

دراسة تحليلية لتحديد أيونات الحديد الثنائي في محاليله المائية باستخدام الكاشف 4-هيدروكسي-3- [[(2- هيدروكسي فينيل) ميتلن] أمينو] بنزن حمض السلفون بالطريقة الطيفية الضوئية اللونية

الدكتور محمد معروف*

لمى عدنان دباني**

(تاريخ الإيداع 30 / 9 / 2015. قُبل للنشر في 7 / 4 / 2016)

□ ملخص □

دُرست إمكانية تشكيل معقد ملون بين أيونات Fe^{2+} والكاشف 4-هيدروكسي-3- [[(2- هيدروكسي فينيل) ميتلن] أمينو] بنزن حمض السلفون (HVMAB) بهدف استخدامه في تحديد معدن الحديد بالطريقة الطيفية الضوئية في محاليله المائية، لقد تبين أن الكاشف المذكور يشكل مع الحديد الثنائي معقداً ملوناً باللون البرتقالي في وسط مائي عند $pH=5$. دلت الدراسة التجريبية لطيف امتصاص محلول المعقد المتشكل، أن طول الموجة الموافق لامتصاص أعظمي هو $415nm$ ، وعند هذا الطول الموجي الأعظمي تمّ تحديد كافة القرائن الكمية المتعلقة بهذا المعقد. كانت نسبة التفاعل بين HVMAB والحديد الثنائي (1:4) وكان معامل الامتصاص المولي $\epsilon=2.27 \times 10^4 l.mol^{-1}.cm^{-1}$ ، وثابت تشكل المعقد $\beta_K = 4.66 \times 10^4$. درست كافة العوامل المؤثرة في عملية تشكيل المعقد حديد - كاشف، وفي تحقيق قانون بير-لامبرت ضمن المجال $(0.1-5)mg/l$ وحد الكشف $0.04 mg/l$. إذ لم يتجاوز الانحراف المعياري النسبي المئوي القيمة % 4.25 ولم تقل الاسترجاعية عن % 96 عند تطبيق هذه الطريقة على عينات عيارية للحديد مما يؤكد إمكانية استخدام الطريقة المقترحة للأغراض التحليلية.

الكلمات المفتاحية: 4-هيدروكسي-3- [[(2- هيدروكسي فينيل) ميتلن] أمينو] بنزن حمض السلفون (HVMAB)، طريقة طيفية مباشرة لتحديد الحديد (II) في المجال المرئي.

* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** طالبة ماجستير - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Analytical Studying of Determination Iron (II) Ions in Aqueous Solutions Using 4-Hydroxy-3-[[2-hydroxy phenyl) methylene] amino] benzene Sulphonic Acid by Spectrophotometric Method

Dr. Mohammad Maarouf*
Lama Adnan Debany**

(Received 30 / 9 / 2015. Accepted 7 / 4 / 2016)

□ ABSTRACT □

The possibility of forming a colored complex between Fe^{2+} ions and 4-Hydroxy-3-[[2-hydroxy phenyl) methylene] amino] benzene Sulphonic Acid (HVMAB) was studied spectrophotometric method for determination of iron in aqueous solutions. The reagent reacts in aqueous medium at pH=5 to give an orange complex with maximum absorbance $\lambda_{max}=415nm$. The stoichiometric composition of complex is $C_{Fe:HVMAB}=(1:4)$. The molar absorptivity and complex constant formation were found to be $\epsilon=2.27 \times 10^4 l.mol^{-1}.cm^{-1}$ and $\beta_K=4.66 \times 10^4$ respectively. We have studied all factors which affect the complex formation Fe-HVMAB. Beer-Lambert was obeyed within the range (0.1-5)mg/l with a detection limit of 0.04 mg/l. The developed method was examined on iron standard solutions (RSD<4.25 %, recovery> 96 %). All results ensure the analytical possibility of developed method.

Keywords: 4-Hydroxy-3-[[2-hydroxy phenyl) methylene] amino] benzene Sulphonic Acid (HVMAB), Determination of Iron (II) by Visible spectrophotometric range.

*Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Syria.

**Postgraduate Student, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Syria.

مقدمة :

يعد عنصر الحديد (Fe) أحد العناصر الكيميائية الأكثر وفرة في الأرض [4]، وهو يمثل % 95 من إنتاج المعادن في العالم لما له استخدامات واسعة في التطبيقات الهندسية [9]، وهو الأكثر وفرة في البناء العضوي للكائنات الحية [2]، إذ يدخل في تشكيل هيموغلوبين الدم ويخضور النبات وهو ضروري لعملية الأكسدة في الأنسجة الحية [1]. يؤدي نقص الحديد عند الانسان للإصابة بأمراض شائعة خلال مرحلة الطفولة ومرحلة الحمل، والمراهقة [10]. وبسبب مرض فقر الدم [5]. ومن المعروف أن الزيادة منه تؤدي إلى داء ترسب الأصبغة الدموية في الجسم [7]. إذ إن أقصى مستوى يسمح به للتوث بالحديد هو $200 \mu\text{g/l}$ [11]. لذا كانت الحاجة متزايدة لتحديد محتوى الحديد في الأوساط البيئية والطبية الحيوية [12]؛ إذ تمّ تعيين الحديد اعتماداً على قياس امتصاصية المعقد الذي يشكله مع هيدروكلوريد الهيدرازين عند 538 nm ضمن مجال خطي ما بين $(0.1-6) \mu\text{g/ml}$ [4]. كما استخدم 8- هيدروكسي الكينولين لتحديد الحديد طيفياً في مياه الشرب ضمن مجال خطي $(1-14) \mu\text{g/ml}$ [3]. واقترح الأسيروفينون '2، 5- ثنائي هيدروكسي ثيوسيمي كاربازون (ADHTS) لتحديد الحديد بطريقة طيفية استخلاصية، وطبقت الطريقة بصورة ناجحة على عينات قياسية وأخرى صناعية [8]. استخدم الكاشف 2- هيدروكسي -3- ميتوكسي بنز ألدهيد - إيزو نيكوتينول هيدرازون (HMBAINH) بنجاح في تحديد آثار من الحديد (II) واليورانيوم (VI) في عينات طبيعية [13]. وتم تحديد الحديد طيفياً باستخدام N- إيثيل -2- ميثيل -3- هيدروكسي البيريدين -4- واحد (EMHP) في المحاليل المائية والسوائل البيولوجية عند $\lambda_{\text{max}}=456 \text{ nm}$ و $\text{pH} = 5$ [6]. كما استخدم 2- هيدروكسي -1- نفتا ألدهيد -P- هيدروكسي البنزويك هيدرازون (HNAHBH) في تحديد آثار من الحديد (II) والكوبالت (II) واستخدمت الطريقة في السباتك والعينات البيولوجية والمائية [14].

