

## تقدير الفناديوم من خلال تكوينه المعقد التناسقي مع حامض الثايوكلايكول

أياد حمزة جاسم\* وبشرى بشير قاسم\*\*

\* قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة النهرين.

\*\* قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة بغداد، بغداد/العراق.

## الخلاصة :

حضر معقد جديد للفناديوم الرباعي مع الكاشف thioglycolic acid (SH) ودرست الظروف الفضلى لاستقراره ، كما رسمت اطياف الامتصاص الجزيئي (UV-Vis) للكاشف (SH) وايون الفناديل الحر ( $VO^{2+}$ ) والمعقد (VO-SH) عند الاطوال الموجية العظمى ( $\lambda_{max}$ ) 214 ، 246 ، 225.4 نانومتر على التوالي. استثمر التفاعل لايجاد طريقة مباشرة لتقدير كميات نانوغرامية من الفناديوم و درست عدة متغيرات وصولا الى الظروف الفضلى المنتخبة. يتم الحصول على منحنى المعايرة ضمن المدى التركيزي (0.05-12) مايكروغرام/مل وبخطية عالية (99.78%) وبمعامل ارتباط  $r=0.9989$ . حددت دقة وضبط الطريقة التحليلية المنتخبة بحساب الانحراف القياسي النسبي المئوي (RSD=0.31%) والاسترداد المئوي 99.6% وحده الكشف ( $DL=10$  نانوغرام/مل). درست طبيعة المعقد المتكون في المحلول لايجاد نسبة الفناديوم الى الكاشف في المعقد المتكون بطريقة التغييرات المستمرة ووجد ان ( $VO-SH=3:2$ ) عند  $pH=5.0-5.5$ . لثما درست تأثيرات الايونات المتداخلة لبعض العناصر و تم تفسيرها من الناحية الدينامية واحتساب  $E_{cell}$  و  $\Delta G$  و  $K$  لتفاعلات انصاف الخلايا مع الفناديوم ولوحظ ان تأثيرها قليل ويمكن اهماله تحت ظروف التجربة.

## المقدمة:

حالة التأكسد الرباعية على هيئة ( $Vanadyl VO^{2+}$ ) وتكون معقدات ايونية سالبة وموجبة ومتعادلة مستقرة مع كل انواع الليكاندات وان ذرة V مرتبطة تناسقيا مع ذرة O فقد وجدت طرائق كثيرة ومتشعبة لتشخيصه نوعيا و تقديره كيميا<sup>(4,3)</sup>.

لقد استخدمت الطرائق الطيفية لتقدير الفناديوم ( $IV$ )<sup>(10-5)</sup> نظرا لدقتها وتنوع استخداماتها والتي تعتمد على العلاقة البسيطة بين امتصاص الاشعاع عند طول موجي معين وتركيز المكونات المحللة الذائبة في المحلول، ولأجل تقدير هذه المكونات فانها تحول في الغالب الى معقدات ذائبة باستخدام كواشف عضوية مما يتيح القياس بحساسية وانتقائية عاليتين ، كذلك اظهر عنصر الفناديوم والذي ينتمي للمجموعة الخامسة من العناصر الانتقالية خواصا يقلد من خلالها عمل الانسولين عند اعطائه للجرذ المصاب بداء السكري<sup>(12,11)</sup> ولا يعتمد التأثير الخافض للكلوكوز للفناديوم على حالة اكسدته ( $V$  او  $IV$ )، مع ذلك تعتبر التأثيرات السامة لايون الفناديت ( $VO_4^{3-}$ ) اكثر من تلك التي لوحظت لايون الفناديل ( $VO^{2+}$ )<sup>(13)</sup>. تم الاستفادة من تكوين معقدات عضوية مع عنصر الفناديوم

تستخدم الكواشف العضوية الحاوية على مجاميع هيدروكسيلية او بروتونات مرتبطة بمجاميع ساحبة للالكترونات في التحليل الكيمائي للعناصر الفلزية وتكون بشكل عام حوامض ضعيفة وتكون لقواعدها القرينة القابلة على التناسق كمعادنات . يكون الايون الفلزي المركزي معقدات مختلفة الثباتية مع معادنات مختلفة ويعتمد ذلك على الشحنة ونص ف القطر والتوزيع الالكتروني والاستقطابية للايون الفلزي . استخدمت مشتقات الثايزول لاغراض التحليل اللاعضوي ومن هذه المشتقات: 4-Aminophenyl-4-(3,4-dihydroxy phenyl) thiazole hydrochloride ويشار له بـ (2AP)، اذ استخدم في التقدير الكمي لعنصر الفناديوم عام 1992<sup>(1)</sup>، كذلك المشتق thioglycolic acid ( $HSCH_2COOH$ ) الذي يمتلك صفات الفعالية الانزيمية<sup>(2)</sup>، ونظرا للاهمية الاحيائية والتاثيرات السمية والتطبيقات الصناعية الواسعة والاهمية التحليلية للفناديوم ولما يمتاز به من صفات قلقة وبتعدد حالاته التاكسدية في المحاليل المائية ( $V, IV, III, II$ ) وكون اكثر حالاته التاكسدية استقراراً هي

أياد حمزة جاسم

- حضرت المحاليل القياسية للايونات الدخيلة (100 جزء بالمليون) و لكل أيون في 100 مل ماء مقطر .

