# كاشف تحليلي جديد لتعيين الحديد الثلاثي طيفياً

**جمال يونس حمدو**

قسم الكيمياء ـ كلية العلوم ـ جامعة دمشق ـ سورية

تاريـخ الإيداع 2005/05/30

قبل للنشـر في 2006/02/20

## الملخص

يعرض هذا البحث تحضير كاشف لتعيين الحديد بالقياس الطيفي واقتراح طريقـة طيفيـة بـسيطة وسريعة لتعيين الحديد في عينـات مختلفـة. عينـت هويـة المركـب المحـضر 2-(1- أسـيتيل-2-أوكسوبروبيل) أكريلو نيتريل AOA بالتحليل العنصري وطيف الأشعة تحت الحمراء. درسـت الـشروط المثلى لتفاعل الحديد (III) مع AOA حيث يتشكل معقد ملون وهو الأساس الذي اعتمد في اسـتخدامه كاشفاً تحليلياً لتعيين(Fe(III بالقياس الطيفي. وجد أن امتصاصية المعقد يخضع لقانون بيير – لامبـرت في مجال واسع من تركيز أيون الحديد. طبقت الطريقة المقترحة على تعيين الحديد في بعـض الـسبائك النحاسية والأقراص الصيدلانية. ووجد أن الانحراف المعياري النسبي لا يتجاوز 3 % .

**الكلمات المفتاحية:** الحديد الثلاثي، 2 -(1- أسيتيل-2-أوكسوبروبيل) أكريلو نيتريل، كاشف تحليلي، التحليل الطيفي.

# A new spectrophotometric analytical reagent for determination of Fe(III)

**Jamal Younes Hamdo**

**Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.**

**Received 30/05/2005**
**Accepted 20/02/2006**

## ABSTRACT

**This paper outline a new, simple, selective and sensitive spectrophotometric procedure for the quantitative determination of iron. The bidentate ligand of 2-(1-Acetyl-2-oxopropyl)acrylonitrile has been synthesized ,and determined by elemental analysis and infrared spectroscopy. The compound reacts with Fe(III) to form a colored complex with an absorption maxima at 400nm and 490nm. The effect of pH, amount of reagent, time, temperature and the interference of many ions on the Fe (III) determination was also estimated. Beer's law is obeyed for iron concentration in the range (0.23- 4.48µg/ ml) for spectrophotometric method and (0.56-8.4) for extraction spectrophotometric method. The molar absorptivity was in the rang $2.70x10^4$-$3.46 x 10^4$ $L.mol^{-1}cm^{-1}$. Sandall's sensitivity was found to be $1.61 x 10^{-3} – 2.07 x 10^{-3}$ µg . $cm^{-2}$.**

**The RSDs for both spectrophotometric and extraction spectrophotometric methods were below 3%. The analytical error SD/√n was within 0.021. The technique has been applied to the determination of iron in alloys and in pharmaceutical preparations.**

**Key words**: Iron (III), 2-(1-Acetyl-2-oxopropyl) acrylonitrile, Analytical reagent, Spectrophotometery.

## المقـدمـة

يعد الحديد من أكثر العناصر انتشاراً في الطبيعة وله أهمية كبيرة في الصناعة، فهـو يدخل في تركيب الكثير من المستحضرات الصناعية والسبائك والفولاذ ذات الاستخدامات المهمة في نواحي الحياة المختلفة، لذلك يعد البحث عن (أو) تطوير طرائق تحليلية لمعايرة الحديد وتعيينه في المواد التي يدخل في تركيبها من المواضيع المهمة. فمن أجـل رقابـة وضبط الجودة للمنتجات التي يدخل فيها الحديد يتطلب الأمر وجود طرائق تحليلية تتميـز بالحساسية العالية والانتقائية والسرعة والبساطة ورخص ثمن المـواد والأجهـزة التـي تستخدم فيها.

هناك العديد من الطرائق التحليلية المستخدمة في تعيين الحديد ومعايرته في العينـات الطبيعية والصناعية ولعل أهمها: الطرائق الطيفية وطريقة الفلورة ومطيافية الامتـصاص الذري وطرائق أخرى، لكن بعض هذه الطرائق يتمتـع بحـساسية منخفـضة [1-3] أو يتطلب وقتاً طويلاً لإنجاز عملية التحليل [4-7] أو تستخدم مواد ضارة بالإنسان والبيئـة [5-6]. تُعد طريقة مطياف الامتصاص الذري اللهبـي وباسـتخدام الفـرن الغرافيتـي Flame and Graphite-Furnace atomic Absorption من أفـضل الطرائـق لتعيـين الحديد[8]، لكن يؤخذ عليها الكلفة العالية لتقنيتها [1].