اعتمدت في الدراسة التالية على استخدام كاشف عضوي جديد وهو الملح الصوديومي لهيدروكسي -3- [2] - هيدروكسي فينيل) ميثيلن [أمينو] بنزن حمض السلفون (HVMAB) [15] في تحديد محتوى الحديد الثنائي في المحاليل المائية العياريّة، والوصول إلى حدود كشف تتنافس حدود الكشف عن الحديد باستخدام الكواشف العضوية السابقة.

أهمية البحث وأهدافه :

يهدف هذا البحث إلى دراسة إمكانية تحديد محتوى الحديد في عينات قياسية من خلال استخدام 4- هيدروكسي -3- [2] - هيدروكسي فينيل) ميثيلن [أمينو] بنزن حمض السلفون (HVMAB) باستخدام طريقة التحليل الطيفي الضوئي في المجال المرئي، والعمل على دراسة الشروط المثلى التي يتم عندها تشكل المعقد بين الكاشف وأيونات الحديد Fe^{2+} ، والانتقال إلى تحديد المجال الخطي الذي يمكن العمل ضمنه في تحليل الحديد، وإيجاد حد الكشف الذي يعدّ مؤشراً حقيقياً على إمكانية منافسة الكاشف (HVMAB) لكواشف عضوية سابقة في تحديد هذا الأيون، وذلك من أجل تطبيق هذه الشروط لتحديد الحديد باستخدام الكاشف HVMAB في عينات طبيعية في أبحاث لاحقة .

طرائق البحث ومواده:

اعتمدت على دراسة إمكانية تشكل معقد بين الحديد والكاشف العضوي HVMAB سواء في الطور المائي أم في الطور العضوي من أجل خفض حد الكشف لتعيين الحديد بطريقة التحليل الطيفي اللوني .

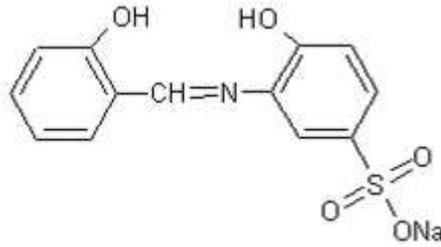
الأجهزة والأدوات المستخدمة :

- 1- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية إنتاج شركة جاسكو اليابانية نموذج 503 - 7 ثنائي الحزمة، وصل هذا الجهاز بكمبيوتر مزود ببرنامج خاص يتحكم به لإجراء كافة الاختبارات الممكنة. 2- مقياس pH إنتاج شركة Sartorius نموذج 50 - pp. 3- ميزان تحليلي بدقة 0.0001 من نوع Sartorius ألماني الصنع .
- 4- جهاز ثنائي النقطير.

المحاليل والمواد المستخدمة :

استخدمت مجموعة من المواد الكيميائية عالية النقاوة لإنجاز هذا البحث هي :

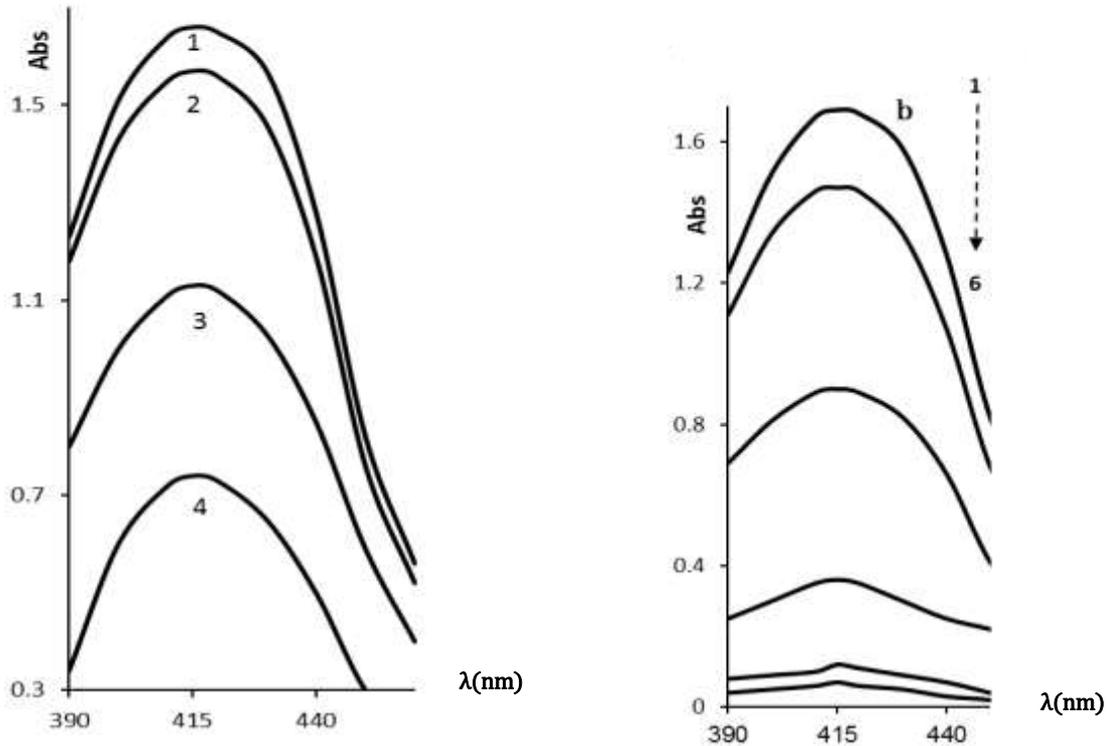
- 1- هيدروكسي -3- [[(2- هيدروكسي فينيل) ميثيل] أمينو] بنزن حمض السلفون II (المحضر سابقاً بمرادود 80 %) الذي يملك الصيغة :
 - 2- الأستيون 99.5 % والبروبانول 95 % و 4،1- ديوكسان 98 % والإيثانول 98 % والميثانول 99.9 % والأسيتو نتريل 99.6 % وثنائي ميثيل سلفوكسيد. 3- هيدروكسيد الصوديوم 99.5 % وملح مور $(NH_4)_2SO_4.FeSO_4.6H_2O$ وحمض كلور الماء 37 % وحمض الخل 99.5 % وحمض الفوسفور 85 % وحمض البور 99.5 % وخلات الأمونيوم وفوسفات ثنائية البوتاسيوم. 4- محاليل قياسية من كلوريدات المعادن الآتية : Co, Ba, Al, Ca, Ni, Mn, Pb, Cd, Zr, Cu بتركيز 100 mg/l.
- أنجز البحث في مخبر البحث العلمي- قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية - خلال فترة زمنية قدرها تسعة أشهر تقريباً عام (2015 - 2014).



