



Study of Absorption Spectrum of Murexide Complex with Cobalt Ion in a Water and 2-Propanol Solvent Mixture

Salima Al-Seddik Al-Darwish¹, Khaled M. Elsherif^{2*}, Ahmed Zubi¹, Zainab Y. Alzalouk¹
and Rafallah M. Atiya¹

¹Department of Chemistry t, Faculty of Science, Misurata University, Libya

²Libyan Authority for Scientific Research, Tripoli, Libya

ARTICLE HISTORY	<p>Abstract: This study shows the use of a murexide indicator as a ligand for spectral estimation of Co (II). Murexide is a metallochromic indicator that has a 520nm wavelength absorption peak, and with its bond to cobalt binary ion, this peak shifts to a wavelength of 475 nm. Murexide complexes are poorly stable in aqueous solutions. The effect of using different ratios of (2-propanol: water) mixtures on the absorption spectrum of murexide as well as its complexes with the studied metal ion was investigated. The effect of some factors on the stability of the formed complex, such as time and pH, were studied at different solvent ratios and gradients in polarity of 2-propanol and water, which were: (2:8), (4:6), and (7:3). The stoichiometry, stability constant, and molar absorptivity were estimated using the continuous variations method for the murexide complex with Co (II) at the previous ratios and the results were as follows: 2:1, 1×10^{13}, $7664 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, 1:1, 1×10^6, $1938 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, 2:1, 1×10^{13}, $2422 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ for the ratios (2:8), (4:6), and (7:3), respectively. The spectral method for estimating the cobalt ion was evaluated at the ratio (7:3), by estimating the sensitivity, detection limits, quantification limits, and the linear range of the Pierre-Lambert law, where the obtained results were: 0.0948 ppm^{-1}, 0.0831 ppm, 0.277 ppm, $0.2-4 \text{ ppm}$, respectively. The effect of various concentrations of some interfering ions on the accuracy of the proposed spectroscopic method was also studied, and it was found that it decreases at high concentrations of these ions.</p>
Received: 3 August 2022	
Accepted: 22 May 2023	
Keywords: Cobalt Ion; Murexide; VIS Absorption Spectrum, Stability Constant.	

دراسة طيف امتصاص معقد الموركسيد مع أيون الكوبلت الثنائي في مذيب مختلط من الماء و 2-بروبانول

الكلمات المفتاحية : أيون الكوبلت؛ الموركسيد؛ طيف امتصاص الأشعة المرئية؛ ثابت الاستقرار.	<p>المستخلص : في هذا البحث تمت دراسة طيف الامتصاص في المنطقة المرئية لمعقد الموركسيد مع أيون الكوبلت الثنائي وفي مذيب مختلط من الماء و 2-بروبانول. الموركسيد دليل لوني له قمة امتصاص عند الطول الموجي 520 nm ، ومع ارتباطه بأيون الكوبلت الثنائي تزداد هذه القمة إلى الطول الموجي 475 nm. لمعقدات الموركسيد في المحاليل المائية استقرارية ضعيفة، لهذا تم دراسة تأثير استخدام نسب مختلفة من خليط (2-بروبانول: ماء) على طيف امتصاص الموركسيد وكذلك معقدته مع أيون الكوبلت الثنائي. تمت دراسة بعض العوامل المؤثرة على استقرارية المعقد المتكون ، وهي: الزمن، والرقم الهيدروجيني، عند نسب مختلفة، ومرتجة في القطبية من الماء و 2-بروبانول، حيث كانت: (2:8)، (4:6)، و (3:7). أيضا، تم استخدام طريقة جوب من أجل تقدير نسبة الارتباط، وثابت الاستقرار، والامتصاصية المولارية لمعقد الموركسيد مع أيون الكوبلت الثنائي عند النسبة المذكورة. نسب الارتباط المولية في المعقد المتكون عند النسب (2:8)، (4:6)، و (3:7) كانت على التوالي : (1:2)، (1:1) و (1:2)، بينما كانت قيم ثوابت الاستقرار عند النسب (2:8)، (4:6) و (3:7) هي على التوالي: 1×10^6، 1×10^{13}، 1×10^{13}، أما قيم الامتصاصية المولارية للمعقدات عند النسب السابقة فكانت: $1938 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$، $7664 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ و $2422 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ على التوالي. أخيرا، تم تقييم استخدام الطريقة الطيفية لتقدير أيون الكوبلت عند النسبة (3:7)، من خلال حساب قيم الحساسية، حد الاكتشاف، حد التقدير، والمجال الخطي لقانون بير-لامبرت، حيث كانت النتائج المتحصل عليها 0.0948 ppm^{-1}، 0.0831 ppm، 0.277 ppm، $0.2-4 \text{ ppm}$ على التوالي. كذلك تم دراسة تأثير وجود تراكيز مختلفة لبعض الأيونات المتداخلة على مصداقية الطريقة الطيفية المقترحة، حيث وجد أن درجة المصداقية تقل عند التراكيز العالية لهذه الأيونات.</p>
---	--

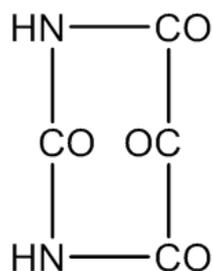
* خالد مفتاح الشريف: elsherif27@yahoo.com ، الهيئة الليبية للبحث العلمي، طرابلس، ليبيا.

