Spectrophotometric Determination of Copper(II) using Murexide Reagent

Adnan Majeed Mohammad[1],Ahmed Jamaal Ibraheem[2],Mustafa Abdullah Dhiab[3]

(1) Applied chemistry Department ,Applied Sciences College , Samarra University

(2) Applied chemistry Department ,Applied Sciences College , Samarra University

(3) Applied chemistry Department ,Applied Sciences College , Samarra University

Key words : copper (II) , Murexide , spectrophotometric

Received (April), **Accepted** (June)

Abstract :

a simple and sensitive spectrophotometric method has been developed for determining copper (II) with Murexide and this method depends on formation of a stable yellow greenish colored complex at pH=5 where it has a maximum absorption at 476 nm , the optimal conditions for the formation of complex were studied . It appeared that the complex real-time, stable complex consists for 30 days . the molecular ratio was identified by the continuous variation method and mole ratios . the ion reactive ratio (ion : Reagent) were 1:2 , Lambert beer's law obeyed in concentration range of 10 - 80 $\mu g.ml^{-1}$, relative standard deviation 1.04% , Limit of detection 0.31 $\mu g.ml^{-1}$ and molar absorptivity was $1.2x10^5$ $L.mole^{-1}.cm^{-1}$. By this method could determine copper (II) with high precision , accurate and sensitive and agree on high-water samples. .

التقدير الطيفي للنحاس (II) باستخدام كاشف الموريكسيد

عدنان مجيد محمد [1] ، احمد جمال ابراهيم [2] ، مصطفى عبدالله ذياب [3]

(1) قسم الكيمياء التطبيقية – كلية العلوم التطبيقية – جامعة سامراء

(2) قسم الكيمياء التطبيقية – كلية العلوم التطبيقية – جامعة سامراء

(3) قسم الكيمياء التطبيقية – كلية العلوم التطبيقية – جامعة سامراء

الخلاصة :

تم تطوير طريقة طيفية بسيطة وحساسة لتحديد النحاس (II) مع الموريكسيد، وتعتمد هذه الطريقة على تكوين معقد أصفر مخضر اللون مستقر عند دالة حامضية = 5 حيث تمتلك اقصى للامتصاص عند 476 نانومتر، وتم دراسة الظروف المثلى لتكوين المعقد. وظهر ان المعقد يتكون المعقد آنيا ومستقر لمدة 30 يوم. وتم تحديد النسبة الجزيئية للارتباط من خلال طريقة التغيير المستمر والنسب المولية. كانت نسبة التفاعل أيون (الكاشف أيون) 2:1 ، مطاوعة قانون لامبرت – بير كانت في نطاق تركيز

10 – 80 مايكروغرام.ملليلتر$^{-1}$، الانحراف القياسي النسبي 1.04٪ , الاسترادادية 101.04, حد الكشف 0.31 مايكروغرام.ملليلتر$^{-1}$ و الامتصاصية المولية $1.2x10^5$ لتر.مول$^{-1}$. سم$^{-1}$. بهذه الطريقة يمكن تحديد النحاس (II) بدقة وتوافق وبحساسية عالية على عينات من المياه .