أ- المواد المجهزة من قبل شركة

**Hopkin & Williams**

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O :Cu(II) 0.03805 غم من

Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O :Ni(II) 0.04963 غم من

Al(III) : 0.08949 غم من AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O .

ب- المواد المجهزة من قبل شركة **Fluka.A.G**

Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O :Fe(III) 0.07234 غم من

و Fe(II) : 0.04982 غم من FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O و Mn(II) :

Mg(II) : 0.04569 غم من Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O و

0.10543 غم من Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O .

ج- المواد المجهزة من قبل شركة **BDH**

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O : Co(II) 0.04932 غم من

و Cr(III) : 0.07696 غم من Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.9H<sub>2</sub>O

و Na(I) : 0.03088 غم من Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> .

الاجهزة المستخدمة

جهاز قياس الاشعة المرئية وال فوق البنفسجية

Perkin-Elmer Spectrophotometer, Hitach / نوع

200 with Recorder و جهاز قياس الـ pH نوع /

M62(Radiometer, Copanhen) وميزان الكتروني

حساس نوع / Sartorius (BL2105) حذفت التداخلات

المحتملة وتأثيرات المحاليل او نوعية الخلايا المستخدمة

بالقياس (كوارتز) بطريقة الشعاع المزودج وتثبيت محلول

مرجعي في كل قياس.

طريقة العمل المنتخبة

تم تهيئة محلول مائي يحتوي على 10 مإيكروغرام/مل

لأيون الفناديوم في قنينة حجمية سعة 50 مل ومضاف اليه

5 مل من محلول الكاشف (30 ملي مولاري) و 1 مل من

1 مولاري خلات الصوديوم للمحافظة على pH المحلول

ما بين 5.0 - 5.5 واكمل الحجم الى حد العلامة بالماء

المقطر رج المحلول وترك جانباً لمدة عشرة دقائق ض من

درجة حرارة الغرفة (20-30)°م قيست الامتصاصية

للمعقد عند 225.4 نانوميتر ضد محلول مرجع (الماء

المقطر).

وكما ذكر سابقا لزيادة الفعالية الدوائية من ناحية عملها كمقلدات للانسولين<sup>(14)</sup>.

من مراجعة الادبيات العلمية اتضح عدم تحضير

ودراسة المعقد (VO-SH) سابقا لذا تم تحضيره ودراسة

الظروف الفضلى المنتخبة لايجاد طريقة طيفية مباشرة

وبسيطة لتقدير عنصر الفناديوم.

المواد الكيميائية (المحاليل القياسية)

- محلول الكاشف (HS-CH<sub>2</sub>COOH) (3 ملي

مولاري): لتحضير 3 ملي مولاري من الكاشف تم

سحب 5 مل من محلول تركيزه 30 ملي مول وخفف

بالماء المقطر الى 50 مل.

- كبريتات الفناديوم المائية (VO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) (100

جزء بالمليون): حضرت بأذابة 0.04966 غم من

كبريتات الفناديوم المائية الزرقاء اللون (مجهزة من قبل

شركة Merck) واكمل الحجم الى 100 مل، وحضر

منه سلسلة من المحاليل المخففة.

البفرات المستخدمة

- حامض الخليك (1 مولاري):- 28.74 مل من حامض

الخليك المركز (99.5%) (BDH) خفف بالماء المقطر

الى 500 مللتر .

- خلات الصوديوم (1 مولاري):- حضر بأذابة 41.02

غم من خلات الصوديوم (BDH) واكمل الحجم الى

500 مللتر .

- مزيج من حامض الخليك و خلات الصوديوم (0.2

مولاري):- اضيف الى 100 مل من حامض الخليك

(1مولاري) 100 مل من خلات الصوديوم (1 مولاري)

واكمل الحجم الى 500 مللتر .

- حامض الفسفوريك (1 مولاري): خفف 31.81 مل من

حامض الفسفوريك (88.5%) (BDH) بالماء المقطر

الى 500 مللتر .

- حامض الكبريتيك (1 مولاري): خفف 27.86 مل من

حامض الكبريتيك (98%) (BDH) بالماء المقطر الى

500 مللتر .

- هيدروكسيد الصوديوم (1 مولاري) : حضر بأذابة

20.51 غم من هيدروكسيد الصوديوم (BDH) بالماء

المقطر وخفف الى 250 مللتر .

## النتائج والمناقشة

جرت دراسة طيفية للكاشف (SH) مع ايون الفناديوم في المنطقة المرئية وال فوق البنفسجية، حيث اخذ حجم معين من الكاشف (3 ملي مولاري) في خلية القياس مقابل المذيب (الماء المقطر) في خلية المرجع. يظهر الشكل (1) طيف امتصاص وقمة الامتصاص العظمى في المنطقة فوق البنفسجية عند الطول الموجي الاعظم ( $\lambda_{max} = 246$  نانوميتر) تم تحضير المعقد (VO-SH) كما في الطريقة المنتخبة و اجري مسح طيفي في مدى (200-800) نانوميتر مقابل محلول الكاشف في خلية المرجع وكذلك اجري مسح طيفي لمحلول الايون فقط الشكل (1) اذ تمت مقارنة اطيف الامتصاص لكل من الايون والكاشف والمعد لحوظ ان للكاشف القابلية على تكوين معدد مع V(IV) وبقمة امتصاص عظمى عند  $\lambda_{max} = 225.4$  نانوميتر وهي مغايرة لقمة امتص اص V(IV) ( $\lambda_{max} = 214$  نانوميتر) والكاشف SH ( $\lambda_{max} = 246$  نانوميتر) ان موقع وشكل قمة المعد الناتج نتيج استثمار هذا التفاعل لتقدير عنصر الفناديوم دون تداخلها مع قمم الكاشف والايون.