المقدمة

منافسا كبيرا لأيون المتصلة على الارتباط مع أيون المعدن، وتزداد هذه المنافسة مع زيادة قطبية المذيب، فمن المتوقع أن يؤدي استخدام مذيبات ذات قطبية أقل من الماء إلى استقرار أكبر لمعقدات الموريكسيد (Shamsipur & Alizadeh, 1992). من جهة أخرى، يستخدم الموريكسيد في كل من الوسائط الحمضية، والقلوية، ولكن في المحاليل ذات الحمضية العالية، يكون الموريكسيد غير مستقر تماما، حيث إنه يخضع للتفكك ما يؤدي إلى إنتاج الألوكسان (شكل 2)، واليوراميل (شكل 3) (Ramaiah et al., 1956). لهذين السبين فإن محاليل الموريكسيد يجب أن تبقى ضمن نطاق الأس الهيدروجيني من 4.5 إلى 9.0 (Knoche & Rees, 1984).

استخدمت العديد من التقنيات الفيزيائية، والكيميائية من أجل دراسة استقرارية المعقدات في المحاليل المائية، وغير المائية، من بينها: الطرق الطيفية (Ravichandran et al., 2014)، والطرق الجهدية (Shivanand, 2014)، وطرق قياس التوصيلية (Rezayi et al., 2011)، والبولاروجرافي (Rounaghi et al., 2002)، وطرق قياس الفلورة (K. M. Elsherif et al., 2022; Ryan & Weber, 1982).

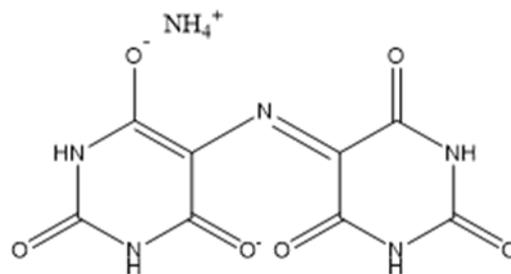
الهدف من هذا البحث، هو دراسة استقرارية معقد الكوبلت مع الموريكسيد في خليط ذو نسب مختلفة من الماء و-2-بروبانول (Elsherif et al., 2021). دراسة العوامل المؤثرة على استقرارية المعقدات مثل الزمن، والرقم الهيدروجيني. كما سيتم تقدير نسب الارتباط، وثوابت الاستقرار للمعقدات في النسب المدروسة.



شكل (2). الألوكسان

أيون الموريكسيد هو ملح الأمونيوم لحمض البوريك كما هو موضح بالشكل (1). مسحوق ملح الموريكسيد ذو لون أرجواني محمر، وهو قابل للذوبان في الماء، ولقد حظي الموريكسيد منذ فترة طويلة باهتمامات كبيرة في مجال الكيمياء التحليلية، بسبب تطبيقاته في مجالات التحليل الكيميائي التقليدي، والطيفي (Elsherif et al., 2023). الاسم النظامي للموريكسيد حسب منظمة الأيوباك:

Ammonium 2,6-dioxo-5-(2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidine-5-ylideneamino)-1,2,3,6-tetrahydro-pyrimidine-4-olate.



شكل (1). الصيغة البنائية للموريكسيد

استخدم الموريكسيد قديما، وحديثا بشكل واسع في معايير تكوين المعقدات، وفي وجود الـ EDTA عاملا مخلبيا، خصوصا في تقدير أيون الكالسيوم (Raafid et al., 2020). كما استخدم أيضا في تقدير أيونات Ni، Cu، Co، وبعض المعادن الأرضية النادرة (Wahba et al., 2017). الموريكسيد عرف قديما كذلك باستخدامه كاشطة فعالة لجذور الهيدروكسيل، والأكسيد الفائق (Erkey, 2011). مؤخرا تم الاتجاه نحو استخدامه دليلا لونيًا للتقدير الطيفي التقليدي لبعض المعادن (Hassine & Barhoumi, 2018). استخدام الموريكسيد في التقدير الطيفي ليس شائعا؛ وذلك لأن ثوابت الاستقرار لمعقدات الموريكسيد مع معظم أيونات المعادن ليست كبيرة جدًا في المحاليل المائية الأمر الذي قد يسبب بعض القيود في استخدام الموريكسيد دليلا لونيًا (K. Elsherif et al., 2022). في تفاعلات تكوين المعقدات. تعد جزيئات المذيب

المحلول بماء منزوع الأيونات حتى العلامة، للحصول على محلول بتركيز $5 \times 10^{-3} M$.

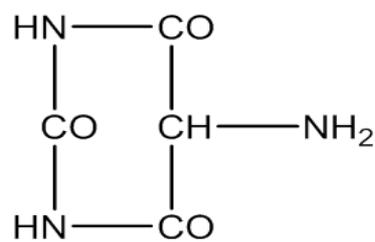
- محلول NaOH بتركيز 0.1 M، تم تحضيره بوزن 0.200 g من NaOH ثم إذابتها في دورق قياسي سعة 50 mL ثم أكمل الحجم بماء منزوع الأيونات إلى العلامة.

