دراسة معقد الحديد الثلاثي مع حمض '2 ، '3-دي هيدروكسي – '5 - نترو–آزوبنزن– 4 – سلفونيك واستخدامه كمشعر لمعايرات التعقيد في المحاليل المائية

عبد القادر الأزرق[1] باسل ابراهيم[1]

الملخص

هَدَفَ هذا البحث إلى دراسة معقد أيونات الحديد الثلاثي مع حمض '2، '3-دي هيدروكسي– '5 - نترو– آزوبنزن–4– سلفونيك في المحاليل المائية بالطريقة الطيفية، وتحديد الخواص التحليلية للمعقد المتشكل، وإمكانية استخدام هذا الحمض كمشعر جديد لتحديد الحديد الثلاثي بواسطة المعايرات بتشكيل المعقدات مع EDTA في المحاليل المائية.

دُرست الخواص التحليلية لمعقد حمض '2 ، '3-دي هيدروكسي – '5 - نترو– آزوبنزن– 4 – سلفونيك مع ايونات الحديد الثلاثي بالطريقة الطيفية عند طولي الموجة (450 nm) =λ، (650 nm) =λ. عُيِّنَ المجال المثالي لقيم pH الموافقة للتشكل التام للمعقد، وكان(2.85 – 1.9) ، وعين معامل الامتصاص الجزيئي ε للمعقد الناتج من تفاعل حمض '2 ، '3-دي هيدروكسي – '5 - نترو– آزوبنزن – 4 – سلفونيك مع أيونات الحديد الثلاثي عند طول موجة الامتصاص الأعظمي λ_{max}= 650 nm، وكانت قيمته تساوي إلى $\varepsilon_{\lambda\ max}$= 4312.5 ± 112.5 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$، كما حُسِبَ ثابت الاستقرار لهذا المعقد، وكان مساوياً إلى (logβ = 16.648 ± 0.178)، ولّما كان ثابت الاستقرار للمعقد المتشكل أصغر من ثابت الاستقرار للمعقد FeY^- حديد ثلاثي –EDTA، لذلك عُدَّ حمض '2 ، '3-دي هيدروكسي – '5 - نترو– آزوبنزن– 4 – سلفونيك مشعراً معدنياً نموذجياً لتعيين أيونات الحديد الثلاثي بطريقة التعقيد، وباستخدام الكاشف المخلبي EDTA.

الكلمات المفتاحية: الحديد الثلاثي، حمض '2 ، '3-دي هيدروكسي–'5-نترو– آزوبنزن -4- سلفونيك.

(1) أستاذ مساعد – قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة دمشق.

Study Complex Iron (III) Ions with *2',3'- Dihydroxi – 5'- nitro azobenzene - 4- sulfonic acid,* and using it as a new Indicator for Complexometric Titration in Aqueous Solutions

Abdulkadir Khalid Al Azrak(1) **Basel Ibrahim(1)**

ABSTRACT

Study the analytical properties of the complex of the ferric ions with 2',3'- Dihydroxi – 5'- nitro azobenzene - 4- sulfonic acid and using it as a new indicator for photometric complexmetric titration in aqueous solutions is the aim of this research.

The molar absorptivity of the formed complex when 2',3'- Dihydroxi – 5'- nitro azobenzene - 4- sulfonic acid reacts with ferric ions at λ_{max}=650 nm was $\varepsilon_{\lambda max}$=4312.5±112.5 L.mol^{-1}.cm^{-1} , and the calculated stability constant of this complex was ($\log\beta = 16.648 \pm 0.178$). The stability constant of the formed complex is smaller than the stability constant of the complex FeY^- - Iron (III) ions – EDTA , and therefore 2',3'- Dihydroxi – 5'- nitro azobenzene - 4- sulfonic acid is considered an ideal indicator for determinetion of ferric ions. The optimal pH ranged between 1.9-2.85 where the complex completely formed.

Keywords: Iron (III), 2',3'- Dihydroxi – 5'- nitro azobenzene - 4- sulfonic acid.

(1)Faculty of science, Department of chemistry, Damascus University.

المقدمة:

يصنف الحديد عنصراً معدنياً مهماً لحياة معظم الكائنات الحية من إنسان وحيوانات وكائنات دقيقة، وهو العنصر الأكثر وفرة في الطبيعة، إذ يتركز الحديد في جسم الإنسان في الكريات الحمر في هيموغلوبين الدم، الذي يعدُّ مسؤولاً عن استمرار حياة الكائن الحي عبر تبادل الأكسجين وغاز الكربون في الرئتين ، وهو يوجد في مصادر الغذاء جميعها الذي يحتاج إليها الإنسان والحيوان حتى في الفيتامينات التي تعدُّ عنصراً مهماً من عناصر الغذاء ولو بكميات قليلة.