## دراسة الظروف الفضلى لتكوين المعدد

## \* مفاضلة تراكيز الكاشف (SH)

حضرت مجموعة محاليل بتراكيز متغيرة (0.04، 0.1، 0.15، 0.2، 0.3، 0.5) مولاري من الكاشف لتحديد افضل تركيز للكاشف والذي يعطي اعلى شدة امتصاص وقد تم الحصول على الشكل (2) الذي يوضح ان افضل تركيز كان 3 ملي مولاري والذي يعطي شكلاً منتظماً وارتفاعاً للقمة مناسباً للاغراض التحليلية ويقع ضمن حدود المنظومة الالكترونية اما عند التراكيز العالية لوحظ انخفاض بالامتصاصية وانحرافاً عن قانون لامبرت-بير.

## \* تأثير pH المحلول على تكوين المعدد

اجريت الدراسة باستخدام تركيز ثابت لكل من V(IV) (10 جزء بالمليون) ومحلول الكاشف (3 ملي مولاري) اذ تم تحضير سلسلتين من المحاليل القياسية تتضمن السلسلة الاولى تكوين المعدد بوجود انواع مختلفة من البفرات. [1MCH<sub>3</sub>COOH] ، [1MCH<sub>3</sub>COONa] ، [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0.2MCH<sub>3</sub>COOH+0.2MCH<sub>3</sub>COONa)]

1M ، 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ، 1M NaOH حيث تم اخذ 1 مل من كل بفر. وتتضمن السلسلة الثانية من المحاليل وجود الكاشف فقط مع البفرات المذكورة أنفاً، قيست الامتصاصية أولاً و pH ثانياً للمحاليل القياسية يوضح الشكل (3) ان افضل امتصاص للمعدد عند pH = 5.5 بوجود البفر 1M CH<sub>3</sub>COONa ان زيادة قيمة pH اكثر من ذلك يؤدي الى انخفاض قيمة الامتصاص. يمكن تفسير ذلك بأن ايون الفناديوم يتصرف بشكل استثنائي حيث يكون بصيغة الفناديل VO<sup>2+</sup> في الوسط الحامضي جداً (pH = 1-6) ويحمل شحنات سالبة في الوسط القاعدي جداً<sup>(3)</sup> اذ يكون بالصيغ الاتية: VO(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> ، VO(OH)<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>-</sup> عند (pH = 8-12) وبشكل معددات سالبة ذات فصائل أيونية صغيرة في المحلول مما يؤدي الى نشئت كبير في الضوء الساقط مما يمنع تطبيق قانون لامبرت-بير كعلاقة طردية بين الامتصاص والتركيز في مدى من الـ pH من 8-12، اما عند pH > 5 فإن الانخفاض في الامتصاصية يعزى الى عدم اكتمال تكون المعدد الا عند pH = 5.5.

## \* مفاضلة تراكيز البفر

1M CH<sub>3</sub>COONa

حضرت مجموعة محاليل بتراكيز متغيرة (0.06، 0.1، 0.15، 0.2، 0.3، 0.5) مولاري من البفر اعطى اعلى شدة امتصاص وقد تم الحصول على الشكل (4) الذي يوضح ان افضل تركيز 0.15 مولاري بثبوت تراكيز الكاشف والايون يعطي شكلاً منتظماً وارتفاعاً للقمة مناسباً للاغراض التحليل، أما عند التراكيز العالية من البفر فقد لوحظ حدوث انحراف وانخفاض شديد بالامتصاصية.

\* مفاضلة تراكيز ايون الفناديل VO<sup>2+</sup>

بثبوت تراكيز الكاشف (3 ملي مولاري) والبفر 0.15 مولاري لخلات الصوديوم، تم تحضير سلسلة محاليل قياسية بتراكيز م متغيرة (5، 10، 15، 20، 25) جزء بالمليون من ايون الفناديوم، قيست الامتصاصية للمحاليل وتم الحصول على الشكل (5) لوحظ ان زيادة تركيز الايون يزيد من شدة الامتصاص للمعدد وحسب قوانين الامتصاصية.

حساسية ويمكن استثمارها لتقدير الفناديوم في النماذج البايولوجية والحية وبتراكيز تقع ض من المدى التركيبي لمنحني المعايرة، يشير الجدول (1) الى ملخص لنتائج معادلة الخط المستقيم عند حدود قناعة 95%.

### جدول (1)

ملخص لنتائج معادلة الخط المستقيم.