تستخدم طريقة الاستخلاص أحياناً في تعيين الحديد، إذ تتمتع هذه الطريقة بحـساسية عالية، لكنها طريقة معقدة بعض الشيء وتحتاج وقتاً طويلاً لإنجازها [9-11].

تُعد الطريقة الطيفية من الطرائق الآلية المهمة والبسيطة التي يمكن أن تستخدم لتعيين آثار من الحديد في العينات المختلفة وتستخدم هذه الطريقة العديد من الكواشف التحليليـة المهمة لتعيين الحديد (III) والحديد (II) في مصادره الطبيعية والـصناعية [12]، ولعـل أشهرها على الإطلاق الثيوسيانات وثنائي وثلاثي بيريدين ومشتقاته و1، 10، فينانترولين ومشتقاته [13-15]. إن هذه الكواشف حساسة للحديد وتستخدم في تعيـين الحديـد فـي العينات المختلفة، لكن معظمها يتطلب تحويل الحديد الثلاثي إلى ثنائي باسـتخدام بعـض المختزلات مثل هيدروكسيل أمين هيدروكلورايد، والعمل في جو من غاز خامل خـشية تأكسد الحديد الثنائي، إضافة إلى أن هذه المركبات تشكل معقدات ملونة غير ثابتة: فمثلا يشكل الحديد الثلاثي معقداً أحمر مع الثيوسينات لكن هذا المعقد غير ثابت مـدة زمنيـة طويلة بسبب تغير تركيب المعقد مع الزمن مما يؤدي إلى تغير الشدة اللونية ومـن ثـم الامتصاصية الطيفية، [16] إضافة إلى ذلك معظم الكواشف المستخدمة في تعيين الحديـد تعتمد الاستخلاص بالمذيب مما يطول من فترة التحديد ويعقده [17] كذلك اعتماد الـشدة اللونية أو تشكيل المعقد بشكل شديد على حموضة الوسط مما يتطلب جهداً إضـافياً فـي مراقبة الحموضة وضبطها، فمثلا يستخدم دي فورميل هيدرازين لتعيين الحديـد الثنـائي

والثلاثي لكن يؤخذ عليه أن التعيين يتم عند pH>7 حيـث يزيـد مـن احتمـال تـشكل هيدركسيد الحديد [17]. والشيء الأهم انخفاض انتقائية هذه الكواشف وحـساسيتها نحـو الأيون المدروس بوجود أيونات تداخل.

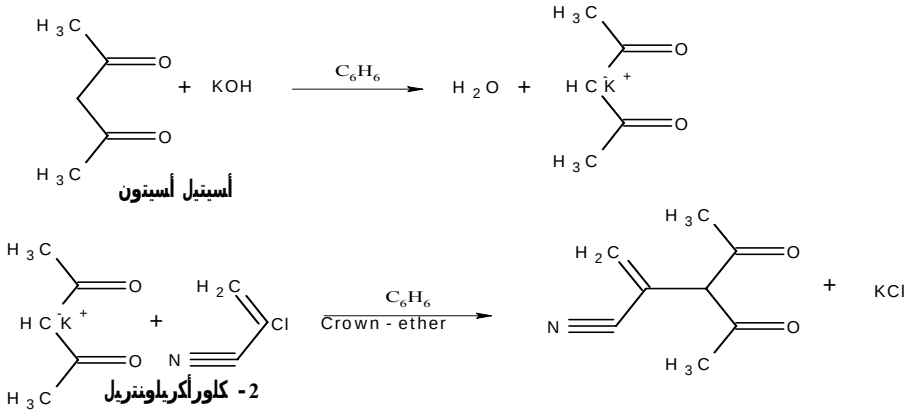
يترافق الحديد غالباً مع عناصر أخرى تشكل في معظم الأحيان معقدات ملونـة مـع المرتبطات نفسها التي يشكل الحديد معها معقدات وهذا يؤثر سلباً في تعيين الحديد في هذه العينات، ويتطلب التعيين الناجح الفصل المسبق لهذه الأيونات أو استخدام عوامل حجب أو اعتماد التركيز المسبق لأيون الحديد باستخدام تقانات إضافية [18] التي قـد تزيـد مـن زمن التحليل مما يعقد عملية التعيين ويخفض من حساسية الطريقة.