النتائج والمناقشة :

تشكيل المعقد بين شاردة الحديد والكاشف HVMAB :

تم تشكيل المعقد بين الحديد والكاشف HVMAB في الوسط المائي بوجود أنواع مختلفة من المحاليل المنظمة (بريتون، خلات، فوسفات) ذات درجات pH مختلفة ، إذ لوحظ تلون محلول أيون الحديد باللون البرتقالي، في حين بقي لون المحلول أصفرًا فاتحاً في ورق الشاهد، وتبين وجود قمة امتصاص وحيدة بحساسية منخفضة عند إجراء المسح الطيفي في المجالين UV-Vis عند $\lambda_{max} = 415 \text{ nm}$ وأن أفضل محلول منظم هو منظم البريتون عند $\text{pH} = 5$ وبحجم 4 ml الشكل (1):



الشكل رقم(1): a- المسح الطيفي للمعقد HVMAB-Fe بوجود مجموعة من المنظمات عند درجات pH مختلفة وفق الترتيب التالي:

(بدون منظم) 4, (الفوسفات) 3, (الخلات) 2, (البريتون) 1 : المنظم

$$\lambda_{\max} = 415 \text{ nm} , [\text{HVMAB}] = 6.83 \times 10^{-4} \text{ M} , [\text{Fe}] = 7.14 \times 10^{-5} \text{ M}$$

b- المسح الطيفي للمعقد HVMAB-Fe بوجود منظم البريتون عند درجات pH مختلفة وفق الترتيب التالي:

(pH) : 1(5) , 2(4) , 3(6) , 4(8) , 5(10) , 6(3)

$$\lambda_{\max} = 415 \text{ nm} , [\text{HVMAB}] = 7.05 \times 10^{-4} \text{ M} , [\text{Fe}] = 7.14 \times 10^{-5} \text{ M}$$

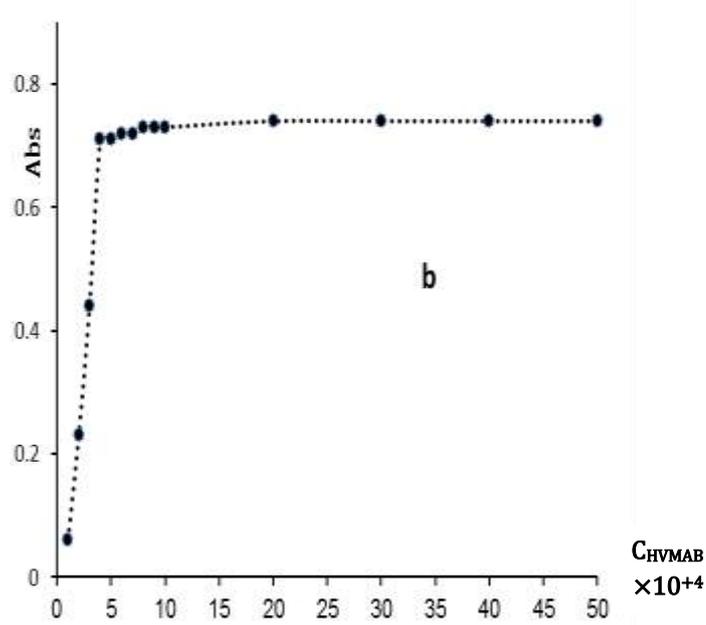
تأثير درجة الحرارة على تشكل المعقد بين الحديد والكاشف HVMAB :

أظهرت العملية التجريبية المتعلقة بإجراء المسح الطيفي لمحلول الكاشف مع الأيون Fe^{2+} عند درجات حرارة مختلفة تقع ضمن المجال $^{\circ}\text{C}$ (25 - 90) عدم تغير القيمة العظمى للامتصاص الموافق لطول الموجة $\lambda_{\max}=415 \text{ nm}$ ولذا كان من السهل اعتماد درجة حرارة المختبر من أجل إجراء جميع القياسات المتعلقة بامتصاصية المحلول.

تأثير زيادة تركيز الكاشف في امتصاصية المعقد المدروس :

درس تأثير زيادة الكاشف على امتصاصية المعقد المتشكل HVMAB-Fe من خلال تغيير تركيز الكاشف ما بين $(0.356 - 17.86) \times 10^{-4} \text{ M}$ على تركيزين مختلفين من الحديد الأول $3.57 \times 10^{-5} \text{ M}$ والثاني $8.93 \times 10^{-5} \text{ M}$ كلاً على حدة وذلك عند $\text{pH} = 5$ ، وبقاء المحلول داخل دورق حجمي في جو المختبر لمدة 20 دقيقة، ثم أكمل الحجم بإضافة الماء ثنائي التقطير حتى الإشارة. تبين بعد قياس امتصاصية كافة المحاليل المحضرة بأن الامتصاصية تتغير وفقاً لتركيز الكاشف المضاف الشكل (2). يبين الشكل (2) أن تزايد الامتصاصية مع تزايد تركيز الكاشف لتبلغ قيمة

عظمى لها $14.3 \times 10^{-5} M$ و $35.7 \times 10^{-5} M$ لكل من تركيزين الحديد $3.6 \times 10^{-5} M$ و $8.9 \times 10^{-5} M$ على التوالي، وبعدها تبقى قيمتها ثابتة مع استمرار زيادة تركيز الكاشف من أجل التركيزين المدروسين.



