- طريقة الامتصاص الذري :

تعد تقنية الامتصاص الذري من التقنيات الشائعة في تقدير العناصر الثروة وخصوصا في المياه حيث قام (In) وجماعته(88) بتقدير النحاس في مياه البحر بأستخدام مطيافة الامتصاص الذري الكهروحراري حيث عمل واتنح مخلبي بحجم عينة مقداره 2 مليلتر . حد الكشف (10^3X 1.2) جزء بالمليون وقيمة P . S . D تساوي 9.9%

كما تم تقدير النحاس اضافة الى الكويلت والنيكل من قبل (Takuwa) وجماعة (89) في زهور وادراق والسقيات وجذور بعض النباتات والتي جمعت من افريقيا باستخدام مطيافية الامتصاص الذري الكهروحراري حيث كان مدى تركيز النحاس يتراوح من (30-600) (مايكروغرام / غرام) وتراوحت قيمة P.S.D من (-14 1) .

2- الطرق الكهربائية

هناك العديد من الطرق الكهربائية استخدمت في تقدير النحاس فيها طريقة فولتامتري الانتزاع الكاثود . cathodic ftripping voltammetr اذ قدر النحاس في محاليله المائية وكان هذا الكشف يساوي جزء بالمليون وقيمة P.S.D تساوي 15%

في دراسة صديقة يمكن shams وجماعته من تقدير النحاس اضافة الى الخارصين والرصاص في بعض النماذج الصناعية بأستخدام فولتامتري الانتزاع الامتزازي Adsorpbive stripping vohammetry حيث تم امتزاز هذه العناصر على هيئة معقدات مع مركب 2,3,4,5,7, pentahydroxy flavone

علي قطب الزئبق المتقاطر . كما مدى التقدير يتراوح من (0.6-0.01) جزء بالمليون وحد الكشف يساوي (0.006) جزء بالمليون .

كما قام Ganjali وجماعة بتقدير النحاس في الشاي الاسود بأستخدام قطب انتقائي حاوي على غشاء متحسس محضر من المركب .

2- (1-4-1- hydroxyl - 2- naphthyl) methyl enamino) butyl imino methyl) -1 - naQhthol .

بوصفة احد قواعد كشف - كان مدى التقدير يتراوح من (10^{-6} X 10^{-1}) مولاري والاستجابة الخطية بلغت (وم على فولت) لكل جزء عشري وبمدى (pH (3-7- 5) كما تم استخدام القطب في التصحيح المجاهدي للنحاس مع مركب (EDTA) كقطب كاشف Indicator electrod .

3- طريقة الحقن الجرياني :

في دراسة حديثة يمكن (ohno) وجماعته من تقدير النحاس والحديد في مياه النهر والحنفيه ونماذج اخرى للمياه الطبيعية بأستخدام طريقة طيفية محضره catalytic sbectrophatometrif method وبالحقن الجرياني والتي تعتمد على تكوين صبغة عن طريق تفاعل اكسدة - اختزال يمتص الشعاع عند طول موجي (740) نانومتر . مدى التقدير كان (5.0.5) جزء بالبليون وقيمة R.S.D تساوي 0.78%

كما تمكن purachat وجماعته من تقدير النحاس في نماذج من خام النحاس وفي مياه المجاري بأستخدام نظام حقن جرياني لوني بسيط simple colorimetric flow - injection systm .

والذي يعتمد على تفاعل تعقيدي مع الكاشف (Nitroso - Rsalt) والذي يعطي معقدا يمتص الشعاع عند الطول الموجي (492) نانومتر ومدى التركيز يتروح من (1-7) جزء بالمليون وقيمة R.S.D مساوية الى 0.47% وحد الكشف 0.68 جزء بالمليون .

4- طرائق الاستخلاص الكرموتوغرافيا .

قام Hejazi وجماعته باستخلاص واعادة تركيز ومن ثم تقدير النحاس والكوبلت والنيكل كمعقدات مع المركب (pAN)[2-naphtho1-(2- pridulazo)-1) بأستخدام polytetrafluoroethu lene filter كطور صلب , مدى التركيز يتراوح من (0.0006 - 0.0413) جزء بالمليون , طبقت الطريقة بنجاح في تقدير النحاس في مياه الحنفيه والبرك ز كما استطاع sent Ana وجماعته في استخلاص النحاس على هيئة (DDTC) Copper-diethyldithioCarbamates Complex على سطح رغوة polyurethane foam(puf) لوحظ ان افضل امتصاص للنحاس كان عند تركيزي 0.15 او 0.08 جزء بالمليون عند phيساوي 6.8بوجود 4.5 X 10^{-5} مولاري من المركب (DDTC) .