الكلمات المفتاحية : النحاس (II) ، الموريكسيد ، الطريقة الطيفية

المقدمة : Introduction

النحاس هو أحد العناصر المعدنية الضرورية لجسم الإنسان بمقادير ضئيلة ولا يستطيع الجسم تخليقه حيث يحتاج إلى الحصول عليه من الغذاء [1]. ومع ذلك, فإن الكثير من الناس لا يحصلون على مقادير كافية من عنصر النحاس [1]. تم اكتشاف النحاس كعنصر ضروري في الدم في سبعينات القرن قبل الماضي وتم اكتشاف دوره الهام الذي يلعبه في التمثيل الغذائي وهو العنصر الثالث في الترتيب بين العناصر الأكثر أهمية للجسم خلف الحديد والزنك [2]. ويوجد النحاس كمستوى طبيعي في جسم الإنسان بين 75 –100 mg.[3] والنحاس عنصر ضروري جداً للعديد من الإنزيمات وهو بذلك يلعب دوراً حيوياً هاماً في العديد من العمليات الحيوية بالجسم إذ يستغله عنصر الحديد للقيام بوظائفه والوقاية من الأنيميا أو فقر الدم ، التخلص من الشقوق الحرة التي تحمي من الالتهابات ، ضروري لنمو العظام والأنسجة الضامة ، إنتاج الميلانين وهو بروتين يحمي البشرة من الأمراض ، إنتاج الطاقة بالجسم ، مفيد لأمراض القلب ، مفيد لهشاشة العظام ، مفيد لالتهابات المفاصل وكذلك مفيد لمرض قصور الغدة الدرقية [4].

وتم تطوير طريقة للتقدير الطيفي لكميات متناهية من النحاس(II) باستخدام البيبرازين كليكاند في وسط من خلات الامونيوم وطبقت الطريقة المطورة لتقدير النحاس(II) في كميات مايكروغرامية في عينات مختلفة من السبائك [5], وتم تطوير طريقة حساسة وانتقائية لتقدير النحاس(II) في عينات مختلفة من المياه والسبائك باستخدام الكاشف المحضر انيا 3–methoxy–4–hydroxy benzaldehyde 4–bromophenyle hydrazine (3,4–MHBBPH) حيث تكون معقد برتقالي اللون في وسط من خلات الامونيوم عند pH=4 ويمتص المعقد عند طول موجي 462nm واظهر استجابة خطية 0.2–4.0 $\mu g.ml^{-1}$, معامل الامتصاص المولاري 2.052 X 10^4 $L.mole^{-1}.cm^{-1}$, حساسية ساندل 0.2540 $\mu g.cm^{-2}$ وحد الكشف 0.027 $\mu g.ml^{-1}$ [6] .

2–أهمية البحث :

تركز البحث على تطوير طريقة بسيطة وسريعة وغير مرتفعة التكاليف ، تمتاز بدقة وتوافق عاليين لتقدير النحاس في عينات بيئية ، إذ نأمل من خلال هذا البحث القيام بإسهام فعال لمراقبة الملوثات البيئية ومنها النحاس الذي يهدد الانسان بكثير من الامراض .

3– مواد البحث وطرائقه

اعتمد اسلوب البحث العلمي التطبيقي لدراسة آلية تشكيل المعقدات وتحديد الظروف المثلى لتكونها سواء في الوسط المائي أو في الطور العضوي .

الأجهزة والأدوات المستخدمة :

استخدمت في هذا البحث الاجهزة الاتية :

1– جهاز مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية UV– Vis – Spectrophotometer 1800 ياباني الصنع من شركة Shimadzu ، ثنائي الحزمة يغطي المجال (190 nm – 1100) يتسع لخليتين .

2– جهاز امتصاص ذري Atomic Absorption A7000 ياباني الصنع من شركة Shimadzu .

3- pH- meter

4- Thermometer

5- Balance

6- كاشف الموريكسيد $C_8H_5N_5O_6 \cdot NH_3$ والمجهز من شركة **BDH**

المحاليل والمواد المستخدمة

1- **المحاليل المنظمة** :- حضرت المحاليل المنظمة الاتية [7] :