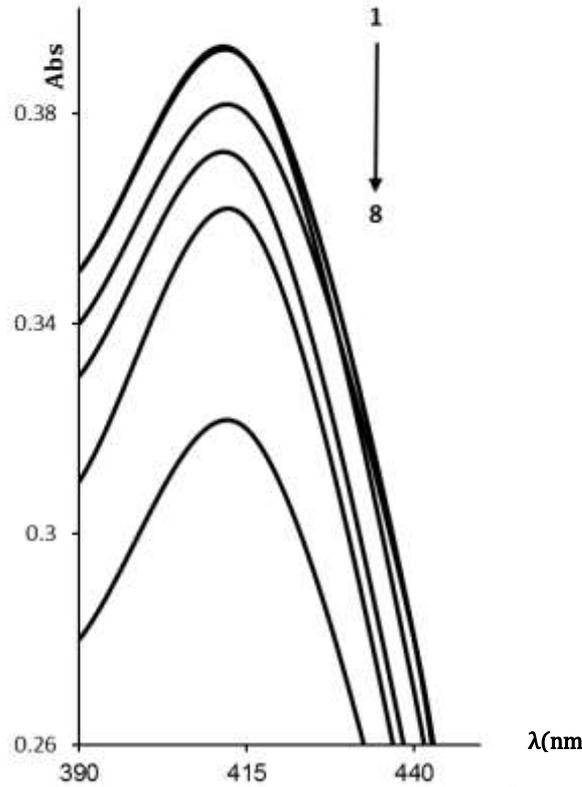
الشكل رقم (2) : a - تغير الامتصاصية مع تغير تركيز الكاشف عند $[Fe] = 8.93 \times 10^{-5} M$

b - تغير الامتصاصية مع تغير تركيز الكاشف عند $[Fe] = 3.57 \times 10^{-5} M$

$pH = 5$, $\lambda_{max} = 415nm$

تأثير وجود بعض المذيبات العضوية القابلة للامتزاج مع الماء في امتصاصية المعقد :

تم اختيار وجود سبعة مذيبات عضوية قابلة للامتزاج مع الماء (الميثانول، الإيثانول، أسيتون، أسيتونتريل، بروبانول، 1،4-ديوكسان، ثنائي ميثيل سلفوكسيد)، حيث تم تحضير محاليل المعقد حسب الترتيب التالي : وضعت محاليل الحديد الثنائي في دوارق سعة 25 مل، ثم منظم البريتون عند $pH=5$ ، ثم يضاف الكاشف وتترك الدوارق لمدة خمسة دقائق في جو المختبر، تضاف بعدئذ حجوم متزايدة من المذيبات العضوية كلا على حدة ويكمل الحجم بعد ذلك بالماء ثنائي التقطير حتى الإشارة. تبين لنا بعد إجراء المسح الطيفي أن للمذيبات العضوية تأثير سلبي على امتصاصية المعقد بغياب المذيب حيث من المتوقع أنها أدت إلى تفكك المعقد المتشكل، الشكل (3). لذلك اعتمد العمل في الوسط المائي وبدون إضافة أي مذيب عضوي إلى مزيج التفاعل.



الشكل رقم (3): المسح الطيفي للمعقد بوجود مذيبات مختلفة

1(بدون مذيب)، 2(ثنائي ميثيل سلفوكسيد)، 3(أسيتون)، 4(أسيتونتريل)، 5(1،4-ديوكسان)، 6(برويانول)، 7(ميثانول)، 8(الإيثانول).

$$\lambda_{\max} = 415 \text{ nm} , \text{ pH}=5 , [\text{HVMAB}] = 1.78 \times 10^{-4} \text{ M} , [\text{Fe}] = 1.79 \times 10^{-5} \text{ M}$$

تسلسل الإضافات لتشكيل المعقد Fe(HVMAB) :

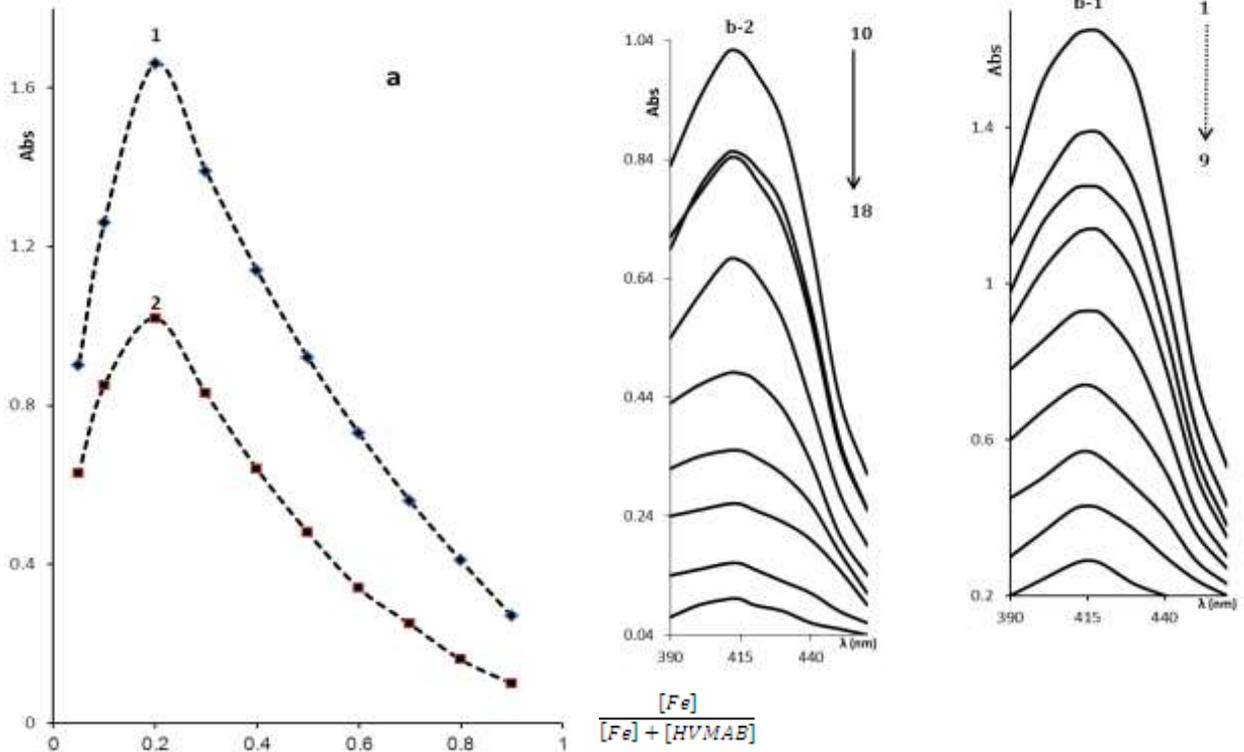
أصبح تسلسل الإضافات للحصول على المعقد بأعلى امتصاصية بعد التوصل إلى أن أفضل درجة حرارة لتشكيل المعقد هي درجة حرارة المختبر بدون إضافة أي مذيب على النحو الآتي : شاردة الحديد، كاشف، محلول منظم، إكمال الحجم حتى الإشارة بالماء ثنائي التقطير.