- محلول HCl تركيزه 0.1 M، تم تحضيره بتخفيف الحمض المركز، حيث أخذ حجم 0.493 mL من محلول الحمض المركز (37 %) بالماصة ونقل إلى دورق قياسي سعة 50 mL (يحتوي على قليل من ماء منزوع الأيونات) ثم أكمل الحجم بماء منزوع الأيونات إلى العلامة.

- محلول كلوريد الكوبلت المائي، تم تحضيره بتركيز $(5 \times 10^{-3} M)$ عن طريق إذابة وزن 0.0594 g من كلوريد الكوبلت المائي في دورق قياسي سعة 50 mL ثم أكمل الحجم بماء منزوع الأيونات إلى العلامة.

طيف الامتصاص لمعقد الموركسيد مع أيون الكوبلت الثنائي: في كأس سعته 50 mL تم إضافة 500 μL من محلول الموركسيد، ثم أضيف 25 mL من محلول المذيب المستخدم. تمت معايرة المحلول بإضافة 50 μL من محلول أيون الكوبلت في كل مرة مع تسجيل الطيف في المنطقة (250-700 nm) بعد كل إضافة، حتى ظهور قمة امتصاص المعقد وثباتها.

تأثير الأس الهيدروجيني (pH) على طيف امتصاص المعقد: تم تحضير عدة محاليل ذات تراكيز متساوية من المركب المعقد بإضافة محلول الموركسيد، وأيون الكوبلت المحضر سابقاً إلى 25 mL من خليط المذيب (2-بروبانول: ماء). تم تعديل قيم الأس الهيدروجيني باستخدام محلول من حمض الهيدروكلوريك بتركيز 0.1 M للوسط الحامضي، وكذلك تم استخدام محلول من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1 M للوسط القاعدي، وبعدها تم تسجيل طيف امتصاص المعقد عند كل قيم الأس



شكل (3). اليوراميل

المواد وطرق البحث

الكواشف، و المذيبات المستخدمة:

جدول (1). الكواشف والمواد الكيميائية المستخدمة

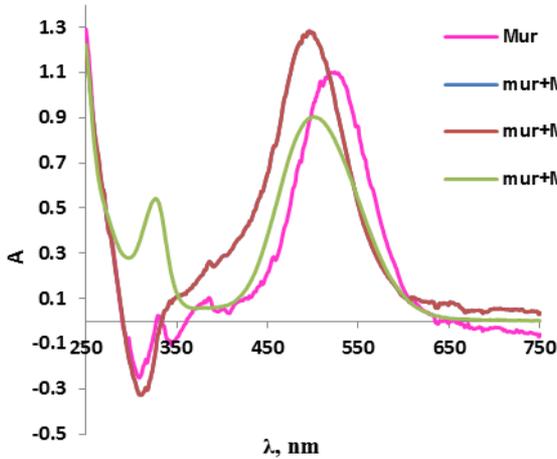
اسم المادة	نسبة النقاوة (%)	الدرجة Grade	الشركة المصنعة
2-بروبانول C_3H_8O	99.8	ACS*, ISO** Reagents	Merck
موركسيد $C_8H_8N_6O_6$	98.0	ACS* Reagents	AFG Bioscience
كلوريد الكوبلت $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	99.0	ACS* Reagents	Merck
خلات الصوديوم CH_3COONa	99.0	ACS*, Reag. Ph Eur***	Merck
كلوريد البوتاسيوم KCl	99.0	ACS* Reagents	Merck
نترات الصوديوم $NaNO_3$	99.5	ACS*, ISO**, Reag. Ph Eur**	Merck
كبريتات الصوديوم Na_2SO_4	99.0	ACS*, ISO**, Reag. Ph Eur***	Merck
هيدروكسيد الصوديوم NaOH	97.0	ACS* Reagents	Merck
حمض الهيدروكلوريك HCl	-	ACS*, ISO**, Reag. Ph Eur***	Merck

المواد الكيميائية التي استخدمت في هذه الدراسة كانت ذات نقاوة بدرجة (ACS grade). وملح الكلوريد لأيون الكوبلت تم اختياره نظراً لسهولة إذابته ولمنع حدوث التداخلات الطيفية. المواد المستخدمة موضحة بالجدول (1).

تحضير محاليل المواد الكيميائية المستخدمة:

- محلول الموركسيد تم تحضيره بوزن (0.142 g)، ثم إذابتها في دورق قياسي سعة 100 mL. تم إكمال حجم

يمثل طيف امتصاص هذه المعقدات في المنطقة من 250-750 nm عند النسب المدروسة. يلاحظ من الشكل أن الموريكسيد يمتلك قمة امتصاص عند الطول الموجي 521 nm، والتي تضمحل بتكوين المعقد، ويظهر بدلا منها قمة امتصاص جديدة. قمة امتصاص المعقد تظهر عند الطول الموجي: 475 (عند النسب 2:8، 4:6 و 3:7). أي أن قمة امتصاص الموريكسيد حدثت لها إزاحة زرقاء نتيجة لتكون المعقد. يعود سبب هذه الإزاحة إلى حدوث تغير في مستويات الطاقة الخاصة بالموريكسيد. فمستويات الطاقة n و π * سوف تتأثر بتكون المعقد، كذلك، عند تكوين المعقد تقل مساهمة الانتقالات $n \leftarrow \pi^*$ للموريكسيد في قمة الامتصاص، (نتيجة لمنح الكترونات n في تكوين الرابطة التناسقية مع أيون الكوبلت)، بينما تزداد مساهمة الانتقالات $\pi \leftarrow \pi^*$. وهذا بدوره يؤدي إلى إزاحة قمة الامتصاص ناحية الطول الموجي الأقل (إزاحة زرقاء).