- **محلول منظم البريتون :** يحتوي هذا المحلول على مزيج من كلاً من حامض الخليك الثلجي وحامض الفسفوريك وحامض البوريك تركيز كل منها 0.10 M وأضيف الى 30.00 ml من المزيج محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 2M حتى الوصول الى قيمة الدالة الحامضية المطلوبة ، ثم خفف المحلول في قنينة حجمية سعة 100ml الى العلامة بالماء المقطر لنحصل على مجموعة من المحاليل تتراوح قيمة pH لها (2.00 – 12.00) .
- **محلول الخلات المنظم :** حضرت عدة محاليل من منظم خلات الامونيوم تراوحت قيمة pH لها (5.00 – 9.50) وذلك بإضافة الكمية اللازمة من محلول حامض الخليك تركيزه 0.40M الى 20.00ml من محلول هيدروكسيد الامونيوم تركيزه 0.40M ، و خفف المحلول في قنينة حجمية سعة 100.00ml الى العلامة بالماء المقطر .
- **محلول الامونيوم المنظم :** حضرت عدة محاليل من المنظم تراوحت قيمة pH لها (7.00 – 12.00) وذلك بإضافة الكمية اللازمة من محلول هيدروكسيد الامونيوم تركيزه 0.40M الى 25.00ml من محلول كلوريد الامونيوم تركيزه 0.10M ، و خفف المحلول في قنينة حجمية سعة 100.00ml الى العلامة بالماء المقطر .

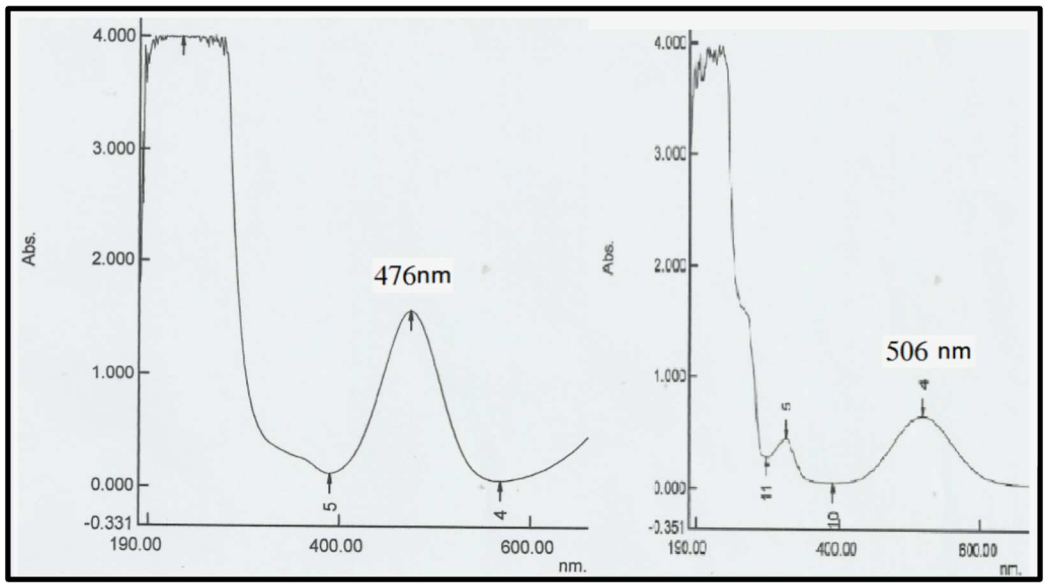
2- **محلول أيون النحاس (II) القياسي ($1x10^{-3}M$):** حضر المحلول بإذابة 0.0249g من كبريتات النحاس المائية $CuSO_4.5H_2O$ في كمية قليلة من الماء المقطر ثم خفف المحلول في قنينة حجمية سعة 100.00ml الى العلامة بالماء المقطر .

3- **محلول الكاشف القياسي ($1x10^{-3}M$):** حضر المحلول بإذابة 0.0284g من كاشف الموريكسيد $C_8H_5N_5O_6 \cdot NH_3$ في كمية قليلة من الماء المقطر ثم خفف المحلول في قنينة حجمية سعة 100.00ml الى العلامة بالماء المقطر .