5 - الطريقة الطيفية :

تعتمد هذه الطريقة على العلاقة البسيطة بين امتصاص الشعاع عند طول موجي معين وتركيز المكونات الذائبة في المحلول المراد قياسه ولاجل تقدير هذه المكونات فأنها تحولت في الغالب الى معقدات ذائبة في استخدام كواشف عضوية .

قد تمكن Dalman وجماعته لتقدير النحاس في بعض المستحضرات الصيدلانية والبايلوجية بأستخدام الكاشف 3- (2-(2-Hybroxyimino - 1 - methyl propylidemeaminoethylamano)-ethylimino oneoxime مع حيث اعطى معقدا مستقرا بنسبة (1:1) عند درجة حرارة الغرفة وعند طول موجي 570 نانومتر . اما قيمة معامل الامتصاص المولاري فكانت 0.6×10^4 لتر . $^{-1}$مول . سم$^{-1}$ وحدة التقدير تتراوح 0.2 - 225جزء بالمليون .

كما تم تقدير النحاس اضافة الى البلاتيوم باستخدام الكاشف (DopT)

(N-dodecul-N-sodium p-amino-benzeu-sufonate)thlourea

الطريقة ذات حساسية عالية وبمعامل امتصاص مولاري يساوي (1.56×10^{-5}) لتر . مول$^{-1}$ عند طول موجي مقداره (300.4) نانومتر

التصاميم التجريبية : experimemtal of desigm

ان استخدام التصميم التجريبي الصحيح يضمن للباحث الهيكل السليم والاستراتيجية المناسبة التي تضبط له بحثا وتوصله الى نتائج يمكن الاعتماد عليها في الاجابة على الاسئلة التي طرحتها مشكلة البحث وفروضه .

ولعل اهم ماتتميز به التصاميم التجريبية هو كفاية الضبط للمتغيرات والتحكم فيها عن قصد عن جانب الباحث حيث بهدف التصميم التجريبي بصورة عامة الى استنتاج علاقة معينة بين مجموعتين من العوامل تسمى بالمتغيرات واستنتاج مدى تاثير احدمها على الاخر وكذلك ضبط تاثير المتغيرات الدخيلة وبهذا يهدف الى تقليل مايمكن من تباين الخطأ والذي يشمل الخطر والقياس .

التصاميم العاملية

هي نوع من انواع التصاميم التجريبية التي تتيح استخدام متغير مستقلين او اكثر في وقت واحد في التجربة بدلا من استخدام كل متغير على انفراد في التجربة المستغلة تتلافى في هذه التصاميم معظم عيوب ونقائض التصاميم التي تحدد نفسها في اطلاق متغير واحد فقط وتثبيت الشروط والعوامل الاخرى في التجربة .

التصميم السطحي للإجابة: Response surface desigm

هو مجموعة تصاميم متقدمة للتقنيات التصاميم التشغيلة التي تستخدم لتحديد العوامل او المتغيرات الاهم والاكثر تأثيرا واستبعاد المؤثرات غير المؤثرة او الضارة وفهم وتفسير وعرض نتائج التصاميم المختلفة واختيار التصميم الانسب لكل نوع من انواع التجارب .

هناك نوعان مهمان في تصاميم سطح الاستجابة :

1- التصاميم المركبة المركزية : Central composite Designs

2- تصميم صندوق : Box Behnkem

هو نوع من الاحصاء التحليلي يتناول تحليل الاختبارات لتقييم العوامل التي تتحكم في قيمة الاستجابة .

- في هذا التصميم يتم وضع كل عام او المتغير المستقر في واحده من ثلاث قيم متساوية التباعد يتم ترميزها (1-,0 , 1+)

التصميم يجب ان يكون كافياً لتكوين نموذج تربيعي يجب ان يعتمد التباين التقديري بشكل او بأخر فقط على المسافة من المركز ويجب ان لايختلف كثيرا داخل اصغر مكعب يحتوي على النقاط التجريبية .