نقطة التقاطع (a) عند حدود ثقة n-2 لـ 95% (a±S <sub>a</sub> t)	الحساسية (الميل) عند حدود ثقة 95% n-2 لـ (b±S <sub>b</sub> t)	المدى الخطي V(IV) لـ μg.ml <sup>-1</sup>
1.45 ± 0.0346	± 0.0078 0.0896	(12-0.05)

### \* الدقة او الضبط

عينت دقة الطريقة بأيجاد الانحراف القياسي النسبي المئوي R.S.D % لثلاث تراكيز مختلفة لأيون الفناديوم (0.08، 0.4، 5) مايكروغرام/مل وتركيز ثابت لمحلول الكاشف (3 ملي مولاري) بتكرار كل تركيز عشر مرات، لوحظ من النتائج (جدول (2)) الحصول على دقة عالية بقيم صغيرة للانحراف المعياري (σ<sub>n-1</sub>) بزمن تحليل قصير جداً (بضعة ثواني).

### جدول (2)

دراسة دقة نتائج تقدير أيون V(IV) بوساطة معقد VO-SHCH<sub>2</sub>COOH

%RSD	σ <sub>n-1</sub>	Abs.(y)	[V(IV)] μg.ml <sup>-1</sup>
0.125	0.00142	1.1337	0.08
0.319	0.0047	1.469	0.4
0.306	0.0058	1.894	5

### \* التوافق

للتعبير عن توافق طريقة تحليلية ما يتم بأحتساب الخطأ النسبي المئوي %Erel. والاسترداد المئوي %Rec. اجريت الحسابات بأستخدام تراكيز متغيرة من ايون الفناديوم (0.2، 5، 10) مايكروغرام /مل، تبين من النتائج (جدول (3)) ان الطريقة مضبوطة وسهلة التطبيق لتحليل نماذج مختلفة تحتوي على ايون الفناديوم.

### \* تأثير الزمن

قيست الامتصاصية للمعقد (VO-SH) في فترات زمنية مختلفة (10 - 240) دقيقة وبمعزل عن الضوء ويبين الشكل (6) ان المعقد ثابت لفترات زمنية طويلة تمتد الى عدة ساعات من خلال ثبوت امتصاصية المعقد تقريباً . لذلك تم تثبيت 15 دقيقة بأعتبارها وقتاً مناسباً لاستكمال التفاعل.

### \* تأثير درجة الحرارة

يبين الشكل (7) تأثير درجة الحرارة على امتصاصية معقد VO-SH عند الطول الموجي الاعظم للامتصاص . اظهرت النتائج الثباتية النسبية للمعقد عند تغيير درجة الحرارة على هذا الاساس لوحظ ان اجراء التحليل ضمن درجة حرارة الغرفة (20-30)°م كان مناسباً حيث يكون المعقد مستقراً ويمكن اجراء المقارنة بين ال محاليل القياسية والانموذج اعتماداً على خط المعايرة.

### \* تأثير الضوء على ثبوتية المعقد

بأستخدام تراكيز متغيرة لأيون الفناديوم (0.05، 5) مايكروغرام.مل<sup>-1</sup> قيس الامتصاصية للمعقد عند تعريضه للضوء المرئي او الى اشعة مصدر التشعيع بفترات زمنية مختلفة ولوحظ من خلال الشكل (8) عدم وجود اي تأثير للضوء المرئي او اشعة UV.Vis للجهاز على زيادة ثباتية او تفكك المعقد لفترة زمنية تمتد من عدة دقائق الى ساعات.

### \* تحضير منحني المعايرة

بتثبيت التركيز الافضل للكاشف (3 ملي مولاري ) حضرت سلسلة محاليل (0.05 - 12) مايكروغرام.مل<sup>-1</sup> من ايون الفناديوم عند pH = 5.5 وسجلت الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم للمعقد (225.4 نانوميتر) يبين الشكل (9) نتائج منحني المعايرة لمعقد الفناديوم.

ويظهر مدى خضوعه لقوانين الامتصاص بمدى (0.05 - 12) مايكروغرام.مل<sup>-1</sup> عند الظروف الفضلى المنتخبة. تمت معالجة المعطيات التحليلية المحصلة احصائياً<sup>(15-16)</sup>. وان قيمة الممتصية المولارية تساوي 0.12251 مل/مايكروغرام.سم، لوحظ من خلال حساب الحساسية (ميل الخط المستقيم لمنحني المعايرة) ان الطريقة

## جدول (3)

ملخص نتائج التوافق لتقدير ايون الفناديوم القياسي بهيئة  
معقد (VO-SH).

رقم الانموذج	القياسي [V(IV)] µg.ml <sup>-1</sup>	استرداد [V(IV)] µg.ml <sup>-1</sup>	الخطأ المطلق E	الخطأ النسبي %E	الاسترداد النسبي %Rec.
1	0.2	0.198	0.002	1.00	99.00
2	5	4.982	0.018	0.36	99.64
3	10	9.878	0.122	1.22	98.78

## حدود الكشف (D.L)

يعرف حد الكشف لمادة مراد تقديرها بأنه ذلك التركيز الذي يعطي اشارة (استجابة) فوق الخط الاساسي للمحلول الكفئ (Blank) والتعريف الشائع في الكيمياء التحليلية هو تركيز المادة المراد تقديرها بحيث تعطي اشارة مساوية الى اشارة البلاנק زائدة  $3\sigma_B$  وهو الانحراف القياسي للبلاנק. وحديثاً تم الاقتراح بأن المعيار يكون كما يلي :-

$$L.O.D = y_B + 3S_B$$

حد الكشف نظرياً بالاعتماد على الطرق الاحصائية

$$X_o = 1.219 \mu\text{g.ml}^{-1}$$

اذن معادلة حد الكشف عند حدود الثقة 95%

$$X_o \pm S_{xot} \longrightarrow 1.219 \pm 0.1243 \mu\text{g.ml}^{-1}$$

قدر حد الكشف عملياً وفق ما يسجل في جه از

المطياقية وتم ملاحظة ان ادنى تركيز من منحنى المعايرة (10 نانوغرام.مل<sup>-1</sup>) الذي يعطي امتصاصية 0.428 وحدة ممتصية.