4- **الاجراءات** : يأخذ 4.00ml من الكاشف بتركيز $5x10^{-5}M$ الى قنينة حجمية سعة 10.00ml ثم يضاف إليه 2.00ml من أيون النحاس (II) بتركيز $5x10^{-5}M$ ثم يضاف إليه 1.00ml من محلول منظم الخلات ويكمل الحجم الى العلامة بالماء المقطر ، حيث يتشكل معقد ملون مباشرة بلون أصفر مخضر .

5- **النتائج والمناقشة**

يشكل النحاس الثنائي مع الموريكسيد معقدا ثابتا يملك قمة امتصاص عظمى عند 476nm مقارنة مع محلول الكاشف الذي يبدي قمة امتصاص عظمى عند 506 nm .وكما موضح في الشكل (1)



الشكل (1) يمثل طيف الامتصاص للكاشف وكذلك للمعقد المتكون

5-1 نوع المحلول وتسلسل الاضافة :

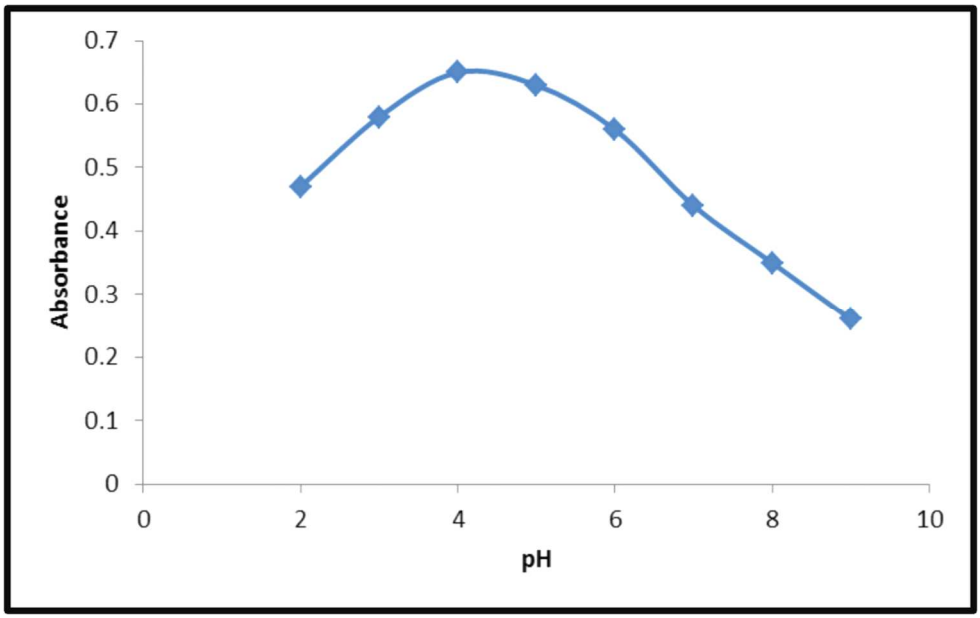
درس تأثير المحاليل المنظمة الاتية : بريتون ، الخلات ، النشادري في تكوين المعقد فوجد أن النتائج تكون متقاربة من خلال قراءة امتصاصية المعقد المتكون عند طول موجي 476 nm ، وتم اختيار منظم الخلات في هذه الدراسة لإعطائه سرعة أكبر في تكوين المعقد ودرست احتمالات تسلسل الاضافات جميعها فوجد أن التسلسل الانسب هو بوضع الكاشف أولا ثم أيون النحاس ثم تثبيت درجة الحرارة عند 25 درجة مئوية ولمدة دقيقتين وبعدها إضافة المحلول المنظم ثم إكمال الحجم بالماء المقطر الى الحجم المطلوب وهذا التسلسل يزيد من سرعة تكوين المعقد المدروس .