- هندسة التصاميم عبارة عن كرة بحيث يبرز سطح الكرة من خلال كل وجه مع سطح الكرة المائلة الى نقطة المنتصف .

تصميمات عاملية جزئية

في علم الاحصاء , التصميمات العاملية الجزئية هي عبارة عن تصميمات تجريبية تتألف من مجموعة فرعية (كسر) من النماذج التجريبية التي تم اختيارها بعناية شديدة للتصميم العاملي الكامل . يتم اختيار المجموعة الفرعية للاستفادة من مبدأ تناثر التأثيرات للكشف عن المعلومات المتعلقة بأهم خصائص المشكلة الخاضعة للدراسة مع استخدام جزء من جهد التصميم العاملي الكامل فيما يتعلق بالنماذج والمصادر التجريبية .

الاستخلاص في الكيمياء هي عملية كيميائية من عمليات الفصل والتي يستخدم فيها ما يسمى باسم عامل استخلاص او المستخلص (الذي يمكن أن يكون في الحالة الغازية او السائلة أو الصلبة أو الحالة فوق الحرجة) , بإجراء عملية فصل انتقائية لمكون او اكثر ضمن مزيج (والذي يمكن ان يكون في الحالة الغازية او السائلة او الصلبة) يسمى ناتج عملية الاستخلاص باسم المستخلص (واحياناً بالاسم الشائع خلاصة) .

غالباً مايؤدي رفع درجة الحرارة او الضغط لزيادة انحلالية المواد المراد استخلاصها .

يتم التعبير عن التصميمات الجزئية باستخدام الرمز $^{k-p}$/ حيث / هوعدد المستويات لكل عامل يتم بحثه , و K يمثل عدد العوامل التي تم بحثها و P يمثل وصفاً لحجم الجزء الخاص بالتصميم العاملي الكامل المستخدم من جهة الشكل . P هو عدد الاشكال المولدة والمهمات التي تكون بشأنها المؤثرات او التفاعلات مدمجة , اي لايمكن تقديرها بشكل مستقل بعضها عن بعض (انظر ادناه) التصميم الذي يضم P من هذه الاشكال المولدة هو 1/ (P/) كسر من التصميم العاملي الكامل .

الفصل الثاني

الاجهزة المستخدمة

1- مطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية ثنائي الاشعاع وذو خلايا من الكوارتز

- UV - Visible - Spectrophotometer - Shimadzu.Japan .

- UV - Visible - Spectrophotometer

حيث استخدام الاول لرسم اطياف كل من محاليل الكاشف والايون الفلزي المعقد بينما الثاني استخدم في بقية التجارب لقياس الامتصاصية للمعقد عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم .

2- جهاز قياس الدالة الحامضية PH Meter

3- حمام مائي Water bath

4- جهاز الطرد المركزي Centrifuge - EBA20

المواد الكيميائية وطرق العمل

المواد الكيميائية المستخدمة في هذا البحث مجهزة من شركات مختلفة هي Merckو Fluka , H , D , B وبدرجة عالية من النقاوة وقد استخدم الماء المقطر في تحضير كل المحاليل اللازمة في هذا البحث .

تحضير الكاشف

2- [(Benzo imidazolyl) a20]

- 4 - benzyl - phenol (BlABp)

هذا الكاشف سبق وان حضر سنة 2015 من قبل زينب (5) واعيد تحضيره في هذا البحث .

تحضير المحاليل القياسية :-

- محلول الكاشف :-

حضر محلول الكاشف بتركيز ($1*10^{-2}$ M) وذلك باذابة (0.15g) منه في كمية قليلة من الايثانول ثن نقل كميا الى قنينة حجمية سعة (15ml) واكمل الى العلامة بالايثانول .

- تحضير محلول ايون (النحاس II) القياسي بتركيز (1000ppm) :-

أذيب (0.0403g) من كلوريد النحاس المائي في الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى (100ml) ومن هذا المحلول تم تحضير بقية المحاليل القياسية الاخرى بالتخفيف المتعاقب .