## دراسة طبيعة معقد الفناديوم (VO-SH)

## طريقة التغيير المستمر

بأستخدام الظروف المثلى تم مزج محلول ايون

الفناديوم مع محلول الكاشف تركيزهما متساوي (0.5 ملي

مولاري) وبنسب حجمية مختلفة على ان يكون الحجم

النهائي متساوي في كل حالة (10 مل) عند  $\text{pH} = 5.5$ ، سجلت الامتصاصية عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم من ملاحظة الشكل (10) ومراجعة النتائج ظهر ان نسبة الفناديوم الى الكاشف هي (3:2) عند  $\text{pH} = 5.5$  تقريباً.

## المتاخلات

على الرغم من ان طرق تكوين المعقدات وقياس

الامتصاصية طرق حساسة ويمكن من خلالها الوصول الى

تركيز واطئة الا انها عرضة لتداخل الكثير من الايونات،

لذلك لابد من دراسة تأثير الايونات الدخيلة [ Cu(II) ،

Na(I) ، Co(II) ، Mg(II) ، Mn(II) ، Ni(II)

، Cr(III) ، Fe(II) ، Fe(III) ، Al(III) ]. اجريت هذه

الدراسة بأستخدام تركيز ثابت لأيون الفناديوم (10

مايكروغرام/مل) مع تراكيز متغيرة للأيون الدخيل . اعدت

القنينة الاولى المحتوية على المعقد (VO-SH) المرجع

لمقارنة امتصاصيتها مع امتصاصية المعقد بوجود الايون

الدخيل، على هذا الاساس تم الحصول عل النتائج المدونة

في جدول (4) وايجاد النسبة المئوية لتأثير التداخل.

لوحظ من خلال النتائج المبينة في الجدول (4) ان

بعض الايونات الدخيلة اعطت نسبة تأثير ايجابية اي ادت

الى زيادة الامتصاصية بينما البعض الاخر من الايونات

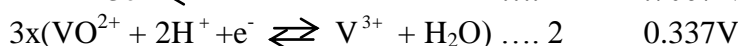
اعطت نسبة تأثير سلبي ة اي ادت الى انخفاض

الامتصاصية وبعضها لم يؤثر ، يمكن تفسير ذلك اعتمادا

على  $E_{\text{cell}}$  ،  $\Delta G$  ،  $K$  للتفاعلات قيد الدراسة، حيث لوحظ

زيادة في الامتصاصية بوجود ايونات Al(III) ويمكن

تفسير ذلك اعتمادا على المعادلات الاتية (17) :-



ب طرح 1 من 2



جدول (4)

ملخص لنتائج تأثير الايونات الدخيلة على امتصاصية المعقد تحت الظروف الفضلى

التداخل %										تركيز الايون $\mu\text{g.ml}^{-1}$
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Na}^{1+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	
+0.89	-2.33	-15.27	+8.19	-0.27	+2.05	0.00	+1.97	+0.046	+7.42	4
+3.56	0.00	-22.87	-34.90	-2.43	+50.75	0.00	+12.51	-0.092	+14.48	16

$$K = \frac{-(-396325.5J)}{2.303 \times 8.314 \times 298}$$

$$\therefore = 2.88 \times 10^{69}$$

لأيونات  $\text{Co}^{2+}$  دور في زيادة الامتصاصية ويعزى

هذا الى ان هذه التفاعلات مفضلة من الناحية الدينامية

بسبب القيمة الموجبة لـ  $E_{\text{cell}}$  والمقاربة الى النصف فولت

وانها تفاعلات باعثة للحرارة ( تلقائية ) بسبب القيمة

السالبة لـ  $\Delta G^\circ$  (-21.215 Kcal)

من خلال المعادلة العامة للتفاعل يتبين ان التفاعل مفضل من الناحية الدينامية بسبب القيمة العالية لـ  $E_{\text{cell}}$  للتفاعل وانة باعث للحرارة وتلقائي بسبب القيمة السالبة  $\Delta G$  (-94.81 kcal) وكذلك قيمة ثابت التوازن  $(K=2.88 \times 10^{69})$ .

$$\begin{aligned} \Delta G &= -n F E_{\text{cell}} \\ &= -3 \times 96500 \times 1.369 \\ &= -396325.5 \text{ J} \\ &= -94.81 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

$$\log k = \frac{-\Delta G}{2.303RT}$$

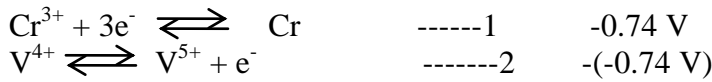


نضرب المعادلة (2) x 2

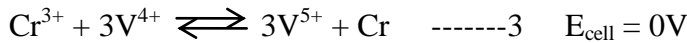


حيث كان التأثير سالبا وعلى وفق هذا النوع من التفاعلات الافتراضية وعلى وفق المعادلات الآتية :-