شكل (4). طيف امتصاص معقدات الموريكسيد مع أيون Co(II) عند النسب المدروسة

دراسة تأثير تأثير الرقم الهيدروجيني على استقرارية معقدات الموريكسيد مع أيون Co(II): الرقم الهيدروجيني من أهم العوامل المؤثرة على تكوين المركبات المعقدة؛ لأن كل المتصلات تعد إما أحماضا ضعيفة أو قواعد ضعيفة، يحدث لها تأين جزئي في محلولها اعتمادا على الرقم الهيدروجيني للوسط. إن مركب الموريكسيد يصنف من الأحماض الضعيفة،

الهيدروجيني، ومن ثم تم تحديد القيمة المثلى لتكوين المعقد، والمطابقة لأعلى قيمة امتصاص.

تأثير الزمن على طيف امتصاص المعقدات: تم تحضير محلول المعقد، وذلك بإضافة الموريكسيد وأيون الكوبلت إلى 25 mL من خليط المذيب (2-بروبانول: ماء) تم ضبط الرقم الهيدروجيني للمعقد عند القيمة المثلى، والمحددة مسبقا، ثم قياس امتصاص المعقد عند الطول الموجي المحدد له خلال فترة زمنية تمتد إلى 180 min.

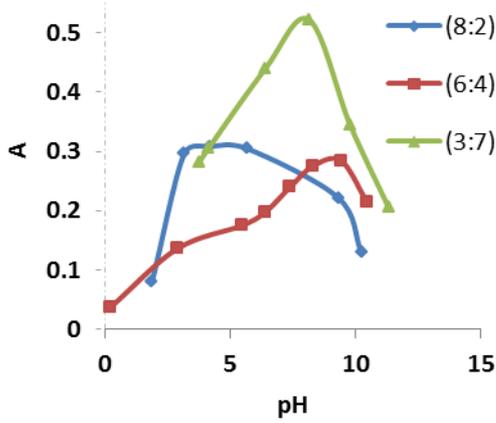
تعيين نسبة الارتباط باستخدام طريقة جوب: تم تحضير 9 محاليل باستخدام حجوم مختلفة من الموريكسيد وأيون الكوبلت تركيز كل منها ($5 \times 10^{-3} M$)، بحيث كان عدد المولات الكلي في كل المحاليل متساويا. احتوت السلسلة على النسب الحجمية التالية من محلول الموريكسيد: أيون الكوبلت: 9:1، 8:2، 7:3، 6:4، 5:5، 4:6، 3:7، 8:2، 1:9 (Elsherif et al., 2020)، أيضا، الحجم الكلي لكل المحاليل كان متساويا (25 mL)، ثم تم قياس امتصاص كل معقد عند الطول الموجي المحدد مسبقا. وتم رسم العلاقة بين الامتصاص مقابل الكسر المولي للموريكسيد (Job, 1928).

تأثير بعض الأيونات المتداخلة على طيف امتصاص المعقدات: تمت دراسة تأثير زيادة تركيز بعض الأيونات المتداخلة على طيف امتصاص المعقد باستخدام محاليل كلوريد البوتاسيوم، خلات الصوديوم، نترات الصوديوم، وكبريتات الصوديوم بتركيزات مختلفة (0.01، 0.02، 0.05، 0.1، 0.2، 0.5 M)، بحيث يكون تركيز المعقد في المحاليل متساوي.

النتائج والمناقشة

طيف امتصاص معقد الموريكسيد مع أيون الكوبلت الثنائي في المنطقة المرئية، وعند النسب (8:2)، (6:4)، و (3:7) من 2-بروبانول و الماء، على التوالي موضحة بالشكل 4.

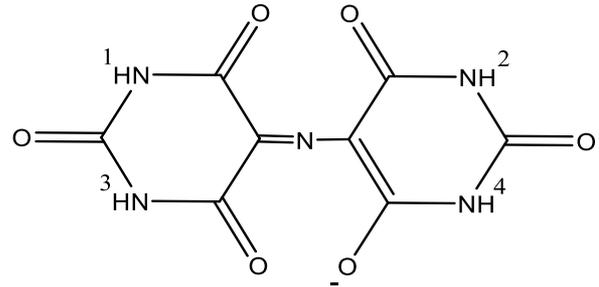
المعدن. كذلك فإن تركيز أيونات الهيدروكسيل يقل أيضا، مما يقلل من فرصة ترسب أيونات الكوبلت في الوسط القاعدي (K. M. Elsherif et al., 2022).