يجب أن يستمد الجسم عنصر الحديد بالقدر الذي يحتاج إليه، وإنَّ أية زيادة أو أي نقصان منه تؤدي إلى وقوع الجسم في حالة مرضية، إذ إن الزيادة في عنصر الحديد تؤدي إلى تسمم جسم الكائن بسبب تفاعله مع البيروكسيدات وإنتاج الجذور الحرة [1]، التي تعمل على تخريب الحمض النووي الريبي منقوص الأكسجين، وإلى تخريب البروتينات ، والدهون، والمكونات الخلوية الأخرى [2].

تستخدم طرائق تحليلية عدة من أجل تحديد الحديد في العينات الطبيعية والصناعية والدوائية؛ إذ يندرج بينها طرائق التحليل الطيفي بأنواعها المختلفة، التي نذكر منها طريقة التحليل الطيفي الضوئي، وطريقة الفلورة الذرية، وطريقة الامتصاص الذري، والإصدار الذري، وغيرها من الطرائق الطيفية الأخرى، ولابدَّ من الإشارة إلى التنوع في استخدام طرائق التحليل الطيفي أو غيرها من الطرائق غير الطيفية يعود إلى اختلافها في حساسية التحليل [1-3] أو اختلافها في الزمن اللازم للتحليل [4-7]، وقد تختلف في طبيعة المواد التي تلزم لتنفيذها، وهي المواد التي يكون بعضها ضاراً ينعكس على الإنسان والبيئة المحيطة [5-6].

أظهرت الدراسات البحثية تعدد طرائق تحليل الحديد، وأكدت أن طريقة استخلاص الحديد بالمذيبات هي طريقة ذات حساسية عالية [8-11]، إلا أنّها معقدة، وتحتاج إلى وقت طويل لتنفيذها، وأن طريقة الامتصاص الذري بتقانة التذرية الكهروحرارية في فرن غرافيتي [12] هي الطريقة المفضلة لتحديد الحديد، لكنها ذات تكلفة عالية.

تعدُّ الطريقة الطيفية الضوئية من أبسط طرائق تحديد الحديد (III) والحديد (II) في عينات طبيعية له أو صناعية [12]؛ إلا أن هذه الطريقة تحتاج إلى كواشف خاصة كالثيوسيانات، والبيريدين ومشتقاته 1، 10، فينا نترولين، ومشتقاته [13-16] التي يتطلب بعضها تحويل الحديد (III) إلى حديد (II)، أو العكس بهدف الحصول على المعقد المطلوب. تتطلب عمليات التحليل، تحديد العناصر المعيقة للعنصر المدروس، وإيجاد

طرائق منها من مشاركة العنصر المدروس في التفاعل التحليلي المستخدم، من خلال عزلها بالترسيب، أو حجبها داخل المحلول بإضافة عوامل حجب مختلفة .

تميزت طريقة تعيين الحديد (III) باستخدام '2 ، '3- دي هيدروكسي– '5-نترو– آزوبنزن -4- حمض السلفونيك ببساطتها داخل المحاليل المائية دون الحاجة إلى مذيبات عضوية، ودون تأثير الأيونات الأخرى في حصول التفاعل.

هدف البحث:

هَدَفَ البحث إلى دراسة معقد حمض '2 ، '3- دي هيدروكسي – '5 نترو–آزوبنزن 4 – –سلفونيك مع أيونات الحديد الثلاثي في المحاليل المائية، وتعيين ثابت الاستقرار للمعقد المتشكل، والمجال المثالي لقيم pH الموافقة للتشكل التام للمعقد بهدف استخدام حمض '2، '3- دي هيدروكسي – '5 نترو–آزوبنزن– 4 – سلفونيك كمشعر في معايرات التعقيد لتعيين الحديد الثلاثي حجمياً باستخدام الكاشف EDTA في الأوساط المائية.

مواد البحث والأجهزة المستخدمة:

تتميز المواد الأولية المستخدمة في تحضير حمض '2 ، '3- دي هيدروكسي – ' - 5نترو– آزوبنزن -4- سلفونيك كلّها بدرجة عالية من النقاوة، من شركة Aldrich ، Merck، Sigma ،ماء ثنائي التقطير ونترات الحديد المائية $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ بنقاوة 99.5% من شركة Riedel – De Haen AG Seelze– Hannover،هيدروكسيد الصوديوم من شركة Avonchem ، حمض كلور الماء من SCP .