حساب النسبة المولية للمعقد المتشكل :

1- طريقة التغير المستمر : (الطريقة الإيزومولية) [16]

تعتمد هذه الطريقة على قياس تغير الامتصاصية الجزيئية للمعقد عند طول موجة الامتصاص الأعظمي وللسلسلة من محاليل المعقد المدروس بحيث يتغير فيها كل من الشاردة المعدنية والكاشف على أن يبقى مجموع تركيزهما ثابتاً ويرسم المنحني البياني بين الامتصاصية والكسر المولي :

$$A = f \cdot \left(\frac{[\text{Fe}]}{[\text{Fe}] + [\text{HVMAB}]} \right)$$



الشكل رقم (4): $a_{1,2}$ - تغيير الامتصاصية المولية للمعقد بدلالة الكسر المولي لشاردة الحديد.

$b_{1,2}$ - المسح الطيفي للمعقد عند كسور مولية مختلفة لشاردة الحديد

: 0.2(1), 0.3(2), 0.1(3), 0.4(4), 0.5(5), 0.6(6), 0.7(7), 0.8(8), 0.9(9), 0.2(10),

0.3(11), 0.1(12), 0.4(13), 0.5(14), 0.6(15), 0.7(16), 0.8(17), 0.9(18), $\lambda_{\max} = 415\text{nm}$

تم الحصول على قمم عظمى عند الكسور المولية الموافقة لنسب الارتباط في المعقدات المتشكلة . يبين الشكل

(4- $a_{1,2}$) تغيير طيف الامتصاص الجزيئي المرئي للمعقد المتشكل بدلالة الكسر المولي لشاردة الحديد، ويلاحظ من الشكل وجود نقطة انعطاف وحيدة على المنحني عند كسر مولي = 0.2 من أجل تركيزي الحديد المدروسين وهذا يعني أن نسبة الارتباط هي (1:4) والمعقد المتشكل هو من الشكل $\text{Fe}(\text{HVMAB})_4$.

$$\frac{[\text{Fe}]}{[\text{Fe}] + [\text{HVMAB}]}$$

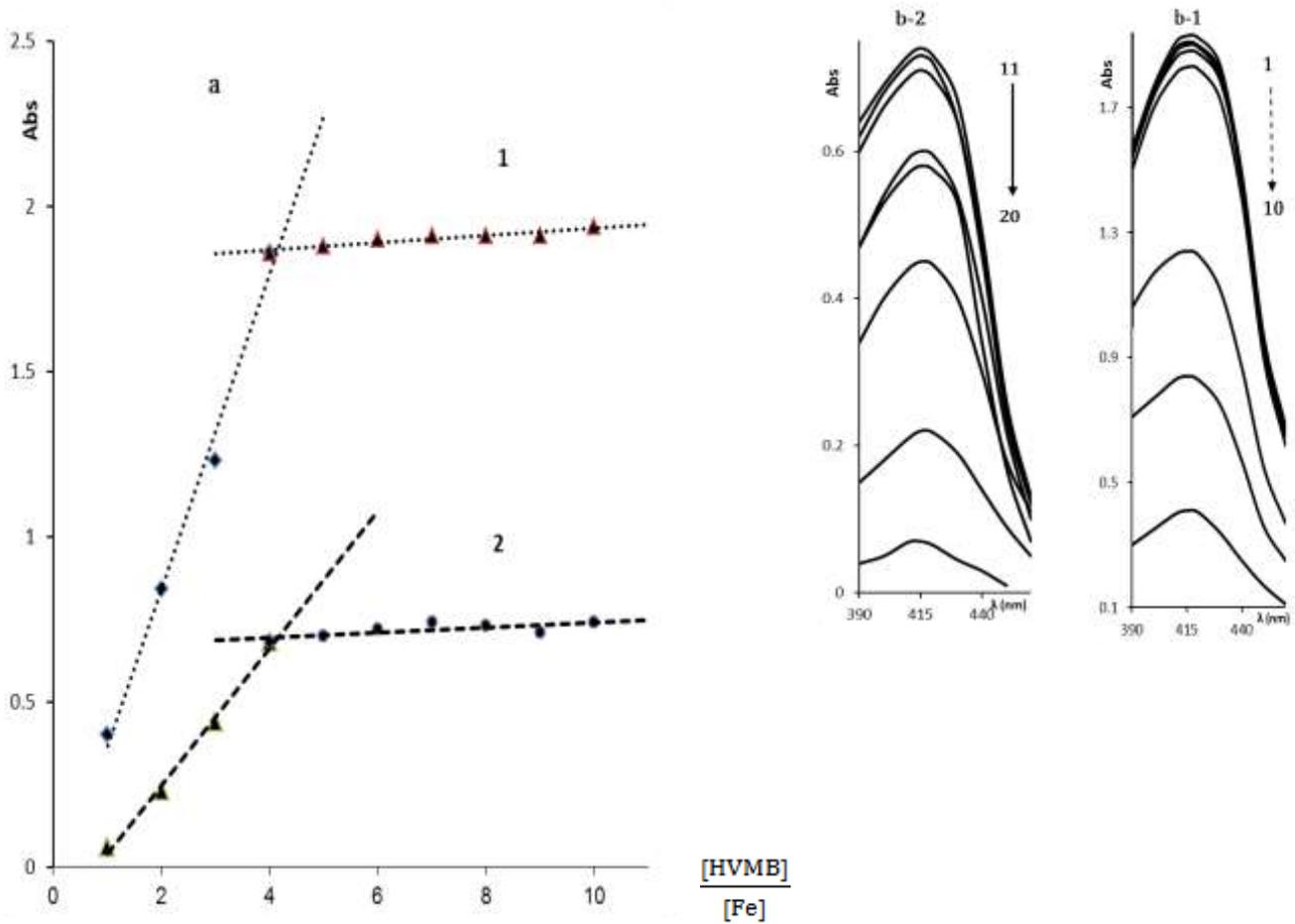
2- طريقة النسب المولية :

تتلخص طريقة النسب المولية بأخذ تركيز ثابت من الشاردة المعدنية المراد تشكيل معقدتها مع الكاشف، وتغيير

تركيز الكاشف، ثم تقاس الامتصاصية الجزيئية لكل المحاليل عند $\lambda_{\max} = 415\text{ nm}$ ، وترسم العلاقة البيانية

بين الشكل (5- $a_{1,2}$) العلاقة التي تم الحصول عليها من أجل تركيزين مختلفين لشاردة الحديد. $A = f \cdot \frac{[\text{L}]}{[\text{M}]}$

يلاحظ من الشكل أن هناك نقطة انعطاف وحيدة على المنحنيين تقابل نسبة مولية 1:4 أي يتشكل معقد من الشكل $Fe(HVMAB)_4$ ، كما يبين الشكل (5-b_{1,2}) المسح الطيفي للمعقد عند نسب مولية مختلفة من أجل تركيزي الحديد المدروسين .