شكل (6). تأثير الرقم الهيدروجيني على استقرارية معقدات الموركسيد مع أيون المعدن

تأثير الزمن: الزمن من المتغيرات التي يجب أخذها بعين الاعتبار عند دراسة المعقدات في محاليلها، حيث إن بعض المعقدات المعدنية ذات الاستقرارية الضعيفة يمكن أن تتفكك، وتضمحل مع مرور الزمن، كذلك البعض الآخر يحتاج لفترة أطول من الزمن حتى يصل إلى حالة الاتزان. من هنا جاءت أهمية دراسة تأثير الزمن على تكوين المعقدات. تم قياس امتصاص المعقدات كل 5 دقائق بعد إضافة المكونات، وحتى زمن 3 ساعات لمعرفة مدى ثبات هذه المعقدات في محاليلها، كما هو موضح بالشكل (7). تم رسم العلاقة بين امتصاص المعقد مقابل الزمن. يلاحظ من الأشكال البيانية المتحصل عليها، أن معقد الموركسيد مع أيون المعدن عند النسب المدروسة يتكون بسرعة (بعد الإضافة مباشرة)، وأنه لا يتفكك سريعا مع الوقت خلال الفترة الزمنية المدروسة. وهذا يدعم استخدام هذه المعقدات من أجل تقدير هذا الأيون الفلزي في محاليله.

حيث أنه يحتوي على 4 بروتونات، كما هو موضح بالشكل 5 (Gordon & Norwitz, 1972). كما يمتلك الموركسيد ثوابت تأين ضعيفة جدا ($pK_{a1} = 9.2$ $pK_{a2} = 10.9$)، حيث يفقد البروتون الأول، والثاني في وسط قاعدي قوي ($pH > 10$) (Kyrš & Sklucky, 1967). أما البروتونين الثالث، والرابع فيصعب قياسهما في المحاليل المائية؛ لأنها تحتاج إلى قواعد أقوى من الهيدروكسيد [OH⁻] (Mohran, 2009).



شكل (5). بروتونات مركب الموركسيد

أما الأوساط الحمضية القوية فإن الموركسيد يتفكك إلى اليوراميل، والألوكسان (كما تم توضيحه سابقا شكل 2 و3). من أجل دراسة تأثير pH على تكوين معقد الموركسيد-كوبلت، تم قياس امتصاص المعقد عند قيم pH مختلفة، حيث تم تعديل قيم pH باستخدام محلول حمض الهيدروكلوريك، وهيدروكسيد الصوديوم، ثم تم رسم العلاقة التي تربط بين قيم الامتصاص ضد الرقم الهيدروجيني كما هو موضح بالشكل (6). من الأشكال البيانية (المنحنيات الثلاثة)، يلاحظ التالي: انخفاض امتصاص المعقد عند قيمة pH المنخفضة ($pH > 2$)، وعند قيمة pH العالية ($pH < 9$)، عند النسبة (8:2)، انخفاض امتصاص المعقد عند قيمة pH المنخفضة ($pH > 3$)، وعند قيمة pH العالية ($pH < 9$)، عند النسبة (6:4) مع ملاحظة أن استقرارية المعقد قد قلت مقارنة بالنسبة (8:2) في الوسط الحمضي، أخيرا نجد أن نطاق استقرارية معقد Co^{+2} قد أصبح واسعا عند النسبة (7:3). يمكن تفسير ذلك بأنه مع زيادة نسبة 2- بروبانول في خليط المذيب فإن تركيز أيونات الهيدروجين يقل مما يقلل من منافستها للموركسيد على الارتباط بأيون

و بالتعويض عن الأصناف المتفاعلة باستخدام المعادلة (2):

$$K_s = \frac{(1-\alpha)C}{(\alpha C)(\alpha n C)^n} \quad (4)$$

فإذا كانت نسبة التفاعل (1:1) تكون المعادلة (4) كالتالي:

$$K_s = \frac{(1-\alpha)}{\alpha^2 C} \quad (5)$$

أما إذا كانت نسبة التفاعل (1:2) تكون المعادلة (4) كالتالي:

$$K_s = \frac{(1-\alpha)}{4\alpha^3 C^2} \quad (6)$$

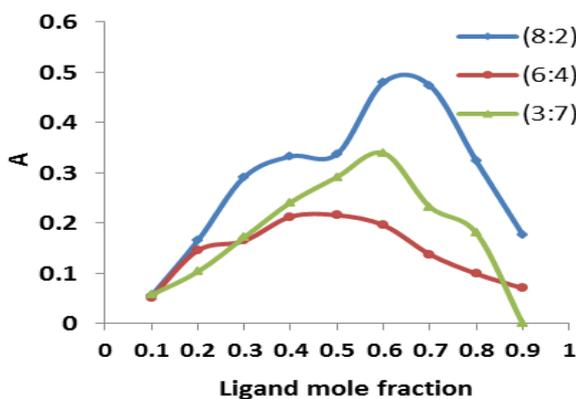
يمكن تقدير نسبة تفكك المعقد من خلال قيم الامتصاصيات: A_{max} و A_0 و A_α ، وهي تمثل: امتصاصية المعقد المتحصل عليها عمليا، امتصاصية المعقد حسابيا، و امتصاصية الجزء المتفكك من المعقد. حيث:

$$\alpha = \frac{A_\alpha}{\varepsilon b C} \quad (7)$$

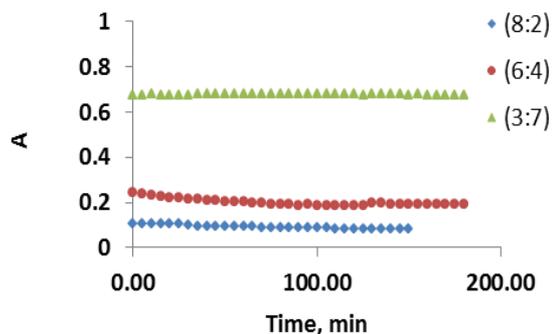
حيث ε هي قيمة الامتصاصية المولارية للمعقد المتكون. و يمكن حساب قيمة A_α من المعادلة:

$$A_\alpha = A_0 - A_{max} \quad (8)$$

من خلال هذه القيم، تم حساب قيم ثابت الاستقرار للمعقدات في النسب الثلاثة كما هي موضحة بالجدول (2).