الجدول (1) العلاقة بين تسلسل الاضافات وامتصاصية المعقد المدروس

ت	تسلسل الاضافات	الامتصاصية
1	الكاشف + الايون + المحلول المنظم	0.647
2	الكاشف + المحلول المنظم + الايون	0.641
3	الايون + الكاشف + المحلول المنظم	0.645

5-2 تحديد قيمة pH المحلول المنظم :

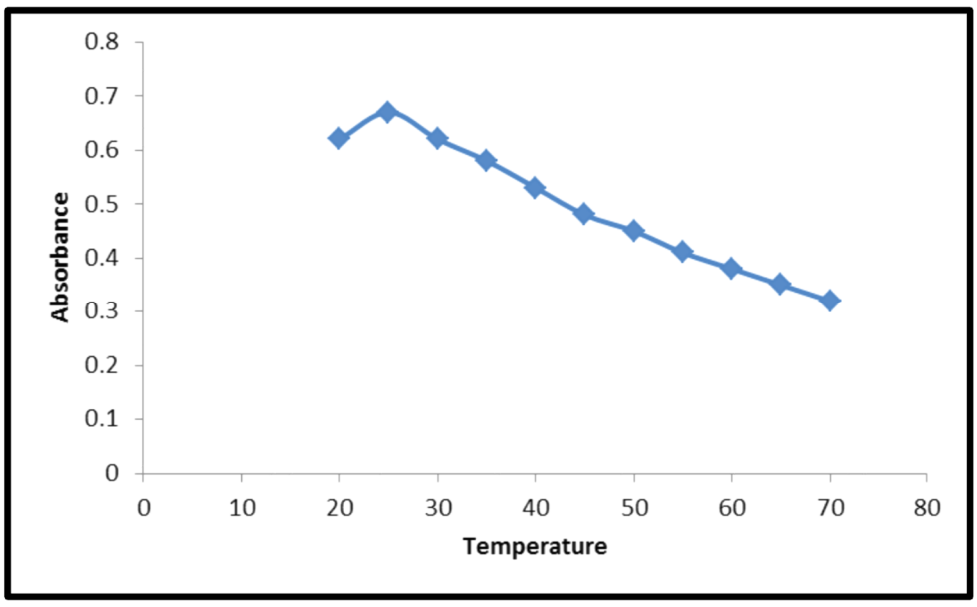
رسمت العلاقة بين قيمة الامتصاص العظمى للمعقد و قيم مختلفة للدالة الحامضية من منظم الخلات تتراوح بين (2-9) عند طول موجي 476 nm ولوحظ أن القيمة العظمى لامتصاصية المعقد كانت عند pH 4 = وتم اختيار هذه القيمة كقيمة مثلى لتكوين المعقد في الدراسات اللاحقة وكما موضح في الشكل (2) .



الشكل (2) يبين تاثير الدالة الحامضية على تكوين المعقد

5-3- تأثير درجة الحرارة والزمن :

درس تأثير درجة الحرارة ضمن المجال (70-20) درجة مئوية لمعرفة مدى تأثيرها في تحسين امتصاصية المعقد من جهة وعلى ثباتها من جهة أخرى ، ووجد بأن أفضل درجة حرارة يكون المعقد المتكون عندها أكثر ثباتا هي 25 درجة سيليزية وكما موضح في الشكل (3) ، ويبقى المعقد مستقرا لأكثر من 30 يوم وذلك من خلال ثبات قيم الامتصاصية واللون.



الشكل (3) يبين تاثير درجة الحرارة على تكوين المعقد

5-4- تأثير المذيبات :