الشكل رقم (5) : a - تغير الامتصاصية الجزيئية للمعقد بدلالة الكسر المولي لشاردة الحديد

$$(1) C_{Fe} = 8.93 \times 10^{-5} M, (2) C_{Fe} = 3.57 \times 10^{-5} M$$

b - المسح الطيفي للمعقد عند نسب مولية مختلفة

$[HVMAB]/[Fe]$: 1(10), 2(9), 3(8), 4(7), 5(6), 6(5), 7(4), 8(3), 9(2), 10(1), 11(10), 12(9),

13(8), 14(7), 15(6), 16(5), 17(4), 18(3), 19(2), 20(1), $\lambda_{max} = 415 nm$

حساب معامل الامتصاص المولي ε للمعد وثابت تشكله β_K بالطريقة البيانية (طريقة شفارتزباخ) :
يمكن تعيين كل من معامل الامتصاص المولي ε وثابت تشكله β_K بالطريقة البيانية انطلاقاً من العلاقة:

$$\frac{C_{Fe}}{A} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon \beta_K (C_{HVMAB} - \frac{A}{\varepsilon})} \quad (1)$$

وهي علاقة خط مستقيم يقطع محور Y في نقطة تساوي $\frac{1}{\varepsilon}$ وميله يساوي $\frac{1}{\varepsilon \cdot \beta_K}$. حضرنا لهذه الغاية سلسلة من معقد الحديد مع الكاشف HVMAB وفق الشروط المسجلة مسبقاً وقيست الامتصاصية وحسبت المقادير و $\frac{C_{Fe}}{A}$ و $\frac{1}{C_{HVMAB}}$ ثم رسمنا العلاقة ما بين $\frac{C_{Fe}}{A}$ على الحاسوب بطريقة

المربعات الصغرى فحصلنا على خط مستقيم معادلته : $R^2 = 0.97$ ، $\frac{1}{\varepsilon} = 1.4 \times 10^{-9} X + 4.3 \times 10^{-5}$
أي أن : $\varepsilon = 2.33 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
وباعتماد قيمة ε وإدخالها في العلاقة (1) وإعادة رسم العلاقة $\frac{C_{Fe}}{A}$ بدلالة $(C_{HVMAB} - \frac{A}{\varepsilon})$ من جديد
حاسوبياً بطريقة المربعات الصغرى على خط مستقيم جديد معادلته : $\gamma = 1 \times 10^{-9} X + 4.41 \times 10^{-5}$
 $R^2 = 0.97$ وجد أن : $\varepsilon = 2.27 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
وهي قريبة من القيمة السابقة. أما ميل الخط المستقيم : $\beta_K = 4.41 \times 10^4$
 $\frac{1}{\varepsilon \cdot \beta_K} = 1 \times 10^{-9}$

وللتأكد من القيمتين ε ، β_K المحسوبتين بالطريقة السابقة أعيد حسابهما بطريقة منحني الإشباع مع الأخذ بعين الاعتبار التركيز التوازني للمعد C_{eq} الذي يعطى بالعلاقة :

$$C_{eq} = C_{Fe} \cdot \frac{A}{A_{max}} \quad (2)$$

حيث C_{eq} : التركيز التوازني للمعد .
 C_{Fe} : تركيز الحديد .

A : الامتصاصية المسجلة في أي نقطة من عتبة الإشباع .

A_{max} : أعظم امتصاصية مسجلة على عتبة الإشباع .

ويرسم الخط البياني للعلاقة (2) في جملة إحداثيات جديدة $\left(\frac{C_{Fe}}{A} , \frac{1}{C_{HVMAB} - C_{eq}} \right)$ ينتج خط

مستقيم معادلته : $R^2 = 0.97$ ، $\gamma = 0.9 \times 10^{-9} X + 4.42 \times 10^{-5}$.

نلاحظ أن قيمة ε بقيت ثابتة $\varepsilon = 2.26 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ وهي مطابقة للقيمة السابقة، أما ميل الخط

الجديد فهو : $\beta_K = 4.91 \times 10^4$ $\Rightarrow \frac{1}{\varepsilon \cdot \beta_K} = 0.9 \times 10^{-9}$ وهي مطابقة تقريباً للقيمة السابقة

أيضاً، وبالتالي، كانت جميع النتائج التي تم الحصول عليها متطابقة في جميع الطرائق المعتمدة في حساب كل

من ε

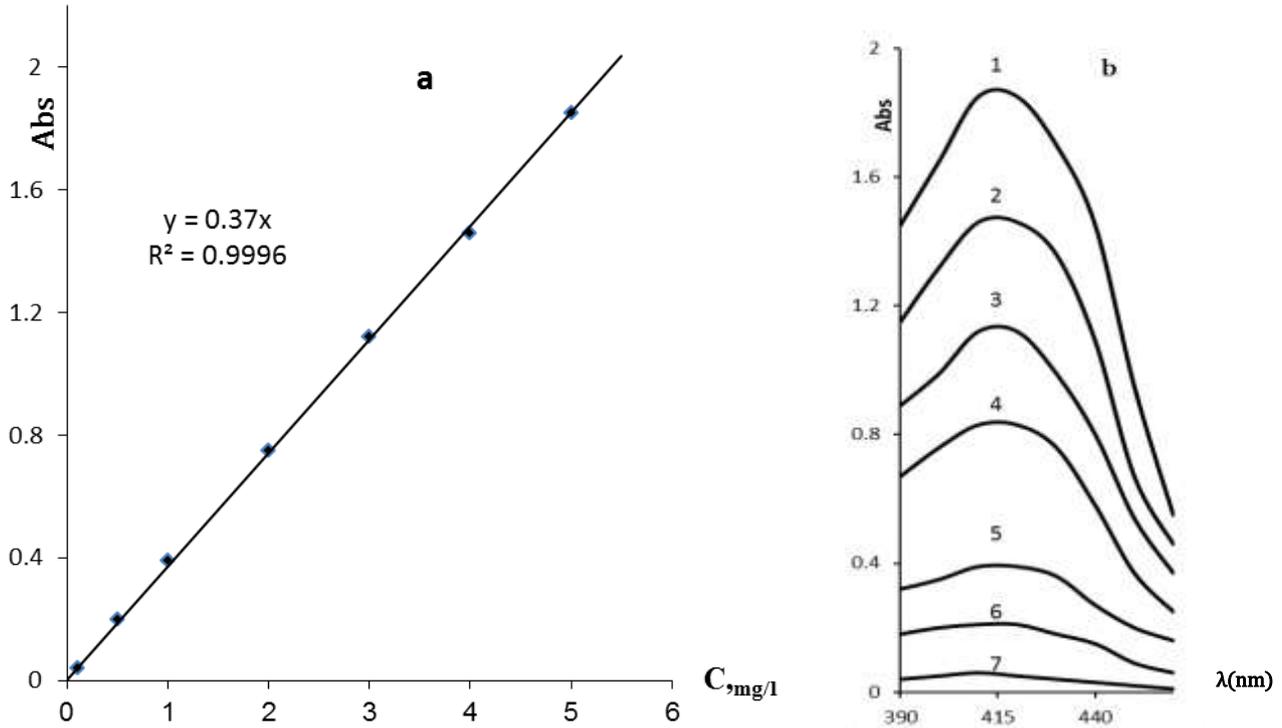
و β_K للمعد المتشكل . يوضح الجدول (1) القيم التي تم استخدامها للحصول على قيم ϵ و β_K وفق ما ذكر سابقاً :