جهاز FTIR نموذج (Jasco-300E) وجهاز قياس درجة الانصهار Electrothermol من إنتاج شركة stauart الانكليزية، وميزان الكتروني حساسيته أربعة أرقام عشرية (Sartoriosbasic)، وجهاز تحليل عنصري CHNS Euro Elemental Analyser من شركة Agilent، وجهاز مطيافية ضوئية Spectrophotometer (Jasco-V650)، وجهاز مطيافية Optizen 3220 UV، جهاز قياس درجة الحموضة ماركة Meter bench (pHMi 180) MARTINI صناعة كورية، واستخدمت أدوات زجاجية متفرقة بايركس في عمليات التحضير والدراسة.

الجزء العملي:

1-حُضِّرَ مركب حمض '2، '3- دي هيدروكسي – '5 - نترو– آزوبنزن -4 - سلفونيك بالطريقة الموصوفة، وتم التأكد من بنيته باستخدام مطيافية الـ IR و التحليل العنصري ونقطة الانصهار، كما في المرجع [17].

2-حُضِّرَ محلول أولي من نترات الحديد المائية $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ تركيزه $1x10^{-3}$ M بإذابة الكمية المحسوبة في حجم يكمل إلى 250 ml بالماء المقطر بوسط حمضي من HCl .

3-حُضِّرَ محلول أولي من الكاشف ($C_{12}H_9N_3O_7S$) حمض '2 ، '3-دي هيدروكسي – '5 – نترو – آزوبنزن -4 - سلفونيك تركيزه $1x10^{-3}$ M بإذابة 0.08475 g في حجم يكمل إلى 250 ml بالماء المقطر.

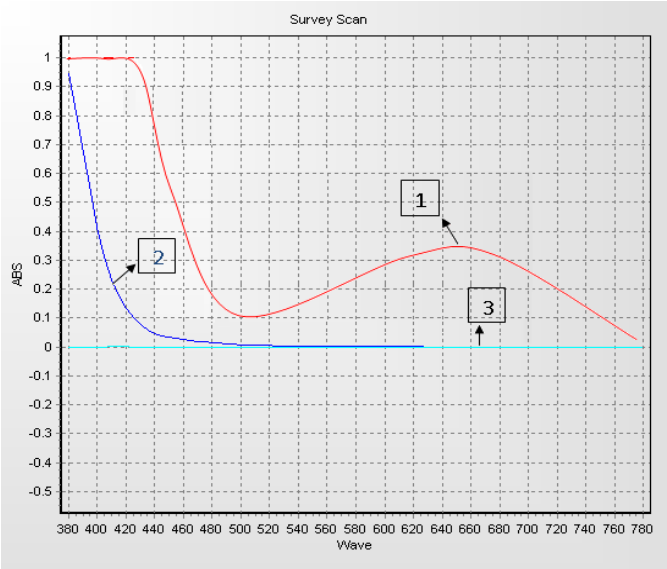
4-حُضِّرَتْ محاليل هيدروكسيد الصوديوم، وحمض كلور الماء بتراكيز أولية 0.1 M واستخدمت كمحلول أولي لتحضير محاليل أكثر تمديداً لضبط قيم الـ pH .

النتائج والمناقشة:

1- دراسة طيفية لمعقد حمض '2 ، '3-دي هيدروكسي – '5 - نترو–آزوبنزن-4 - سلفونيك مع أيونات الحديد الثلاثي طيفياً .

يتشكل معقد لونه أخضر ذواب في الماء عند إضافة محلول مائي لأحد أملاح الحديد الثلاثي إلى محلول حمض '2 ، '3-دي هيدروكسي – '5 - نترو – آزوبنزن-4 - سلفونيك.

أظهر طيف الامتصاص في المجال المرئي لهذا المعقد قمة امتصاص أعظمية عند الطول الموجي λ_{max} = 650 nm ، كما هو مبيّن في الشكل (1).



(الشكل 1) الطيوف الالكترونية لكل من المعقد والكاشف والمحلول الشاهد في المجال المرئي.

المنحنى (1) طيف معقد الحديد الثلاثي مع الكاشف 2.10^{-4}M عند pH = 2.5

المنحنى (2) طيف الكاشف 2.10^{-4}M عند pH = 2.5

المنحنى (3) طيف المحلول الشاهد (الماء ثنائي التقطير) عند pH = 2.5

1–1 –تعيين المجال المثالي لقيم pH الموافقة للتشكل التام للمعقد الناتج $Fe_2(L)_3$:

إذْ L يمثل أنيون الحمض المرتبطة (2',3'- Dihydroxi–5'- nitro azobenzene - 4- sulfonic)