محلول Triton X-114 بتركيز(10%v/v):-

هذا المحلول حضر بواسطة اخذ (10ml) من Triton X-114 واذابته بالماء المقطر ثن تخفيفه الى العلامة في قنينة حجمية سعة (100ml)

تحضير محاليل البفر :-

حضرت محاليل بفر الخلات عند قيم PH مختلفة عن طريق اذابة 0.7708 من خلات الامونيوم في الماء المقطر وثم ضبطت الدالة الحامضية باضافة حجوم مختلفة من حامض الخليك المركز او الامونيا المركزة ثم اكمال الحجم الى اللتر بواسطة الماء المقطر .

دراسة طيف امتصاص محلول ايون النحاس (II)

اخذ (1ml) من محلول ايون النحاس ذي التركيز (ppm10) في قنينة حجمية سعة (10ml) واضيف اليه (0.3ml) من الكاشف بتركيز ($1*10^{-3}$ M) واكمل الحجم بالماء المقطر ثم اجري مسح طيفي للمحلول مقابل محلول الكاشف المحضر بنفس الطريقة كمرجع وذلك لغرض تحديد الطول الموجي للامتصاص الاعظم للمعقد المتكون ما بين الكوبلت والكاشف .

الطريقة العامة لاستخلاص ايون النحاس (II) باستخدام الاستخلاص بنقطة الغيمة

يؤخذ (2ML) من المحلول الحاوي على كمية معلومة التركيز من ايون (ll) ويضاف له (0.3ml) من الكاشف بتركيز ($1 * 10^{-3}$ M) ثم يضاف(1ml) من محلول البفر عن ph=5 ثم يضاف (0.2ml) من Triton X-114 وتمزج سويه في قنينة حجمية سعة (10m) وتخفف الى العلامة بالماء المقطر ثم ينقل المزيج الى انبوبة الطرد المركزي سعة (10ml) حيث يتم تسخين المزيج في حمام مائي بدرجة (60C) لمدة 15 دقيقة ثم يتم فصل الاطوار بواسطة جهاز الطرد المركزي , ويتم زيادة لزوجة الطور بواسطة تبريد المزيج في حمام ثلجي لمدة (5) دقائق وبعد التخلص من الطور المائي يؤخذ الطور ويذاب باستخدام (3ml) من الايثانول ومن ثم يعين ايون النحاس طيفياً عند الطول الموجي الاعظم له .

تحديد الظروف الفضلى للاستخلاص بنقطة الغيمة لايون (cull) باستخدام الكاشف

2- [Benzo imidazolyl) azo) - 4 - benzyl phenol (BlABp)

1- تأثير الدالة الحامضية:-

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10ml) واضيف الى كل منها (2ml) من محلول ايون النحاس (ll) بتركيز (1ppm) و (0.3ml) من الكاشف بتركيز ($1 * 10^{-3}$ M) واضيف لها (0.2ml) من (Triton X-114) ثم اضيف اليها كميات مختلفة من بفر الخلات بالمدى (3-8) واكمل الحجم بالماء المقطر الى العلامة ثم طبقت عليها طريقة الاستخلاص بنقطة الغيمة المذكورة سابقاً وقيست الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم .

2- [Benzo imidazolyl) azo]- 4 benzyl phenol (BlABp)

2- تأثير تركيز الكاشف

اخذت مجموعة من الحجمية سعة (10ml) واضيف الى كل منها (2ml) من محلول ايون النحاس (ll) بتركيز (1ppM) واضيف اليها حجوم مختلفة من الكاشف تتراوح من (0.1-0.5) بتركيز ($1 * 10^{-3}$ M) واضيف اليها (0.2ml) من(Triton X-114) عند pH المثلى واكمل الحجم بالماء المقطر الى العلامة ثم طبقت عليها طريقة الاستخلاص بنقطة الغيمة المذكورة سابقاً وقيست الامتصاصية عند الطول الطول الموجي الاعظم .

3- تأثير كمية (Triton X-114)

تم اضافة حجوم مختلفة من (Triton X-114) بتركيز (10%v/v) تتراوح من (0.1-0.5) مع بقاء الظروف الاخرى ثابتة ثم قيست الامتصاصية لكل محلول عند الطول الموجي الاعظم بعد تطبيق تقنية الاستخلاص بنقطة الغيمة .