الجدول (1) : المعطيات الحسابية لحساب قيم ϵ و β_K

A	$C_{HVMAB} \times 10^{-4} .M$	$\frac{1}{C_{HVMAB}} \times 10^{-3} .M$	$\frac{C_{Fe}}{A} \times 10^{+5} .M$	$\frac{1}{C_{HVMAB} - \frac{A}{\epsilon}} \times 10^{-3}$	$\frac{1}{C_{HVMAB} - C_{eq}} \times 10^{-4}$
0.68	1.4285	7	5.252	8.7981	9.0884
0.70	1.7857	5.6	5.102	6.7326	6.9071
0.72	2.1428	4.6669	4.9602	5.4531	5.57
0.74	2.4999	4	4.8262	4.5823	4.667

المنحني العياري لتحديد الحديد باستخدام الكاشف HVMAB :

قمنا بتحديد مجال تركيز Fe^{2+} الخطي الذي يحقق قانون بيير - لامبرت وذلك من أجل تحديد الحديد طيفياً باستخدام الكاشف HVMAB آخذين بالحسبان الشروط المثالية لتشكل المعقد بين الحديد الثنائي والكاشف كافة التي تمت دراستها سابقاً. يبين الشكل (a-6) أفضل خط مستقيم تم الحصول عليه بطريقة أصغر المربعات حاسوبياً (Least Squares Method). والمجال الذي تحقق فيه قانون بيير - لامبرت المتوضع ضمن $(0.1 - 5) \text{ mg/l}$ الذي يقابل تركيزاً مولياً قدره $(0.18 - 8.9) \times 10^{-5} \text{ M}$ ، وأن معادلة الخط مستقيم هي من الشكل $A = 0.37C$ ، وأن معامل الارتباط $R^2 = 0.999$ وهو أكبر من القيمة 0.99 وهذا يدل على علاقة خطية ممتازة بين الإشارة التحليلية (الامتصاصية) والتركيز التي تؤكد الترابط التام بين الامتصاصية والتركيز، وأن قانون بيير - لامبرت يتحقق لدرجة ممتازة ضمن المجال المعتمد لهذه الدراسة .



الشكل رقم (6) : a - العلاقة بين الامتصاصية المولية للمعقد وتركيز الحديد عند $\text{pH} = 5$.

b - المسح الطيفي للمعقد عند تراكيز متزايدة من الحديد

C_{Fe} , mg/l : 1(5), 2(4), 3(3), 4(2), 5(1), 6(0.5), 7(0.1)

$\lambda_{\text{max}} = 415\text{nm}$, $\text{pH} = 5$, $[\text{HVMAB}] = 3.57 \times 10^{-4} \text{ M}$

تأثير الشوارد المعيقة :

تمت دراسة تأثير العديد من الشوارد في تشكيل المعقد المدروس وذلك عند الشروط المثلى لتشكيله، إذ وجد أن بعض الشوارد تعيق تشكله عندما تكون بتركيز مولي يماثل تركيز الشاردة المدروسة وبعضها الآخر لا يؤثر إلا بعد أن يصبح تركيزها أربعة أضعاف تركيز الشاردة المدروسة ، كما أن هنالك العديد من الشوارد التي لم تؤثر مهما بلغ تركيزها في تشكل المعقد ، الجدول (2) .

الجدول رقم (2) : الشوارد غير المعيقة ونسبة الشوارد المؤثرة في تشكيل المعقد

$[\text{Fe}] = 7.14 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{HVMAB}] = 2.86 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\lambda_{\text{max}} = 415\text{nm}$, $\text{pH} = 5$

الشوارد المعيقة ($C_{\text{Fe}} : C_{\text{M}}$)			الشوارد غير المعيقة
1 : 4	1 : 2	1 : 1	
Mn^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+}	Cd^{2+} , Cu^{2+}	Zr^{2+} , NO_3^-	Na^+ , K^+ , HPO_4^- , CH_3COO^- , Cl^- , B^+ , PO_4^{3-} , NH_4^+ , I^- , Cu^+

يبين الجدول (3) نتائج التحليل التي تم الحصول عليها من عينات تجريبية (عبارة عن محاليل محضرة بتركيز مختلفة من محلول قياسي لشاردة الحديد)، وهذا ما يؤكد إمكانية استخدام الطريقة المطورة للأغراض التحليلية، إذ لم

يتجاوز الانحراف المعياري النسبي المئوي % 4.25 عند التراكيز المنخفضة ولقد انخفض إلى % 0.2 من أجل التركيز 5 mg/l ولم تقل الاسترجاعية عن % 96 .

الجدول رقم (3) : نتائج تحليل عينات تجريبية من $n=3$, $Fe_{\alpha} = 0.95$

الاسترجاعية %	RSD %	التركيز المحدد (mg/l) $\bar{X} \pm \Delta X$	التركيز المأخوذ mg/l
96	4.25	0.48 ± 0.05	0.50
97	3.09	0.97 ± 0.07	1.00
98.6	2.03	1.48 ± 0.07	1.50
98	1.53	1.96 ± 0.07	2.00
99.2	0.81	2.48 ± 0.05	2.50
99.6	0.35	2.99 ± 0.03	3.00
100	0.25	4.00 ± 0.03	4.00
99.8	0.20	4.99 ± 0.03	5.00

الاستنتاجات والتوصيات :