دُرِسَتِ العلاقة بين امتصاصية المحلول وpH المحلول بيانياً: (A = f (pH

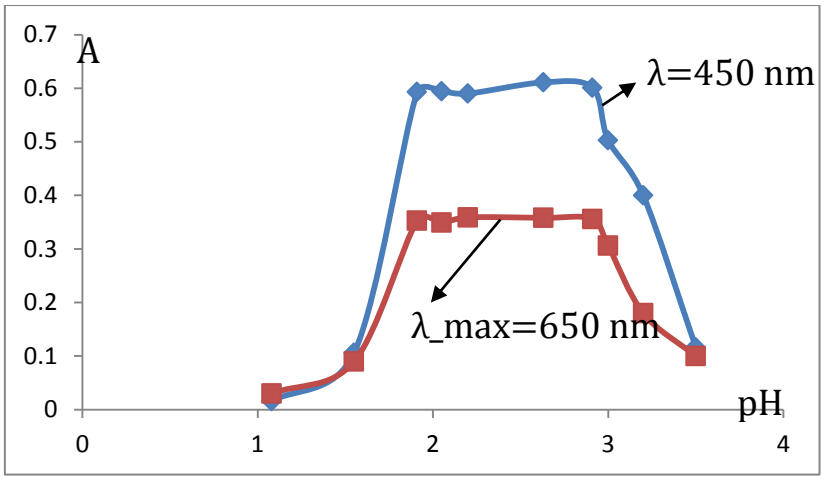
وحُدِّدَ مجال pH المثالي لتشكل المعقد عند الطولين الموجيين الآتين: (λ = 450 , 650) nm.، إذ إن A تمثل امتصاصية المعقد المحضر من إضافة 3 ml من المحلول الكاشف 1.10^{-3}M إلى 2 ml من محلول أيونات الحديد الثلاثي 1.10^{-3}M وبعد أن ضُبِطَتْ قيم pH المحلول باستخدام محاليل قياسية من HCl و NaOH وتم التأكد من قيمة pH لكل محلول بعد تحضيره باستخدام جهاز مقياس الحموضة الـ pH-meter أكمل الحجم إلى 25 ml.

قيست امتصاصية المحاليل المحضرة عند الطول الموجي 450 nm، والملاحظ أن امتصاصية الكاشف بشكله الحر كانت في الشكل (1)، لم تكن بقيمتها الدنيا، ولكن بلغتها عند 650 nm، ويبيّن الشكل (2) علاقة الامتصاصية للمعقد المتشكل بدلالة pH عند الطولين الموجيين: 650 و 450 نانومتراً.

يتضح من الشكل (2) أن المجال المثالي لقيم pH الموافقة للتشكل التام للمعقد يراوح بين القيمتين (1.9 – 2.85) ؛ وهذا يؤكد أن تفاعل التعقيد يحدث في مجال من قيم الـ pH إذْ يكون الكاشف في شكله غير المتأين بعد ، واللون الأخضر للمحلول مشروط بتشكل المعقد.

الجدول (1) قيم امتصاص المعقد المتشكل من إضافة 3 ml من محلول الكاشف 1.10^{-3} M إلى 2 ml من محلول أيونات الحديد الثلاثي تركيزه 1.10^{-3} M عند قيم pH مختلفة وعند الطولين الموجيين الآتين nm (λ = 450 , 650).

pH	A, λ =450nm	A, λ_{max} =650nm
1.08	0.016	0.0301
1.55	0.106	0.09
1.91	0.593	0.353
2.05	0.594	0.349
2.20	0.590	0.359
2.63	0.611	0.358
2.91	0.601	0.356
3.00	0.503	0.306
3.2	0.400	0.180
3.5	0.116	0.100



(الشكل 2) العلاقة بين امتصاصية المعقد المتشكل من إضافة 3 ml من محلول الكاشف 1.10^{-3} M إلى 2 ml من محلول أيونات الحديد الثلاثي 1.10^{-3} M بدلالة الـ pH عند λ=450nm و λ_{max} =650nm .