تعيين الظروف الفضلى باستخدام التصاميم العاملية

تم اجراء التصميم العاملي لعاملين من العوامل المؤثرة على تكوين المعقد لمعرفة تأثير تلك العوامل ذات الدور المهم في عملية تكوين المعقد وعملية الاستخلاص , العاملين هما تأثير الدالة الحامضية وتأثير تركيز الكاشف مستويات العوامل حددت بأشارة (-) للمستوى الواطئ وبأشارة (+) للمستوى العالي وبأشارة (0) لمعدل المستوين .

	pH	CR	csut
1-	-	0	+
2-	-	0	-
3-	-	+	0
4-	0	0	0
5-	0	-	+
6-	0	+	-
7-	-	-	0
8-	+	+	0
9-	0	0	0
10-	0	-	-
11-	0	+	+
12-	+	0	+
13-	+	0	-
14-	+	-	0
15-	0	0	0

تحضير منحني المعايرة :-

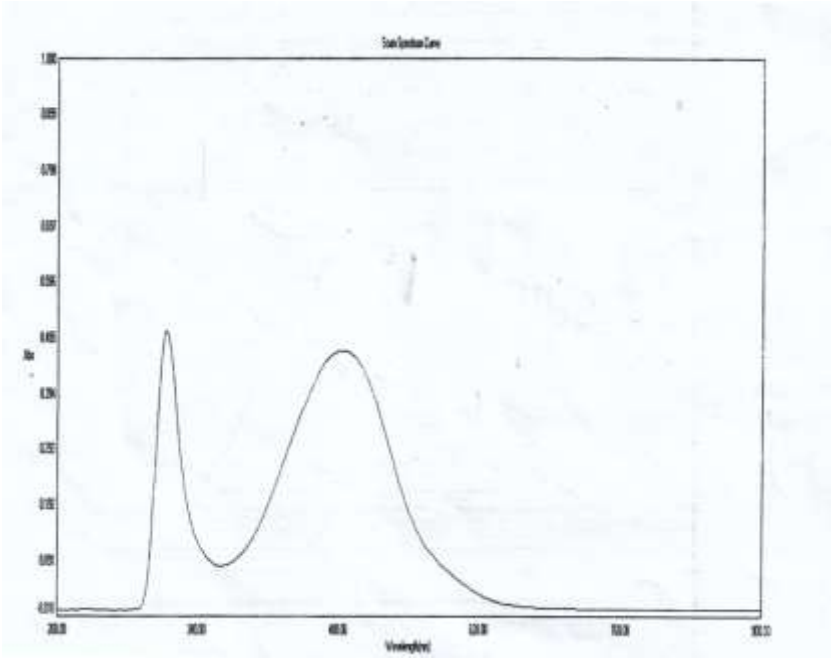
تم تحضير عدة محاليل قياسية بتراكيز مختلفة لايون النحاس(II) تتراوح من (10- 70ppM) في قناني حجمية سعة (10ml) واضيف لها الحجوم المثلى من محلول البفر والكاشف العضوي ومادة (Triton X-114) واكمل الحجم الى العلامة بالماء المقطروطبقت عليها الطريقة العامة للاستخلاص بنقطة الغيمة ثم قيست الامتصاصية لها عند الدول الموجي للامتصاص الاعظم ضد محلول البلانك المحضر بطريقة متماثلة الظروف بدون وجود الايون الفلزي .

الفصل الثالث

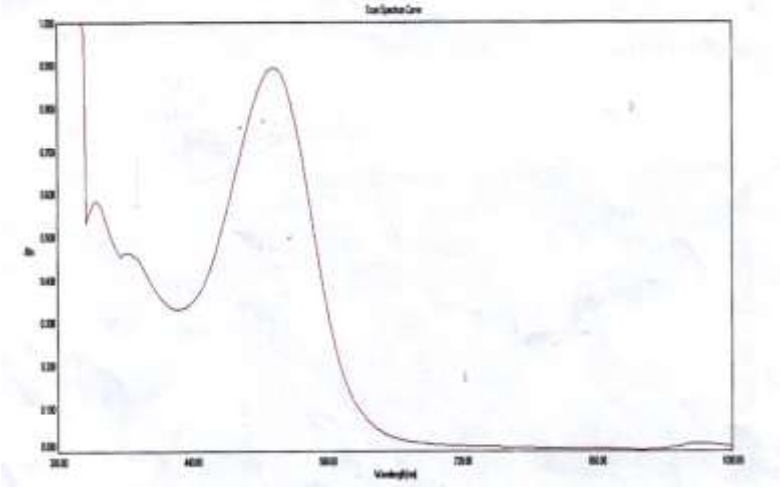
1-3 النتائج والمناقشة

1- دراسة طيف امتصاص محلول معقد النحاس (II)مع الكاشف العضوي :