- تم استخدام كاشف عضوي جديد (HVMAB) في تحديد عنصر الحديد الثنائي بطريقة طيفية مباشرة بنجاح ، وبعد دراسة الشروط المثلى للمعقد المتشكل، تم التوصل إلى النتائج التالية :
- 1- تشكل معقد برتقالي اللون بين الكاشف العضوي HVMAB و الأيون المدروس Fe^{2+} في وسط مائي بنسبة $(C_{Fe:HVMAB} = 1:4)$ عند قيمة $pH=5$ ، وفي درجة حرارة المختبر؛ إذ بلغ طول موجة الامتصاص الأعظمي $\lambda_{max} = 415nm$.
 - 2- تراوح المجال التحليلي الخطي بين $M \times 10^{-5} (0.18 - 8.93)$ ، وبلغت قيمة كل من الميل ومعامل الارتباط 0.37 و 0.999 على التوالي.
 - 3- بلغت قيم كل من معامل الامتصاص المولاري $\epsilon = 2.27 \times 10^4 l.mol^{-1}.cm^{-1}$ ، وثابت تشكل المعقد $\beta_K = 4.66 \times 10^4$ ، في حين بلغ حد الكشف 0.04 mg/l .
- وبناءً على النتائج التي تم الحصول عليها يمكن استخدام هذا المركب في تحديد عناصر معدنية أخرى ولاسيما الانتقالية منها ودراسة إمكانية زيادة انتقائيته عن طريق إدخال بعض الزمر الوظيفية إلى بنيته .

المراجع :

- [1] GAROLE, D. J. *Application of UV Spectrophotometric Method for Estimation of Iron in Tablet dosage form*. International Journal of PharmTech Research India, Vol. 4, N⁰. 1, 2012, 309-310.
- [2] LOKHANDE, R. S. ; SHEVDE, P. P. ; LELE, S. M. *ANALYTICAL METHOD DEVELOPMENT FOR EXTRACTIVE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Fe (II) AS A COMPLEX WITH BIS [3-HYDROXYIMINO - 5- METHYL - N-METHYL]-2-IMINE (HIMMI)*. RASYAN J.Chem India. Vol. 5, N⁰.3, 2012, 328-331.
- [3] KRISHNA, D. G. ; DEVI, C. K. *Determination of Iron (II) and Iron (III) in presence of micellar medium using Ortho-hydroxy benzamide by spectrophotometry*. International Journal of Inorganic and Bioinorganic Chemistry India. Vol. 3, N⁰. 1, 2013, 5-7.
- [4] GONSALVES, A. A. ; ARAÚJO, C. R. ; GALHARDO, C. X. ; GOULART, M. O. ; ABREU, F. C. *Hydralazine Hydrochloride: An Alternative Complexometric Reagent for Total Iron Spectrophotometric Determination*. American Journal of Analytical Chemistry Brazil. Vol. 2, 2011, 776-782.
- [5] AHMED, M. J ; ROY. U. K. *A simple spectrophotometric method for the determination of iron(II) aqueous solutions*. Turk J Chem Bangladesh. Vol. 33, 2009, 709 – 726.
- [6] KRISHNA, D. G. ; DEVI, C. K. *Determination of Iron (II) and Iron (III) in Presence of Micellar Medium Using 4-Hydroxy 3, 5 Dimethoxy Benzaldehyde 4-Hydroxy Benzoyl hydrazone by Spectrophotometry*. International Journal of Green and Herbal Chemistry India. Vol. 1, N⁰. 3, 2012, 256-263.
- [7] GAROLE, D. J. ; GAROLE, V. J. *Development of an extractive spectrophotometric method for the determination of Fe (III) using 4-methyl 2, 3-pentanedione dioxime*. Scholars Research Library India. Vol. 4, N⁰. 1, 2012, 282-287.
- [8] NAVARKAR, P. S. ; LOKHANDE , R. S. ; PITALE S. M. ; JANWADKAR , S. P. ; RANA, P. K. ; YADAV, D. K. *LIQUID-LIQUID EXTRACTION AND SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON USING ACETOPHENONE 2',5'-DIHYDROXY THIOSEMICARBAZONE (ADHTS) AS A NEW ANALYTICAL REAGENT*. International Journal of Pharma Sciences and Research India. Vol. 3, N⁰. 9, 2012, 459-462.
- [9] SONAWANE, R. P. ; LOKHANDE, R. S. ; CHAVAN, U. M. *Development of method for extractive spectrophotometric determination of Fe(III) with 2-Hydroxy-1-Naphthalene carboxaldehyde phenyl hydrazone as an analytical reagent*. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy India. Vol. 9, N⁰. 1, 2013, 7-12.
- [10] AL OKAB, R. A. ; ABDUL GALIL, M. S. *NEW OXIDATIVE ELECTROPHILIC COUPLING REACTIONS AND THEIR APPLICATION TO SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON(III) IN ENVIRONMENTAL WATERS, SOILS AND INDUSTRIAL EFFLUENT SAMPLES*. Physics, Chemistry and Technology Yamen. Vol. 10, N⁰. 1, 2012, 27 - 36.
- [11] KASSEM, M. A. ; AMIN, A. S. *Spectrophotometric determination of iron in environmental and food samples using solid phase extraction*. Food Chemistry Egypt. Vol. 141, 2013, 1941–1946.
- [12] AMIN, A. S. ; GOUDA, A. A. *Utility of solid-phase spectrophotometry for determination of dissolved iron(II) and iron(III) using 2,3-dichloro-6-(3-carboxy-2-hydroxy-1-naphthylazo) quinoxaline*. Talanta Egypt. Vol. 76, 2008, 1241–1245.

[13] DEVI, V. S. ; REDDY, V. K. ; REDDY, K. M. *Direct, derivative and simultaneous spectrophotometric methods of determination of Iron(II) and Uranium(VI) in various environmental, biological and ore samples*. Scholars Research Library India. Vol. 3, N^o. 4, 2011, 265-279.

[14] DEVI, V. S. ; REDDY, V. K. *Spectrophotometric Determination of Iron(II) and Cobalt(II) by Direct, Derivative, and Simultaneous Methods Using 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde-p-Hydroxybenzoichydrazone*. International Journal of Analytical Chemistry India. Vol. 10, N^o. 1155, 2012, 12.

[15] كحيلة، بسام. معروف، محمد. الياس، بشير. اصطناع لهيدروكسي -3- [(2- هيدروكسي فينيل)

ميثلن] أمينو] بنزن حمض السلفون II (HVMAB). مجلة جامعة البعث سورية. المجلد 33 . العدد 33 . 2011.

[16] ABOU DAN, M. *Analytical Physicochemical Studies, On Some Ptrydyl AZO Derivatives*. Thesis: Submitted for ph. D Degree in chemistry ., Cairo univ ., cairo , 1976, p.128.