ولأيونات الكروم ( $\text{Cr}^{3+}$ ) كأيونات دخيلة على  $\text{V(IV)}$  ادت الى أحماد في الامتصاصية أذ أن مثل هذه التفاعلات لا تحدث بسبب ان قيم  $E_{\text{cell}}$  و  $\Delta G^\circ$  صفر

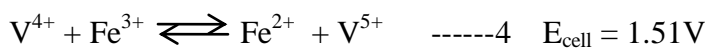
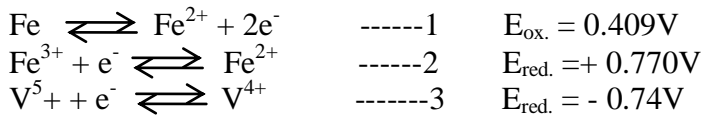


بضرب معادلة (2) 2x



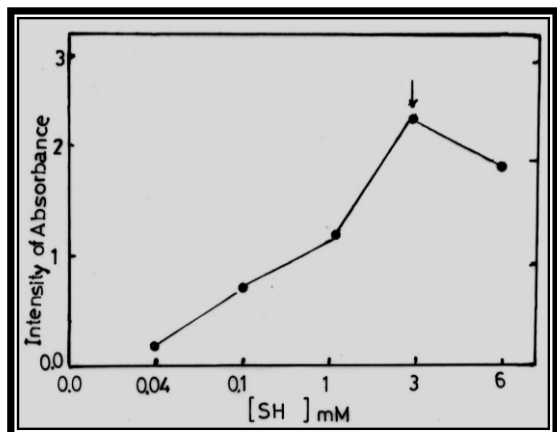
انموذج آخر هو تفاعل ايونات الحديد مع الفناديوم

$\text{VO}^{2+}$  ، أذ أن هذه التفاعلات مفضلة من ناحية الدينامية الحرارية وعلى وفق المعادلات الآتية :

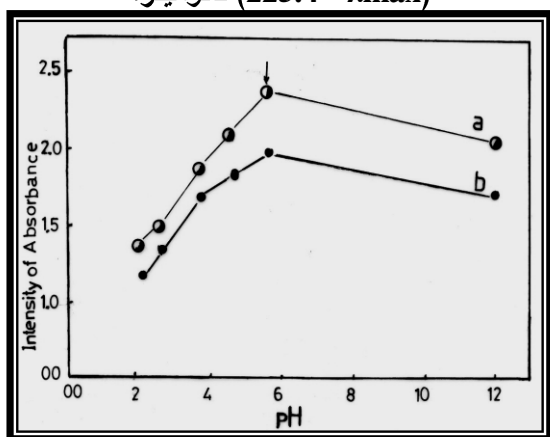


بالجمع

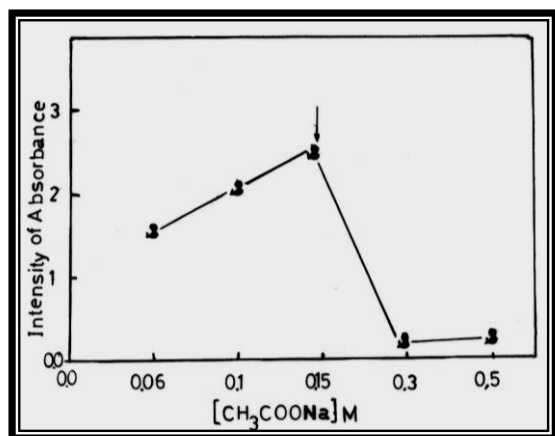
الشكل (1) طيف امتصاص ايون الفناديوم (a) والمعقد (b) (VO-SH) ومحلول الكاشف (SH) (c).



الشكل (2) تأثير تركيز الكاشف على شدة امتصاص المعقد VO-SH عند الطول الموجي الاعظم للامتصاص (225.4 =  $\lambda_{max}$ ) نانوميتر.



الشكل (3) تأثير pH المحلول على امتصاصية المعقد (VO-SH) لحالتين: (a) ايون الفناديل والكاشف بوجود البفرات المحضرة. (b) الكاشف فقط مع البفرات.

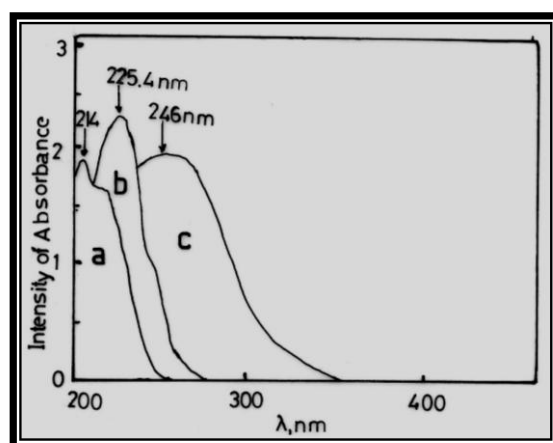


من خلال معادلة (4) نستنتج ان التفاعل يستمر وبنحو سريع وبالاجته المطلوب وعلى وفق ما هو مكتوب بسبب القيمة الموجبة لـ  $E_{cell}$  وانها تفاعلات باعثة للحرارة بسبب  $\Delta G^{\circ} = -34.82 \text{ kcal}$  كذلك نلاحظ ان المعادلة ان الناتج من الايون الدخيل كان  $Fe^{2+}$  هو الذي اعطى استجابة لهذا نلاحظ ان التأثير للايون الدخيل كان قليلاً (3.56 %) كما موضح في الجدول (4) وهكذا يمكن تفسير تداخل الايونات الاخرى على مبدأ طريقة التوضيح نفسها.