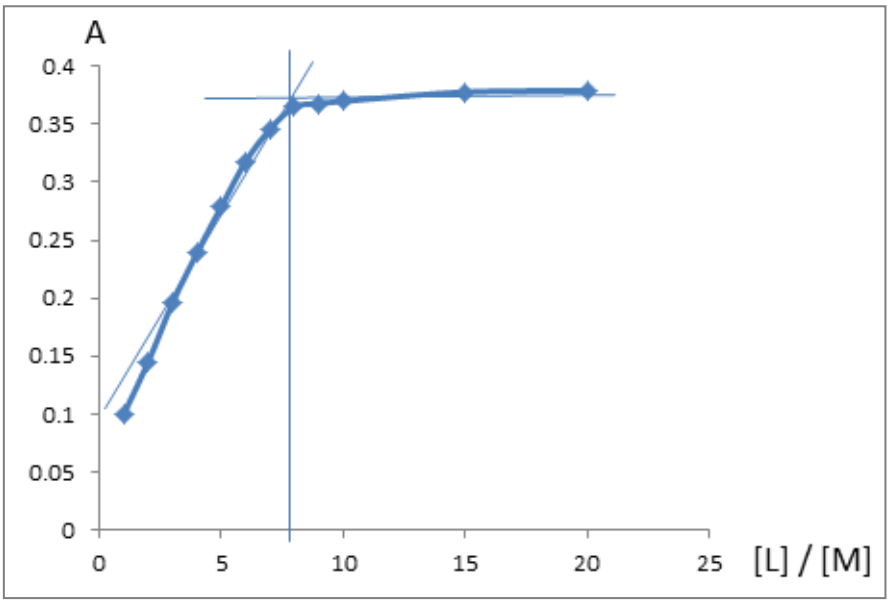
1-2- تعيين استيكومترية معقد حمض '2 ، '3- دي هيدروكسي - '5 - نترو-آزوبنزن-4 - سلفونيك مع أيونات الحديد الثلاثي.

حُددت استيكومترية المعقد المتشكل بالطريقتين الآتيتين، حسب المراجع [19 - 18].

1-طريقة الإشباع، وفيها ثُبِّتَ تركيز أيونات الحديد، وغُيِّرَ تركيز الكاشف إذْ ضبط pH المحلول بمحاليل قياسية من حمض كلور الماء وهيدروكسيد الصوديوم، وتم التأكد من قيمة الـ pH لكل محلول بعد تحضيره باستخدام جهازمقياس الحموضة الـpH-meter، كما هو مبيّن في الجدول (2) والشكل (3).

الجدول(2) يوضّح قيم الامتصاصية الضوئية عند λ_{max} = 650nm للمعقد الناتج من إضافة حجم ثابت (5 ml) من الحديد الثلاثي وحجوم مختلفة من حمض '2 ، '3- دي هيدروكسي - '5 - نترو-آزوبنزن-4 - سلفونيك وإكمال الحجم إلى 25 ml .

V_M (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
V_L (ml)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20
A Λ_{max} =650nm	0.1	0.145	0.196	0.239	0.279	0.318	0.346	0.365	0.368	0.37	0.378	0.379

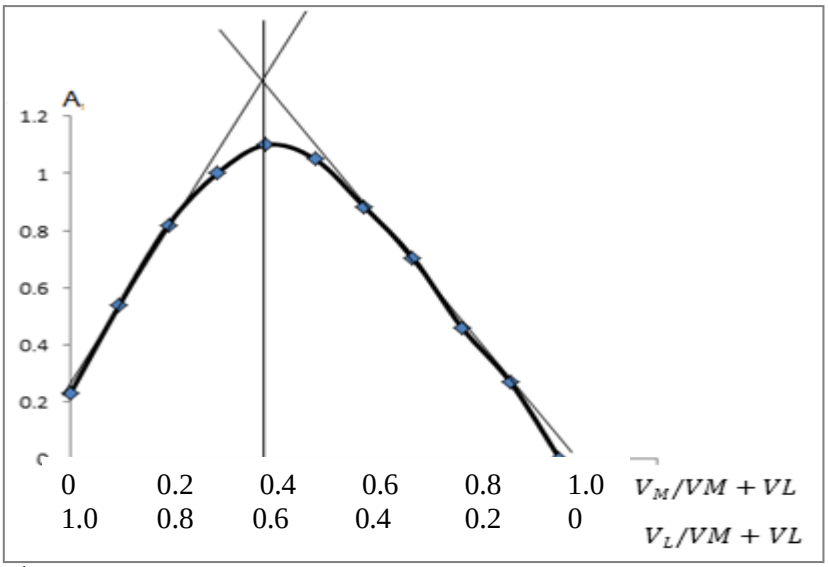


(الشكل 3) تعيين استيكومترية معقد حمض '2 ، '3- دي هيدروكسي – '5 - نترو–آزوبنزن-4 - سلفونيك مع أيونات الحديد الثلاثي بطريقة الإشباع $C_M=2.10^{-4}$ ، عند pH=2.6، λ= 650 nm.