يهدف هذا البحث إلى اقتراح طريقة تحليلية طيفية بسيطة وسـريعة ورخيـصة وذات حساسية عالية لتعيين ايون الحديد في العينات المختلفة وذلك باستخدام مركـب عـضوي جديد تم تحضيره على أساس الأسيتيل أسيتون والأكريلونتريل .

## القسم التجريبي

### تحضير الكاشف 2-(1-أسيتيل-2-أوكسوبروبيل) أكريلو نيتريلAOA:

تم تحضير هذا الكاشف من تفاعل الأسيتيل أسيتون مع 2-كلـور الأكريلـو نتريـل بنسبة مولية 1:1 وبوجود كمية كافية من KOH و18- كـراون 6-إيتـر عنـد درجـة الحرارة25 $^0$م وخلال فترة 3 ساعات. وقد رشح المزيج ونقي بـالتقطير تحـت الفـراغ مرات عدة حتى الحصول على سائل شفاف عديم اللون لا يذوب بالماء ولكنه يذوب فـي مزيج الماء مع الأسيتون بنسبة 1:1.




**الكاشف2-(1- أسيتيل-2-أوكسوبروبيل)أكريلونتريل نيتريلAOA**

تبلغ الكتلة الجزيئية لهذا المركب 151 غ/مول وكثافته 0.98غ/ مل ودرجـة غليانـه 98.5$^0$C عند الضغط الجوي النظامي.

استخدمت علاقة هاندرسون – هاسيل بالخ [19] لتحديد الخـواص الحمـضية لهـذا المركب: $pK_a = 9.43 \pm 0.03$ .

حضر محلول Fe(III) ذو التركيز $1x\ 10^{-1}M$ بإذابة كمية محسوبة بدقـة مـن $FeCl_3$ في1 ليتر من الماء المقطر المحمض بحمض هيدروكلوريك HCl. قيس محلول Fe (III) باستخدام الطرائق التحليلية المعروفة [19- 20] .

حضر محلول 2% من الكاشف في مزيج الماء والأسيتون 1:1. حـضرت المحاليـل الواقية ذات الرقم الهيدروجيني pH 3–11 باستخدام حجوم محسوبة بدقـة مـن الأمونيـا وحمض الخل، أما المحاليل ذات الرقم الهيدروجيني pH1,2 فاسـتخدم محلـول حمـض هيدروكلوريك HCl. حضر محلول هيدروكسيد الـصوديوم NaOH ذو التركيـز 0.1M بإذابة كمية محسوبة من NaOH الخالي من كربونات الصوديوم في حجم محسوب مـن الماء المقطر للحصول على التركيز المطلوب.

**الأجهزة المستخدمة:**

تم قياس الامتصاصية الطيفية للمحاليل باستخدام مقياس طيفي من نوع Spectro123- Labomed/USA وباستخدام خليتين من الكوارتز بسمك1 سم و0.5 سم. قيست قـيم pH المحاليل باستخدام جهازpH ـ متر أوريون مع مسرى زجاجي مختلط.

## النتـائـج ومناقشـتها

**1 ـ تحديد هوية المركب 2-(1- أسيتيل-2-أوكسوبروبيل)أكريلو نيتريلAOA:**

حددت هوية المركب المحضر باعتماد طريقة التحليل العنصري باسـتخدام الجهـاز من نوع 2400 CNH elemental Analysis,Perkin-elmer والجدول (1) يبين نتائج هذا التحليل. من هذا الجدول نجد أن هناك توافقاً مقبولاً بين نسب العناصر الداخلة في تركيب هذا المركب والمحسوبة نظرياً وبين نسب العناصر المحسوبة من التجربة.

**الجدول (1) نتائج التحليل العنصري للمركب المحضر%**

| العنصر | المحسوب نظرياً % | المحسوب من التجربة % |
|---|---|---|
| H | 5.96 | 5.96 ±0.009 |
| C | 63.57 | 63.39± 0.423 |
| N | 9.27 | 9.25 ±0.034 |
| O | 21.20 | 21.39 ±0.013 |

كما حددت هوية المركب بمطيافية الأشعة تحت الحمراء [21-22] ( الجدول 2 ):

**الجدول (2) قيم الأعداد الموجية لاهتزاز الشد ( ν) واهتزاز التشوه (δ) لمختلف المجموعـات الوظيفية والروابط في المركب AOA.**