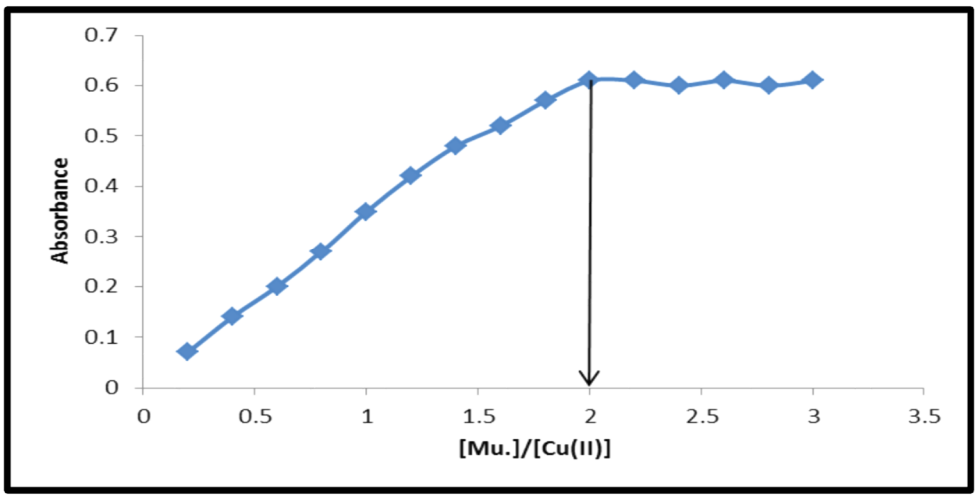
درس تأثير بعض المذيبات العضوية في ثبات المعقد المتكون من النحاس بتركيز $5x10^{-5}M$ بوجود $5x10^{-5}M$ من الكاشف، وقد عددنا قيمة الامتصاصية في حال غياب المذيبات العضوية (بوجود الماء فقط) تساوي 1.00 ووجد أن المذيبات تقلل من الامتصاصية وبالتالي تشكيل المعقد لذلك أعتمد الماء كمذيب في الدراسات اللاحقة.

6- تحديد نسبة الارتباط :

من أجل تحديد نسبة الارتباط بين أيون النحاس وكاشف الموريكسيد في المعقد المتكون طبقت الظروف المثلى سابقة الذكر واتبعت الطرائق الآتية :

6-1- طريقة النسب المولية

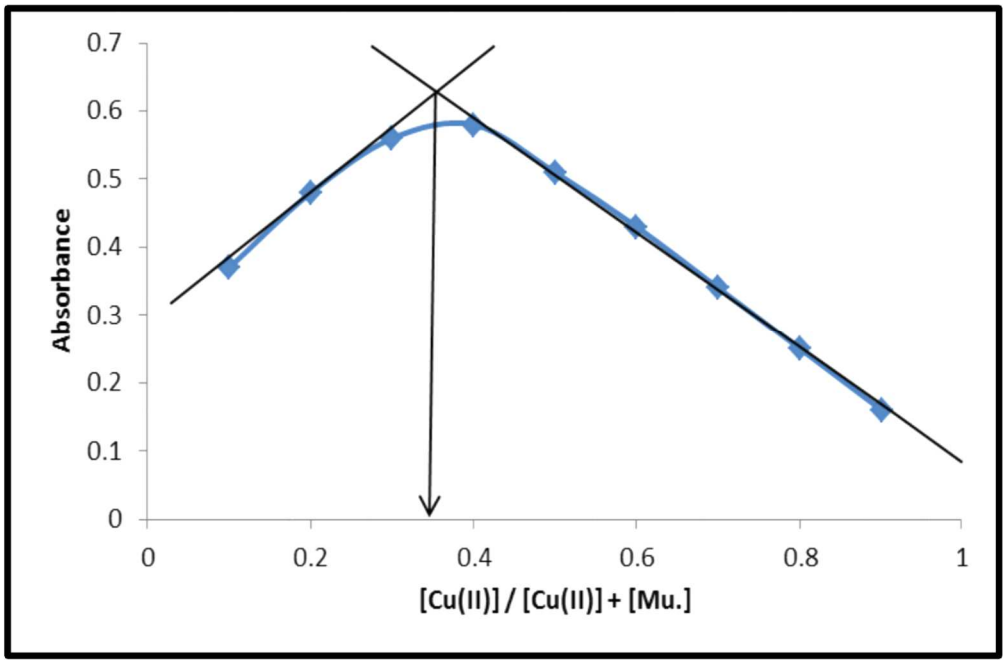
حضرت سلسلة من محاليل المعقد يتغير فيها تركيز الكاشف من $(10-15)x10^{-6}$ M مع إبقاء تركيز أيون النحاس ثابتا ويساوي $5x10^{-6}$ M وتم قياس الامتصاصية للمحاليل المحضرة ، ورسمت العلاقة بين الامتصاصية مقابل النسبة بين تركيز الكاشف التركيز أيون النحاس وكما مبين في الشكل (4) ظهور نقطة انكسار واحدة عند النسبة المولية 2 وهذا يوافق تكوين المعقد بنسبة ارتباط 1:2 أي $(Mu)_2Cu$.