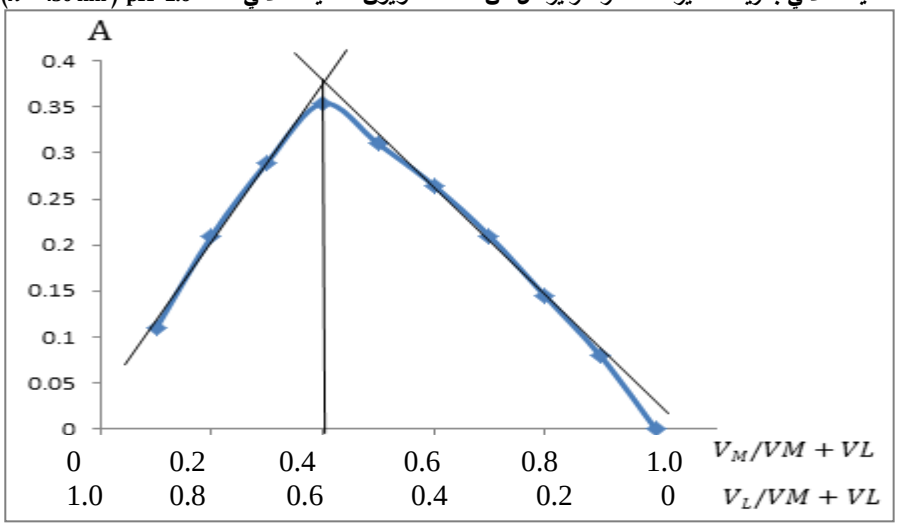
2– طريقة التغير المستمر لتركيز كل من الكاشف وأيون الحديد الثلاثي عند pH =2.6 إذْ ضُبِطَ pH المحلول بمحاليل قياسية من حمض كلور الماء وهيدروكسيد الصوديوم، وتم التأكد من قيمة pH كل محلول بعد تحضيره باستخدام جهاز مقياس الحموضة الـ-pH meter، كما هو مبيّن في الجدول (3) والشكلين (5,4).

الجدول (3) يوضّح قيم الامتصاصية الضوئية عند الأطوال الموجية الآتية , 450 = (λ 650)، للمعقد الناتج بطريقة التغير المستمر لتركيز كل من الكاشف وأيون الحديد الثلاثي.

V_M (ml)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V_L (ml)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
A, λ=450nm	0.23	0.539	0.82	1.00	1.10	1.05	0.884	0.705	0.46	0.267	0
A, λ_{max} =650nm	0	0.110	0.21	0.28	0.354	0.31	0.265	0.21	0.145	0.08	0



(الشكل 4) تعيين استيكومترية معقد حمض'2، '3-دي هيدروكسي– '5-نترو–آزوبنزن-4-سلفونيك مع أيونات الحديد الثلاثي بطريقة التغير المستمر لتركيز كل من الكاشف وأيون الحديد الثلاثي، عند pH=2.6، (λ= 450 nm).



(الشكل 5) تعيين استيكومترية معقد حمض '2 ، '3-دي هيدروكسي – '5 - نترو–آزوبنزن-4 - سلفونيك مع أيونات الحديد الثلاثي بطريقة التغير المستمر لتركيز كل من الكاشف وأيون الحديد الثلاثي، عند pH=2.6، (λ_{max}= 650 nm).

أظهرت الطريقتان السابقتان أن استيكومترية المعقد المتشكل من تفاعل حمض '2 ، '3- دي هيدروكسي – '5 –نترو– آزوبنزن -4- سلفونيك مع أيونات الحديد الثلاثي هي (2 : 3)، وتوافق الصيغة (Fe_2L_3)، حُسب ثابت الامتصاصية الجزيئية بالعلاقة (1) عند (λ_{max} = 650 nm) ومن معطيات الشكلين (5 - 3) وبما يتوافق وأمثال التفاعل الحاصل بين الكاشف وأيون الحديد الثلاثي، وكان متوسط قيمته يساوي إلى ($\varepsilon_{\lambda max}$= 4312.5± 112.5 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$)، [20] .

$$xM + yL <==> MxLy$$

$$\varepsilon = \frac{A.y}{b.C_L} = \frac{A.x}{b.C_M} \quad (1)$$

$$\varepsilon_{complex} = 4.312 \pm 112.5$$

$$\varepsilon_{ligand} = 20$$

إذْ A الامتصاصية الضوئية للمعقد، x,y الأمثال الاستيكومترية للمعقد المتشكل، b سماكة طبقة النفوذ، C_L تركيز الكاشف مول/ لتر، C_M تركيز الأيون المعدني مول/ لتر.

حُسِبَ ثابت الاستقرار لمعقد Fe^{3+} مع حمض '2 ، '3- دي هيدروكسي – '5 – نترو– آزوبنزن-4- سلفونيك بطريقة كومريا، وباستخدام العلاقات الآتية الموصوفة في[23 , 22 , 21].

$$\log \alpha_{Fe} = -5.9$$

$$\log \alpha_{H_2L^-} = -4.45$$

$$\log \beta` = \log \beta \frac{C_{complex}}{(C_M - C_{complex})^{3}.4}$$

$$\log \beta = \log \beta` - (-\log \alpha_{Fe} - \log \alpha_{H_2L^-})$$

إذْ إنَّ α_{Fe} تمثل نسبة تركيز أيون الحديد الثلاثي الحر عند التوازن إلى التركيز الكلي للحديد الثلاثي.