تم اجراء مسح طيفي لمعقد محلول النحاس (II) مع الكاشف بوجود المادة السطحية (Triton X-114) مقابل محلول الكاشف المحضر بنفس الطريقة كمرجع وذلك لتحديد الطول الموجي للامتصاص الاعظم للمعقد المتكون مابين النحاس والكاشف والشكل (1) يوضح طيف الاشعة المرئية للمعقد المتكون حيث اظهرت شكل حزمة رئيسة عن الطول الموجي (542) نانومتر تعود الى الانتقال ($n \rightarrow \pi^*$) العائد لمجموعة الازور الخاصة بانتقال الشحنة (charge tramsfer)



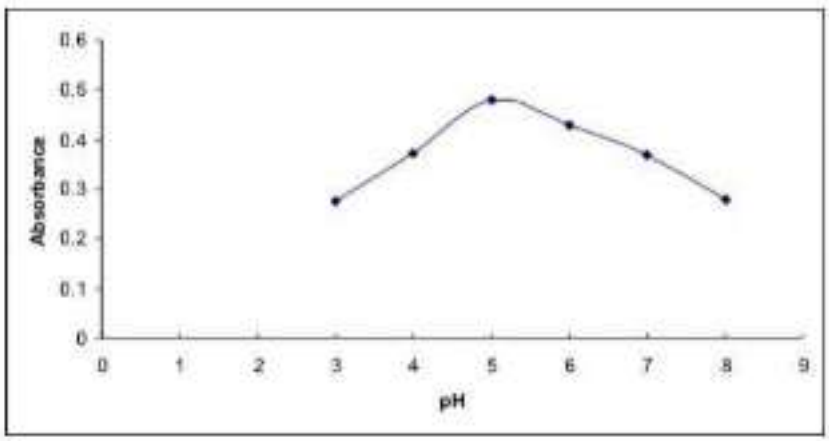
شكل رقم (1)



شكل رقم (2)

2- دراسة تأثير الظروف الفضلى لتكوين المعقد

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية على استخلاص معقد النحاس (II) مع الكاشف 2-(BIAB)عن طريق تسجيل قيم الامتصاصية عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم لمدى ال pH يتراوح بين من 3-8 باستخدام محاليل ذات pH مختلفة من بفر الخلات , التجربة انجزت باستخدامالكاشف(BIAB) بتركيز$^{-3}$10 X 1 واستخدام مادة (Triton X-114) بتركيز (V/V %10) والنتاج موضح بالشكل رقم (3)



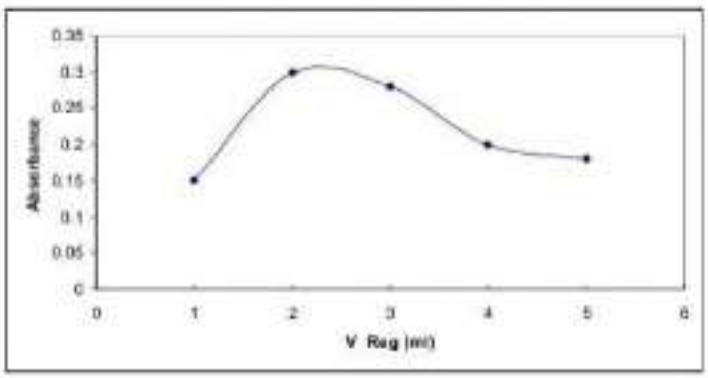
شكل رقم (3)

يلاحظ من الشكل رقم (3) ان الامتصاصية تزداد في البداية مع زيادة الدالة الحامضية وتصل الى اعلى قيمة عند (ph = 0.5) ثم تنخفض الامتصاصية تدريجيا بسبب التفكك الجزئي للمعقد عند قيمة (ph) العالية .