أما بالنسبة لتداخل الجزيئات فلم يلاحظ وجود تداخل واضح وهناك زيادة طفيفة جدا في الامتصاصية في حالة وجود جزيئة EDTA والتارتارات ولم يلاحظ تأثير تداخل وجود النشاء. لوحظ ما سبق ان تأثير الايونات الدخيلة كان ضئيلاً جداً بصورة عامة على هذا الاساس من الممكن تقدير ايون الفناديوم في اوساط تحتوي على لية بمقادير اثرية وبدون استخدام عوامل حجب.

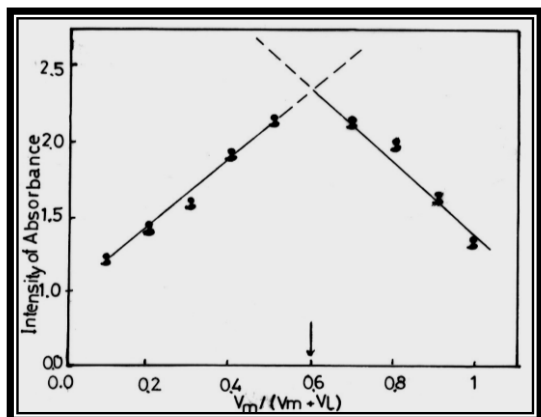
#### الاستنتاجات

اثبتت نتائج دراسة تفاعل تكوين المعقد بين حامض الثايوكلايكول وايون الفناديل امكانية اعتماد هذا المعقد في مجال تحليل هذه الايونات لما تمتاز به من سرعة ومباشرة وحساسية وكفاءة عاليتين من حيث الدقة والتوافق. اذ يمكن تقدير عنصر الفناديوم على هيئة الفناديل  $VO^{2+}$  في الاوساط المائية والحامضية عند الظروف الفضلى المنتخبة وامكانية تطبيق هذا التفاعل على انموذجات حياتية وحية بدون الحاجة الى اجراء فصل مسبق او معالجات اولية.



الشكل (4) تأثير تركيز البفر  $1MCH_3COONa$  على شدة امتصاص المعقد (VO-SH) عند الطول الموجي الاعظم ( $\lambda_{max} = 225.4$ ) نانوميتر.

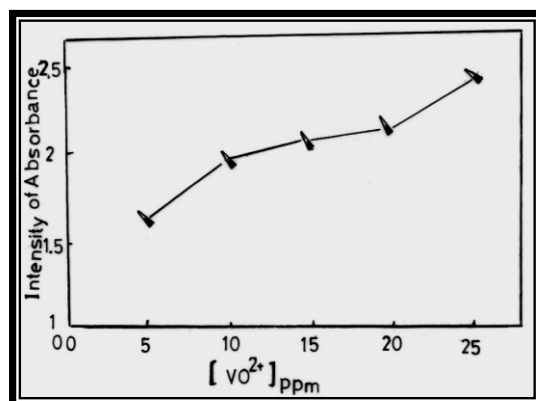
الشكل (8) منحنى المعايرة لمعقد (VO-SH).



الشكل (9): طريقة التغيير المستمر (جوب) لمعقد الفناديوم

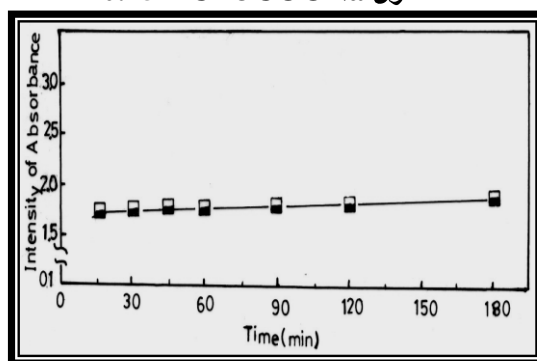
المصادر

- [1] Kadhim, K.H. 1992. "study of 2-Amino phenyl -4-(3,4- dihydroxy phenyl thiazol hydrochloride", M.Sc. Thesis, University of Baghdad .
- [2] Aldrich, 1985-1986. "Catalogue /Hand book of fine chemicals.
- [3] B.L. Vilas & P.J Costa, 1987. "Comprehensive coordination chemistry", 541, 2242, C.728, (editor, W. S.Geofferey).
- [4] C.F. Albert & W. Geofferey .1966. "Advanced Inorganic Chemistry", New York, 1966, p.812 .
- [5] Benedik, L; Repinc, U. 2004. "Determination of vanadium In Dietary Supplement 59", Acta Chim. Solv. 51: 59-65. (Internet).
- [6] Coetzee, P. P.; Fischer, J.L & Mingsong, H.U. 2006" The separation and simultaneous determination of V(IV) and V(V) species complexed with EDTA by IC-ICP-OES" Rand Afrikaans University PO box 542 , Auckland Park , (Internet).
- [7] Dru {Kovi}, V. & Voj {Kovi}, V. 2002."Simultaneous Determination of V(IV) and Au (III) in Mixtures by Third Derivative Spectro- photometry Using 3-hydroxy 2- methyl 1-phenyl 4-pyridone Ligand" Faculty of Science, University of Zagreb, Stross-mayerov trg 14, 10000 Zagreb, Croatia. (Internet).