شكل (8). منحنى جوب لمعقد الموركسيد مع أيون المعدن عند النسب المدروسة



شكل (7). تأثير الزمن على استقرارية معقدات الموركسيد مع أيون المعدن

تقدير نسبة الارتباط (M:L) و ثابت الاستقرار (K_s): في هذا البحث تم تقدير نسبة الارتباط بين الموركسيد، وأيون الكوبلت في النسب المدروسة باستخدام الطريقة الطيفية (طريقة التغيرات المستمرة - طريقة جوب). في هذه الطريقة، يتم رسم المنحنى بين الكسر المولي (أو الحجمي) ضد الامتصاصية لمعقد الموركسيد مع $Co(II)$ كما هو موضح بالشكل (8). من خلال المنحنى يلاحظ أن المعقد تكون بنسبة (1:2) بين الموركسيد، وأيون الكوبلت عند النسب (8:2) و (3:7)، بينما تكون بنسبة (1:1) عند النسبة (6:4). أيضا تم حساب الامتصاصية المولارية من خلال رسم منحنى التعبير للمعقد في المجال الخطي لقانون بير - لامبرت (شكل 9). النتائج الخاصة بهذه الحسابات موضحة بالجدول 2.

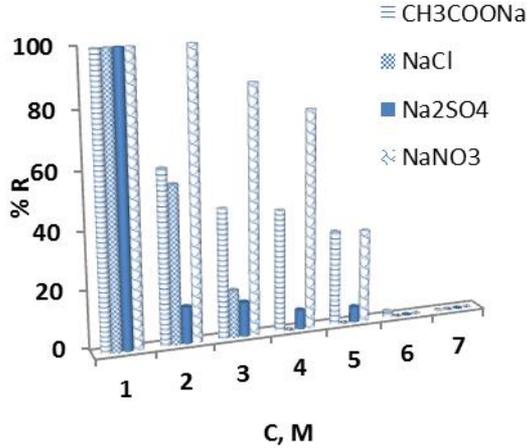
تم استخدام طريقة جوب (Job, 1928) من أجل تقدير ثابت الاستقرار (K_s) للمعقد، و بافتراض أن جزء من المعقد يتفكك، وأن نسبة التفكك (α)، فإذا كان تركيز المعقد المتكون (C)، يمكن كتابة معادلة تكون المعقد كالتالي:



و حيث إن ثابت الاستقرار يمكن حسابه باستخدام المعادلة:

$$K_s = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (3)$$

على مصداقية طريقة التقدير المقترحة، تم استخدام تراكيز مختلفة من محلول خلات الصوديوم، كلوريد البوتاسيوم، نترات الصوديوم، كبريتات الصوديوم كما هو موضح في الشكل (10). يلاحظ من الشكل البياني، أنه بزيادة تراكيز هذه الأيونات تقل امتصاصية المعقد المدروس مما يؤثر على مصداقية الطرق المقترحة، حيث تصل نسبة التثبيط عند التراكيز العالية إلى 100%.



شكل (10). تأثير زيادة تركيز أيونات NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CH_3COO^- على طيف امتصاص معقد الموركسيد مع Co(II) عند النسبة (3:7)

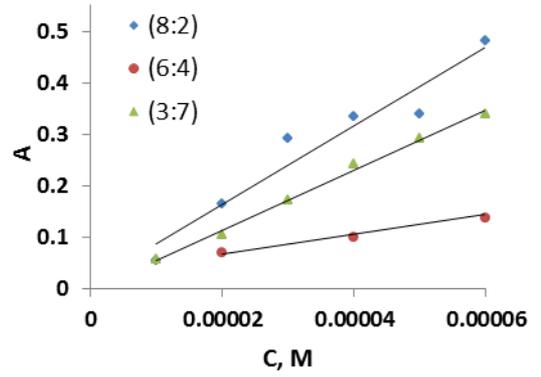
LOD – Limit of (الحساسية وحد الاكتشاف)

LOQ – Limit of (Detection) وحد التقدير

Quantification) للطرق الطيفية المستخدمة: تم تقدير الحساسية عن طريق رسم العلاقة بين امتصاص الأشعة، والتركيز بوحدة الـ (ppm) لأيون الكوبلت الثنائي، إذ تمثل الحساسية ميل العلاقة الخطية بين امتصاص أيون الكوبلت، وتركيزه بوحدة (ppm) كما موضح في الشكل (11). يُظهر الشكل (11) كل من مدى تراكيز أيون المعدن التي ينطبق عليها قانون بير، ومعامل ارتباطها. كذلك تم تقدير كل من حد الاكتشاف، وحد التقدير للطريقة المقترحة النتائج المتحصل عليها موضحة في الجدول (3) باستخدام المعادلات التالية [12]:

$$\text{LOD} = \frac{(3*s)}{m} \quad (9)$$

$$\text{LOQ} = \frac{(10*s)}{m} \quad (10)$$



شكل (9). منحنيات تعبير معقد الموركسيد مع أيون المعدن عند النسب المدروسة

الجدول (2). النتائج المتحصل عليها عند نسب المدروسة لمعقد الموركسيد مع أيون Co(II)