3- تأثير تركيز الكاشف

تم دراسة تاثير تركيز الكاشف (BIAB) على معقد النحاس (II)عن طريق قياس الامتصاصية وفقا الى الطريقة العامة للاستخلاص بنقطة الغيمة للمحلول الحاوي على (2mg/L) من النحاس و(Triton X-114) بتركيز (v/v%10) وكميات منخفضة من الكاشف

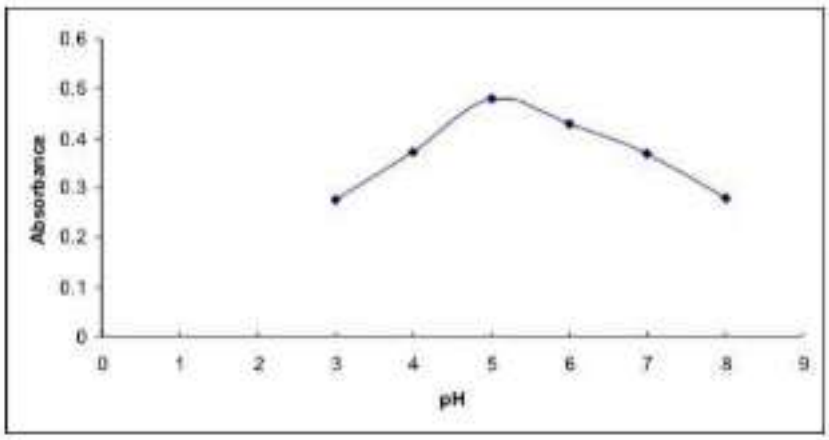
(BIAB) تراوحت من (1-5ml) والناتج موضح بالشكل (4)



شكل رقم (4)

4- تاثير تركيز (Triton X-114)

الشكل (5) يوضح تأثير تغير كمية (Triton X-114) على امتصاصية المعقد المتكون بين ايون النحاس (II) والكاشف (BIAB) بعد تطبيق الطريقة العامة للاستخلاص بنقطة الغيمة حيث اضيفت كميات مختلفة من (Triton X-114) تركيز (v/v%10) بحدود (1-5mL) تثبيت الظروف الاخرى والنتائج تشير الى ان حجم (0.2) مل من (Triton X-114) هو الحجم الافضل لاعطاء امتصاصية للمعقد المتكون .



شكل رقم (5)

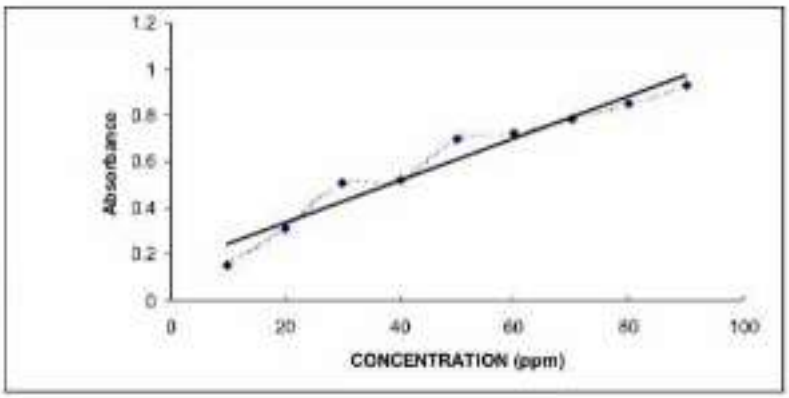
2-3 تعيين الظروف الفضلى باستخدام تصاميم العاملية

لتقيين النموذج وتعيين الظروف المثلى للمتغيرات المهمة (الدالة الحامضية و ph تركيز الكاشف cr) اجريت التصاميم العاملية لها في ثلاث مستويات (جدول رقم 6) وان قيم الامتصاصية لكل قراءة موضحة بالجدول التالي :

	pH	CR	csur	Respons
1-	3	3	5	0.344
2-	3	3	1	0.225
3-	3	5	3	0.103
4-	5.5	3	3	0.225
5-	5.5	1	5	0.161
6-	5.5	5	1	0.204
7-	3	1	3	0.06
8-	8	5	3	0.353
9-	5.5	3	3	0.225
-10	5.5	1	1	0.103
-11	5.5	5	5	0.204
-12	8	3	5	0.061
-13	8	3	1	0.161
-14	8	1	3	0.255
-15	5.5	3	3	0.225