الشكل (4) يبين طريقة النسب المولية في تحديد نسبة الارتباط

6-2- طريقة التغيرات المستمرة :

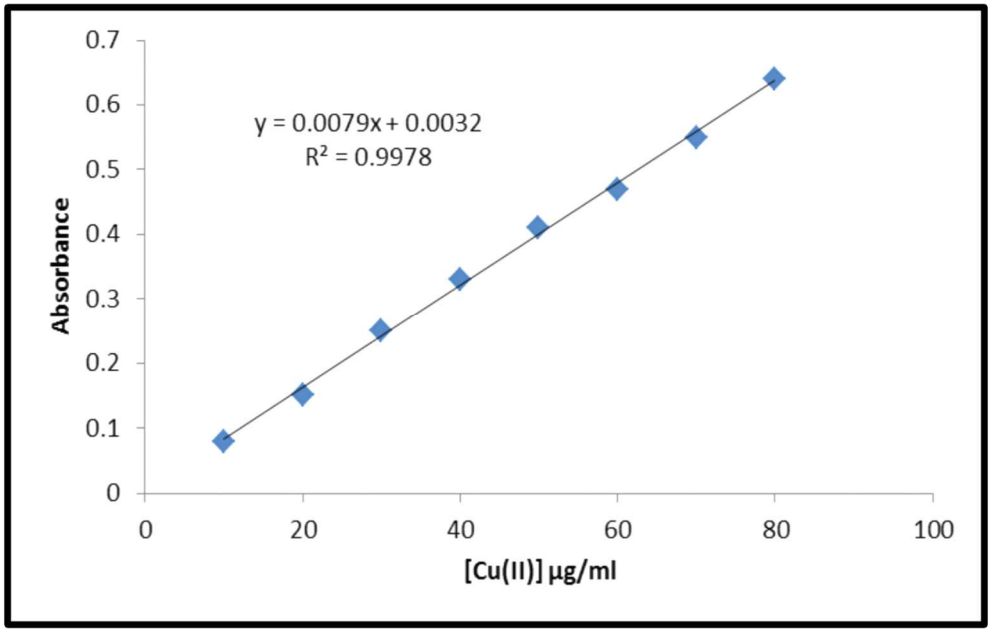
حضرت سلسلة من محاليل المعقد يتغير فيها تركيز كلاً من الكاشف وأيون النحاس من $(1-9)x10^{-5}$ M بحيث يبقى مجموع تركيزهما في كل محلول يساوي $(1x10^{-4}M)$ وتم رسم الامتصاصية المقاسة بدلالة الكسر المولي لأيون النحاس ، وكما مبين في الشكل (5) والذي يبين لنا هور نهاية عظمى توافق تكوين المعقد $(Mu)_2Cu$ اي أن نسبة الارتباط في هذا المعقد هي 1:2 وهذا ما يؤكده وجود انعطاف وحيد في المنحني المرسوم .