Ratios	8:2	6:4	3:7
Results			
λ_{max}			475
pH	6-4	6-9	7-9
M:L ratio	ML ₂	ML	ML ₂
A _o	0.491	0.230	0.347
A _{max}	0.480	0.216	0.340
A _α	0.011	0.014	0.007
α	0.023	0.072	0.021
ε	7664	1938	5843
Log K _f	12.7	6	13
R ²	0.9353	0.981	0.995

يلاحظ أن المعقد المتكون في النسب الثلاث يكون مستقرًا في الوسط الحمضي الضعيف نسبيًا إلى القاعدي الضعيف نسبيًا (4-9). كما يلاحظ أنه عند النسبة 7 : 3، يكون المعقد أكثر استقرارًا من النسب الأخرى بسبب وجود جزيئات الماء بنسبة أكبر، و التي تنافس الموركسيد على الارتباط مع أيون الكوبلت.

تأثير بعض الأيونات المتداخلة على طيف امتصاص معقد الموركسيد مع أيون Co(II) : في المحاليل الحقيقية قد توجد أيونات قد تؤثر على تقدير الأيونات المراد تقديرها، و خاصة عند التراكيز العالية، حيث تسمى بالأيونات المتداخلة. من أجل دراسة تأثير بعض الأيونات المتداخلة

استقرارية عالية في خليط ذو نسبة أعلى من مذيب 2-بروبانول يمكن استخدامه كأساس لتقدير هذه الأيونات بحد اكتشاف منخفض وحساسية عالية.

الشكر والتقدير

نتقدم بالشكر و التقدير لكلية العلوم ، جامعة مصراتة، على توفيرها الأجهزة، و المواد الكيميائية اللازمة لإجراء هذا البحث.

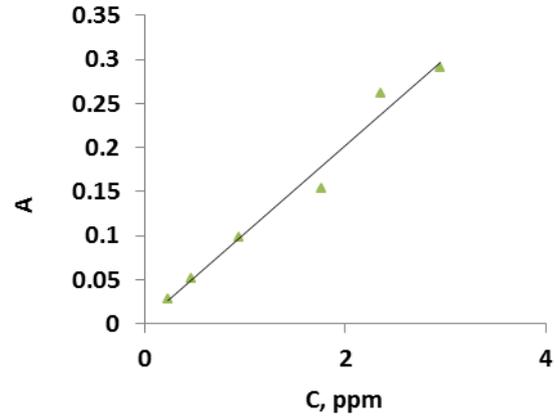
ازدواجية الاهتمام: يعلن المؤلفون أنه ليس لديهم ازدواجية في الاهتمام مرتبطة بهذه المخطوطة.

مساهمات المؤلف: المؤلفين الأول و الرابع مسؤولون عن جمع البيانات و إجراء الجزء العملي وكتابة مسودة البحث. المؤلف الثاني مسؤول عن وضع خطة البحث ومتابعة النتائج وكتابة ومراجعة البحث. المؤلفون الثاني و الخامس المساهمة في تصميم البحث ومناقشة النتائج.

التمويل: يعلن المؤلفون أنهم لم يتلقوا أي دعم مالي من مؤسسة عامة أو خاصة بخصوص إجراء هذا البحث .

المراجع

- Elsherif, K., Hadidan, Q., & Alkariwi, K. (2022). Spectrophotometric determination of Zn (II) and Cu (II) in analytical sample using murexide reagent. *Prog. Chem. Biochem. Res*, 5(3), 229-238.
- Elsherif, K., Zubi, A., Najar, A., & Ghashir, H. B. (2021). Complexation of Pyrazole Based Ligands with Ag (I): Spectrophotometric Studies in Mixed Solvent (EtOH-H₂O). *Arabian Journal of Chemical and Environmental Research*, 8(2), 236-246.
- Elsherif, K. M., Alzalouk, Z., Zubi, A., & Al-Ddarwish, S. (2023). Metal Chelates of Copper and Nickel with Murexide



شكل (11). حساسية معقد الموركسيد مع أيون المعدن

الجدول (3). قيم الحساسية، مدى التراكيز التي ينطبق عليها قانون بير، حد الاكتشاف، وحد التقدير للطرق الطيفية المستخدمة

LOD (ppm)	LOQ (ppm)	Sensitivity (ppm ⁻¹)	R ²	Linear ppm
0.0831	0.277	0.0948	0.982	0.2-4