إذْ إنَّ α_{H2L^-} تمثل نسبة تركيز الكاشف الحر عند التوازن إلى التركيز الكلي للكاشف. وان β' تمثل ثابت الاستقرار الشرطي، β تمثل ثابت الاستقرار .

بعد إجراء العمليات الحسابية والمعالجة الإحصائية للمعطيات وُضِعَتِ النتائج في الجدول (2)

الجدول(2) نتائج حساب ثابت الاستقرارالشرطي لمعقد Fe مع حمض '2 ، '3- دي هيدروكسي – '5 – نترو– آزوبنزن-4- سلفونيك بطريقة كومريا عند PH = 2.6 و (650 λ_{max} = nm)،

$\varepsilon_{complex} = 4312.5 \pm 112.5$ ، $\log \alpha_{Fe} = -5.9$، $\varepsilon_{ligand} = 50$ ، $log\alpha_{H2l^-} = -4.45$

علماً(n = 3 , t = 2.92 ,ومستوى الثقة90%)

$C_{ligand}.10^{+5}$	$C_M.10^4$	A	$C_{complex}.10^4$	$(C_M - C_{com})^3.4.10^{12}$	$log\beta'$
3	2	0.167	0.357	0.241	6.312
6	4	0.350	8.347	0.812	6.395
12	8	0.505	17.16	1.160	6.186

وكان متوسط قيمة ثابت الاستقرار الشرطي $\log\beta'$ للمعقد تساوي إلى : 0.178 ± 6.298 وقيمة ثابت الاستقرار $\log\beta$:

$$log\beta = 6.298 - (-5.9 - 4.45) = 16.648$$

$$log\beta = 16.648 \pm 0.178$$

4- الاستنتاجات:

1- دُرِسَتْ خواص المعقد المتشكل بين أيونات الحديد الثلاثي والكاشف المحضر عند طولي الموجة nm (450,650)؛ لأن امتصاص الكاشف الحر عند الطول الموجي 450nm أقل مايمكن، وامتصاص المعقد أكبر مايمكن، وعند الطول الموجي n 650 ؛ لأنها طول موجة الامتصاص الأعظمي للمعقد المتشكل، ولكن عند هذا الطول الموجي تكون قيم ε صغيرة.

2- حُدِّدَ مجال الـ pH المثالي لتشكل المعقد، ونسبة التشكل، ومعامل الامتصاص الجزيئي، وثابت الاستقرار، ولم يُدْرَس التحديد الكمي لأيونات الحديد الثلاثي بهذه الطريقة باستخدام المركب المحضر لأن ثابت الامتصاص الجزيئي للمعقد المتشكل يساوي إلى ($\varepsilon_{\lambda max}$= 4312.5± 112.5 $mol^{-1}.L.cm^{-1}$)، ومثل هذه القيم الصغيرة لثابت الامتصاص الجزيئي لا تسمح بالتحديد الكمي.

3- لمَّا كان معقد هذا المركب مع أيونات الحديد الثلاثي مُلوّناً وذا لون مغاير للون الكاشف بشكله الحر وثابت الاستقرار المحسوب للمعقد المتشكل حديد ثلاثي– حمض '2 ، '3- دي هيدروكسي – '5 -نترو–آزوبنزن-4 - سلفونيك أقل من ثابت تشكل (Fe - EDTA)؛ لذلك اِقْتُرِحَ استخدام هذا المركب كمشعر في تعيين أيونات الحديد الثلاثي بطريقة المعايرة بالـ EDTA، وتُرك هذا التطبيق إلى دراسات لاحقة.

References

[1]. Kiran, T. N. and Revanasiddappa, H. D. (2003). Rapid and Sensitive Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Iron (III) Using Leuco Xylene Cyanol FF. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 376, 1126 – 1130.

[2]. Chacaroli,C.J.,Rade,J.F., Guimaraes, O. M., Balbo, V. R., Venezuela, C. S. and Teruel, F. S. (2000). Spectrophotometric Study of Iron Oxidation in the Iron(II) /Azide/ Tetrahydrofuran System and Some Analytical Applications. Anal Chem. Acta.411, 217-222.

[3]. Constantaine, D., Stalikas, A., Alexandros, C., Pappas, A., Miltlaades, I. Karyannis, A. Panayotis, G and Veltsistas, A. (2003). Simple and Selective Spectrophotometric Method for the Determination of Iron (III) and Total Iron Content, Based on the Reaction of Fe(III) with 1,2 - Dihydroxy-3,4-Diketocyclo-Butene (Squaric Acid).microchim.Acta.142,43.