الشكل (5) يبين طريقة التغييرات المستمرة في تحديد نسبة الارتباط

7- منحني المعايرة القياسي لتقدير النحاس (II)

حضرت سلسلة من المحاليل القياسية لأيون النحاس (II) $(10-80)\mu g.ml^{-1}$ وقيست الامتصاصية لجميع المحاليل ولخمسة مرات وتحت نفس الظروف سابقة الذكر ، ورسمت العلاقة بين الامتصاصية مقابل تركيز أيون النحاس (II) وكما مبين في الشكل (6)



الشكل (6) يبين منحني المعايرة القياسي لتقدير النحاس

8- دقة وتوافق الطريقة المقترحة :

أظهرت النتائج التحليلية الاحصائية دقة وتوافق عاليين وعدم وجود فرق معنوي بين القيم المقاسة والقيم الحقيقية إذ تم استخدام معادلة من الدرجة الاولى $y = b + ax$ وحسبت قيم معامل الارتباط (r) ، التقاطع مع الامتصاصية (b) ، الميل (m) و معامل الامتصاص المولاري (**ε**) للمعقد المتكون بالاعتماد على قانون بيير – لامبرت كما مبين في الجدول (2)

Parameters	Values
pH	4.00
$\lambda_{max.}$	476nm
ε ($L.mole^{-1}.cm^{-1}$)	$1.2x10^5$
Linear range ($\mu g.ml^{-1}$)	10-80
Linear equation	Y=0.0079x+0.0032
Er%	0.80
RSD%	1.04
Rec%	101.04
L.o.D ($\mu g.ml^{-1}$)	0.31

الاستنتاجات :

أثبتت نتائج تقدير النحاس (**II**) من خلال تكوينه معقد مع كاشف الموريكسيد امكانية اعتماد الطريقة لتقدير النحاس (**II**) لما تمتاز به من سرعة وحساسية وكفاءة عالية من حيث الدقة والتوافق وكذلك لكون الطريقة لا تحتاج الى ظروف عمل حرجة ويمتاز المعقد المتكون بإستقرارية عالية تكفي لإنجاز التحليل ,
وتم تطبيق الطريقة المقترحة على عينات مياه واعطت نتائج جيدة وكما مبين في الجدول (**3**)

العينات	التركيز بالجزء من المليون
عينات صرف من كلية العلوم التطبيقية	10.82
عينات صرف صناعية	13.91

المصادر :

1- Araya M, Pizarro F, Olivares M, Arredondo M, Gonzalez M, Mendez M.,(2006) Understanding copper homeostasis in humans and copper effects on health , **Biol Res**. ,39(1):183-7.

2- Borkow G, Gabbay J, Zatcoff RC, (2008) Could chronic wounds not heal due to too low copper levels , **Med Hypotheses**, 70(3) 610-3.

3- Bugel S , Harper A , Rock E , O'Connor J M, Bonham M P , and Strain J J (2005) Effect of copper supplementation on indices of copper status and certain CVD risk markers in young healthy women, **BrJ Nutr** , 94 (2) 231-236 .

4- G. Mateljan , (2009) " The Worlds Healthiest foods " 2nded .

5- Kavitha Ch , Sarath Babu M and Saraswathi K , (2013) Spectrophotometric determination of copper as copper Piperazine, **International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy**, 8(3) 205-209 .

6- REKHA D, SUVARDHAN K ,SURESH K ,REDDYPRASAD P , JAYARAJ B and CHIRANJEEVI P, (2007) Extractive spectrophotometric determination of copper(II) in water and alloy samples with 3-methoxy-4-hydroxy benzaldehyde-4-bromophenyl hydrazone (3,4-MHBBPH), **J. Serb. Chem. Soc,** 72 (3) 299–310 .

7- AL-Masehali N A , Okdeh M and Aboudane M , (2012) Determination of Lead with Eriochrome blue SE Reagent by Spectrophotometric method , **Damascus University Journal for Basic Sciences** , 28 (2) 215-229 .