استنتاج

الدراسة الطيفية لارتباط أيون الموركسيد مع أيون الكوبلت الثنائي أوضحت حدوث إزاحة زرقاء لقمة الامتصاص عند 515-521 nm إلى الطول الموجي 475 nm؛ وذلك لأن مساهمة انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ في قمة الامتصاص قد قلت، بينما ازدادت مساهمة الانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ ، بسبب منح الزوج الإلكتروني نتيجة لتكون الرابطة التناسقية. بدراسة الزمن تبين أن معقد الموركسيد مع أيون الكوبلت قد كان مستقرا عند النسب المدروسة، و تزداد الاستقرارية مع نقص نسبة الماء في الخليط، بدراسة الرقم الهيدروجيني، فإن استقرارية المعقدات قلت عند قيم pH الأعلى من 9، وكذلك عند القيم الأقل من 3. كذلك مدى pH زاد مع نقص نسبة الماء في الخليط. معقد أيون الكوبلت تكون بدرجة استقرار عالية في حالة النسبة 3:7. كانت نسبة الاتحاد بين المتصلة وأيون المعدن (1:2) عند النسب (8:2) و (3:7) بينما كانت (1:1) عند النسبة (6:4). وجود تراكيز عالية من أيونات الكبريتات، والنترات، والكلوريدات، والخلات يؤثر بدرجة كبيرة على مصداقية الطريقة المقترحة. عموما دليل الموركسيد يكون معقدا ملونا مع أيون الكوبلت الثنائي بدرجة

- solution. *Journal of Chemical education*, 61(8), 724.
- Kyrš, M., & Sklucky, P. (1967). Indirect determination of caesium by compleximetric titration of calcium after extraction with calcium dipicrylamine in nitrobenzene. *Analytica Chimica Acta*, 38, 460-463.
- Mohran, H. S. (2009). An electrochemical investigation of the redox properties of murexide in aqueous and non-aqueous media. *American Journal of Applied Sciences*, 6(5), 964.
- Raafid, E., Al-Da'amy, M. A., & Kadhim, S. H. (2020). Spectrophotometric determination of Cu (II) in analytical sample using a new chromogenic reagent (HPEDN). *Indonesian Journal of Chemistry*, 20(5), 1080-1091.
- Ramaiah, N., Gupta, S., & Vishnu. (1956). Spectrophotometry Studies on the Kinetics of the Decomposition of Murexide in Acid Solutions: Effect of Concentration. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 206(1), 254-260.
- Ravichandran, R., Rajendran, M., & Devapiriam, D. (2014). Antioxidant study of quercetin and their metal complex and determination of stability constant by spectrophotometry method. *Food chemistry*, 146, 472-478.
- Rezayi, M., Ahmadzadeh, S., Kassim, A., & Heng, L. Y. (2011). Thermodynamic studies of complex formation between Co (Salen) ionophore with chromate (II) ions in AN-H₂O binary solutions by the conductometric method. *Int. J. Electrochem. Sci*, 6, 6350-6359.
- Rounaghi, G., Sarafraz Yazdi, A., & Monsef, Z. (2002). A Polarographic Study of in Mixed Isopropanol: Water Solvent: Spectrophotometric Study. *Scientific Journal for Faculty of Science-Sirte University*, 3(1), 9-17.
- Elsherif, K. M., Zubi, A., Najar, A., & Ghashir, H. B. (2022). Determination of Stoichiometry and Stability Constant of Cd (II) and Zn (II) Complexes with Pyrazole Based Ligands in Mixed Solvent (EtOH-H₂O). *Journal of Pure & Applied Sciences*, 21(2), 128-134.
- Elsherif, K. M., Zubi, A., Shawish, H. B., Abajja, S. A., & Almelah, E. B. (2020). Complex Formation of Bis (salicylidene) ethylenediamine (Salen type ligand) with Copper (II) Ions in Different Solvents: Spectrophotometric and Conductometric Study. *International Journal of New Chemistry*, 7(1), 1-13.
- Erkey, C. (2011). *Supercritical fluids and organometallic compounds: from recovery of trace metals to synthesis of nanostructured materials*. Elsevier.
- Gordon, H., & Norwitz, G. (1972). Spectrophotometric determination of calcium in zirconium powder by use of murexide. *Talanta*, 19(1), 1-6.
- Hassine, C. B. A., & Barhoumi, H. (2018). Electrochemical study of a glassy carbon electrode modified by poly-4-nitroaniline-reduced/murexide and its sensitivity for metal ions. *Analytical biochemistry*, 560, 30-38.
- Job, P. (1928). Formation and stability of inorganic complexes in solution. *Ann. chim*, 9(10), 113-134.
- Knoche, W., & Rees, N. H. (1984). The kinetics and mechanism of the decomposition of murexide in acid

Tl⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ Complexes with Dicyclohexano-18-Crown-6 in Some Binary Mixed Solvents. *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*, 43, 231-237.

Ryan, D. K., & Weber, J. H. (1982). Fluorescence quenching titration for determination of complexing capacities and stability constants of fulvic acid. *Analytical Chemistry*, 54(6), 986-990.

Shamsipur, M., & Alizadeh, N. (1992). Spectrophotometric study of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead complexes with murexide in dimethylsulphoxide solution. *Talanta*, 39(9), 1209-1212.

Shivanand, S. (2014). Metal-ligand stability constants of Fe (III), Cd (II), Co (II), Ni (II), Zn (II) metal ion complexes with Lorazepam in aquo-organic media at 0.1 M ionic strength pH metrically. *Adv In Appl Sci Res*, 5(4), 171-175.

Wahba, O., Hassan, A. M., Naser, A., & Hanafi, A. (2017). Preparation and spectroscopic studies of some copper and nickel Schiff base complexes and their applications as colouring pigments in protective paints industry. *Egyptian Journal of Chemistry*, 60(1), 25-40.