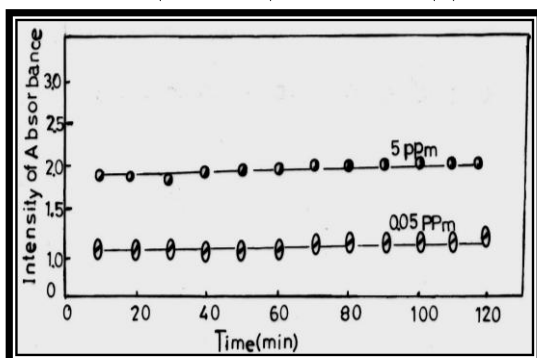


الشكل (5) تأثير تركيز ايون الفناديل (ppm) على امتصاصية المعقد (VO-SH) عند (pH=5.5) من

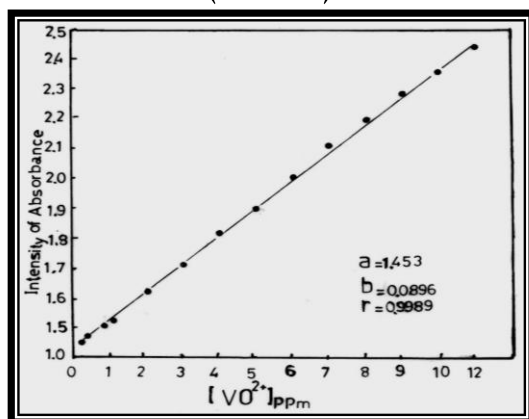
محلول  $0.15MCH_3COONa$ .



الشكل (6) ثباتية المعقد (VO-SH) بمرور الزمن.



الشكل (7) تأثير الضوء المرئي وال فوق بنفسجي على ثبوتية معقد (VO-SH) بمرور الزمن.





A new complex of vanadium with thioglycolic acid (VO-SH) was prepared in (3:2) ratio at pH (5-5.5). The optimum conditions and stability have been investigated using spectrophotometric technique.

The (VO-SH) formation reaction is sensitive and selective for determination of vanadium over the concentration range (0.05 – 12)  $\mu\text{g.ml}^{-1}$  with a high linearity (99.78%), correlation coefficient ( $r$ ) = 0.9989. The proposed method has proved to be accurate (recovery % = 99.6), precision (RSD = 0.31%) and highly sensitive (detection limit = 10  $\text{ng.ml}^{-1}$ ).

Explanation of different interferences effect via thermodynamic functions ( $E1/2$ ,  $\Delta G$ ,  $K_{\text{equil}}$ ) for reaction used and it was possible to explain much of the obtained results.

- [8] Doadrio, A. L.; Sotelo, J. & Ruano, A.F. 2001 "Synthesis and Characterization of Oxo Vanadium (IV) Dithiocarbamates with Pyridine" Facultad de Farmacia, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain. (Internet).
- [9] Teixeira, L.S.; spinola, A.C. Queiroz, A.S. & Amorim, A. M. 1997. "2 - (2-Thiazolylazo) - p-cresol as a spectrophotometric reagent for vanadium determination in the presence of ascorbic acid" Institute de Quimica, Universidade Federal da Bahia, 40170-290 Salvador Bahia, Brazil.
- [10] Artifiem, A.E.; Zayed, M.A. & Abou-El-Nasr, E.A. 2001. "Spec-trophotometrical and Thermal studies on Vanadium – Ions Pyrocatechol Complexes and their Application for Vanadium Ions Determination" faculty of science, Aswan, South Valley University, A.R. Egypt.
- [11] Meyorovitcl, J.; Farfel, A.; Suck, J. & Shechter, Y.1987. Oral administration of vanadate normalizes blood glucose levels in streptozotocin-treated rats. *J. Biol. chem.* , 262(14): 6658-6662.
- [12] Battell, M.L., Yuen, V.G & Mc Neill, J.H.1992. Treatment of BB rats with vanadyl sulphate *pharmacol. commun.* 1 (4):291-301.
- [13] Llobet, J.M. & Domingo, J.L. 1984. Acute Toxicity of Vanadium Compounds in rats and Mice. *Toxicol. Lett.* 23:227-231.
- [14] Cam, M.C; Cross, G.A.; Serrano, J.J; Lazaro, R. & Mc Neil, J.H 1993. In vivo antidiabetic actions of naglivan, an organic vanadyl compound in streptozotocin induced diabetes *Diabetes Res. Clin pract.* 20: 111-121.
- [15] Farrant, T. J. 1997. *Practical Statistics for the Analytical Scientist*, The Royal Society of Chem., Information Servies, U.K.
- [16] Miller, J.C. & Miller, J.N. 1988. *Statistics for Analytical Chemistry*, 2<sup>nd</sup> . Ed., John Willy & Sous, N.Y.
- [17] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 1977-1978, Florida, 58<sup>th</sup> edition.

## Abstract