[4]. Ohno, S., Teshima, N., Zhang, H., and SAKA T. (2003). Utilization of Activating and Masking Effects by Ligands for Highly Selective Catalytic Spectrophotometric Determination of Copper and Iron in Natural Waters. Talanta. 60, 1177-1185

[5]. Patel, K. S. and Shukl,A. A. (2001). A New Spectrophotometric Method for Determination of Total an Ferric Iron in Rain Water at the ppb Level.Analytical and Bioanalytical Chemistry. 369, 530 – 534.

[6]. Pehkonen, S., Erel, Y., and Hoffmann, M. R. (1992). Simultaneous Spectrophotometric Measurement of Fe (II) and Fe (III) in Cloud and Fogwater. Environ. Sci. Technol. 26, 1731-1736.

[7]. Zeng, Z and Jewsbury, Y. R. (2000). Spectroscopy – Fluorimetricetermination of Iron Using 5-(4-methoxyphenylazo)-8-(4-toluenesulfonamido) Quinoline. analyst. 125,1661.

[8].Nagabhushana, B. M., Chandrappa, G. T., Nagappa, B., and Najaraj, N. H. (2002). Diformylhydrazine as Analytical Reagent for Spectrophotometric Determination of Iron (II) and Iron (III). Analytical and Bioanalytical Chemistry. 373,299-303.

[9].Mohabey, H., Sharma, P. K., and Mishra, R. K., 1980 "Spectrophotometric Determination of Iron (III) with N-Hydroxy-N-Phenyl-N-(2-Methyl) Phenylbenzamidine Hydrochloride in Presence of Thiocyanate and Azide," Proc.-Indian Acad. Sci., Chem. Sci., Vol. 89(2), pp. 95–99.

[10].Lih-Fen, C., Masatada, S., Puri, B. K., and Saswati, P. B., 1983 "Spectrophotometric Determination of Iron (II) after Separation by Collection of Its Ternary Complex of 1, 10-Phenanthroline and Tetraphenylborate," Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 56, pp. 2000–2003.

[11]. Miura, J., 1989 "Masking Agents in the Spectrophotometric Determination of Metal Ions with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-Diethylaminophenol and Non-Ionic Surfactant," Analyst, Vol. 114, pp. 1323–1329.

[12].Krishnamurti, G. S. R. and Huang, P. M., 1990 "Spectrophotometric Determination of Fe(II) with 2,4,6-Tri(2'-Pyridyl)-1,3,5-Triazine in the Presence of Large Quantities of Fe(III) and Complexing Ions,"Talanta, Vol. 37, No. 7, pp. 745–748.

[13]. D. J. Garole and V. J. Garole . (2012) Development of an extractive spectrotometric method for the determination of Fe (III) using 4-methyl 2,3-pentanedione dioxime. Der PharmaChemica. 4(1):282-287.

[14].Ratnamala P. Sonawane, R.S. Lokhande, Utkarsha M. Chavan. (2013). 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. 9(1) 7-12.

[15].Lutfullah, Saurabh Sharma, NafisurRahman, Syed Najmul Hejaz Azmi, HananJuma Said Al Hidaifi and Masha' El Mansoor Abdulrahman AlQasmi. (2010). Spectrophotometric determination of Fe(III) via complexation with piroxicam in synthetic mixture and soil samples. Journal of Scientific & Industrial Research. Vol. 69, pp.135-141.

[16].Suling, F., Zhijun, G., Jing, F., Xingguo, C., and Junying, S. (2005). Kinetic Spectrophotometric determination of total iron in Natural water by Flow Injection Analysis using on line Preconcentration .Microchimicaacta. 149,61-65.

[17].Alazrak,A., (2015). Synthesis and characterization of 2',3'- Dihydroxi – 5'-nitro azobenzene - 4- sulfonic acid and studying its analytical properties,Damascus University Journal for the Basic Sciences.

[18]. Douglas, A., Skoog , D. M., west, Holle, F. J., Stanley, R. C., 2004, Fundamentals of analytical chemistry, Eighth Edition , Stanford Universitry, San Jose stste Universitry, Universitry of Kentucky, Michigan state Universitry.

[19].Harvey, D., (2000). Modern Analytical chemistry, Depauw university.

[20]. Harris, D. C., 2006, Quntitative Chemical Analysis, Eighth Edition, Michelson laboratory, China lake, California.

[21].Inczedy, J., (1976). Analytical Applications of complex equilibria.New York:wiley.

[22].Calabres, V. T., and Khan, A, C. J. 2000, phys.chem., 104 , 1287.