3-3 منحني المعايرة

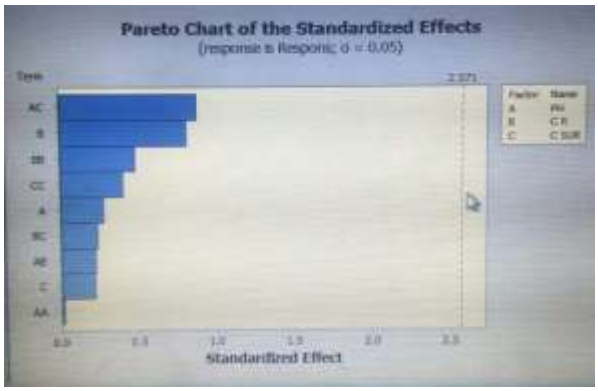
تحت الظروف المثلى التي حصلنا عليها من تطبيق تقنية الاستخلاص بنقطة الغيمة تم الحصول على منحني معايره خطي عن طريق رسم قيم الامتصاصية ضد تراكيز ايون النحاس (II) والشكل رقم (6) يوضح النتائج حيث يلاحظ من الشكل (6) ان مدى الخطية يتراوح بين التركيز (10-50ppm) ومنه حصلنا على عامل اغناء بقيمة (98)

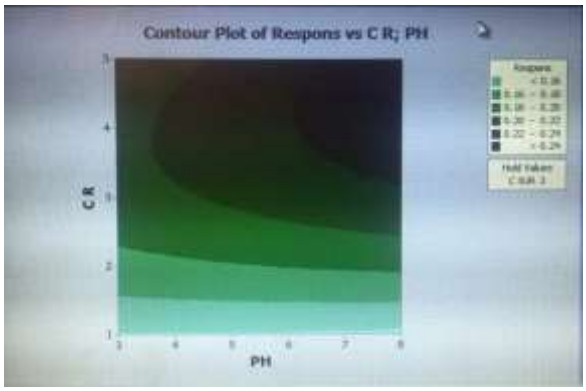


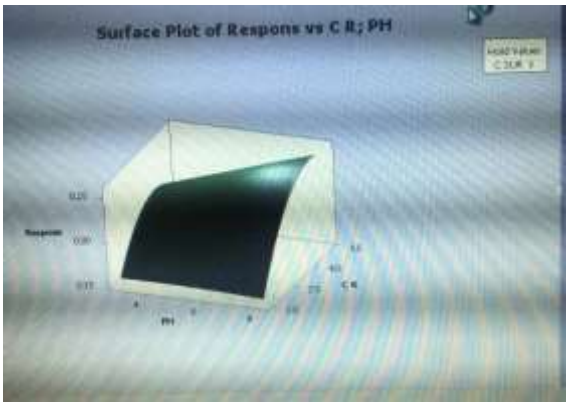
شكل رقم (6)

وفقا لطريقة العمل المذكورة في الفقرة (2-7) ادناه قيم الامتصاصية لكل تصميم حصلنا عليه موضحة بالجدول (6) يوضح الجدول الخاص بالنتائج , نتائج التحليل التباييني (ANOVA) متمثلة بشكل باريتو للتاثيرات الرئيسية للعوامل يوضح شكل باريتو والاشكال المتبقية

حيث في شكل باريتو طول كل عامود يتناسب مع القيمة المطلقة للعامل المعني حيث ان النتائج تظهر ان المتغير ph وتركيز الكاشف هي الاكثر تاثيرا .







المصادر

1- J and Teo, K,C (Determination of cadmium , copper, Lead and Zinc in Water sample by Flame Atomic Absorption spectrometry after cloud point Etraction , Analytica , chInica , Acta , Vol450 pp. 215 - 222 (2010)

2-كتاب دليل الباحثين في التحليل الاحصائي للبيانات باستخدام برنامج (Minitab) تاليف د . اسامة ربيع امين (2007)

3- Ibrahim . ZT , Khamnas ZAA , Khadhim KJ. Determination of micro amounts of Fe (II) and Fe (III) in tea and rice sample cloud point expraction specprophotometry using anew chelatimg agent . Int . J . chem Sci , 12(4) : 1189 - 1207 , (2014)