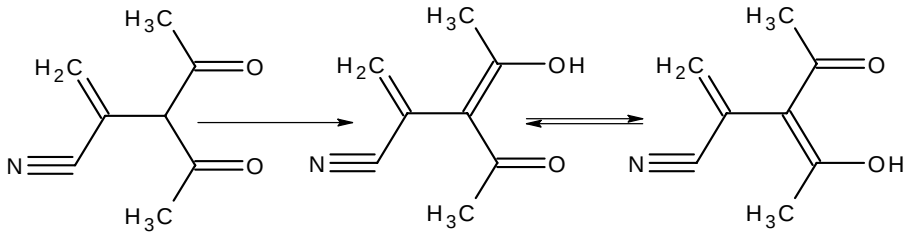
| الاهتزاز | υC-H | υ-C≡N | υ-C=O | δ-$CH_2^-$ | δ-$CH_3^-$ | υ-$CH_2^-$ | υ-$CH_3^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| العدد الموجي سم$^{-1}$ | 1170 | 1630 | 1710, 1730 | 1430 | 1360 | 2850 | 2925 |

لقد اقتصر الاهتمام على الجزء من الطيف الذي يبدي عصابة الامتـصاص الموافقـة لاهتزاز الشد واهتزاز التشوه لمختلف الزمر الوظيفية والروابط في المركب AOA حيث لوحظ:

- عصابة امتصاص بين 2800- 3000 سم$^{-1}$ وتعود لاهتزاز الشد للمجموعـة $-CH_3$ وللمجموعة $-CH_2$ في المركب.
- عصابة امتصاص عند 1360 سم$^{-1}$ وتعود لاهتزاز التشوه للمجموعة $-CH_3$ .
- عصابة امتصاص عند 1430 سم$^{-1}$ وتعود لاهتزاز التشوه للمجموعة $-CH_2$ .
- عصابتا امتصاص عند 1710 سم$^{-1}$ وعند 1730 سم$^{-1}$ وتعـودان لاهتـزاز الـشد للمجموعة الكربونيلية $-C=O$ .
- عصابة امتصاص عند 1630 سم$^{-1}$ وتعود لاهتزاز الشد للمجموعة -C≡N .
- عصابة امتصاص عند1170 سم$^{-1}$ وتعود لاهتزاز الشد للمجموعة $-C-H$ .

مما سبق نجد أن ضم نتائج التحليل العنصري، للمركب المحضر والتـي تبـين توافقـاً بين ما هو محسوب بصورة نظرية وبين التجربة لنسب عناصر هذا المركب إلى نتـائج الدراسة الطيفية بالأشعة تحت الحمراء يؤكد أن المركب المحضر بالطريقـة المـشروحة أعلاه هو المركب المطلوب .

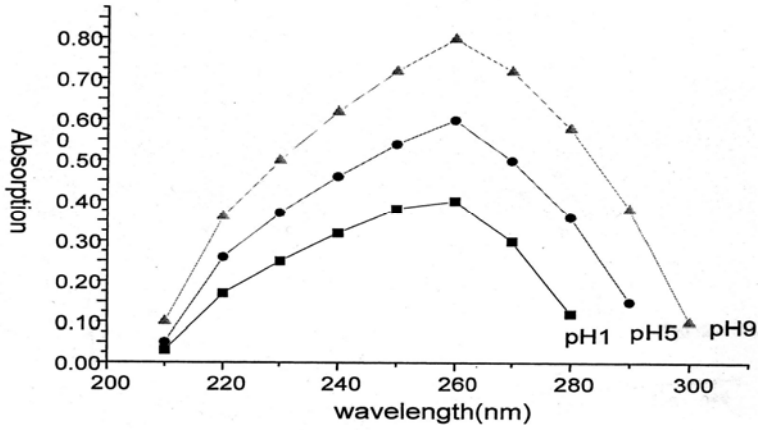
إن الخواص التصاوغية للمركب AOA في محاليله المائية هي الأساس في استخدام هذا المركب ككاشف طيفي لأيون الحديد، إذ يستطيع أن يشكل معقداً مع بعـض العناصـر الانتقالية في الشكل الإينولي، وهو يعد من المرتبطات القوية لوجـود ذرتـي الأكـسجين والنتروجين عاليتي الكهرسلبية في تركيبه، والمانحتين للإلكترونات مما يعطيـه إمكانيـة ارتباط كبيرة مع العناصر الانتقالية ولاسيما الحديد حيث يؤدي هذا المركب دور أسـاس لويس أما أيون الحديد فيؤدي دور حمض لويس.



تصاوغ المركب 2-(1- أسيتيل-2-أوكسوبروبيل)أكرياو نيتريل )

**2 ـ تعيين طيف امتصاص المركب AOA :**

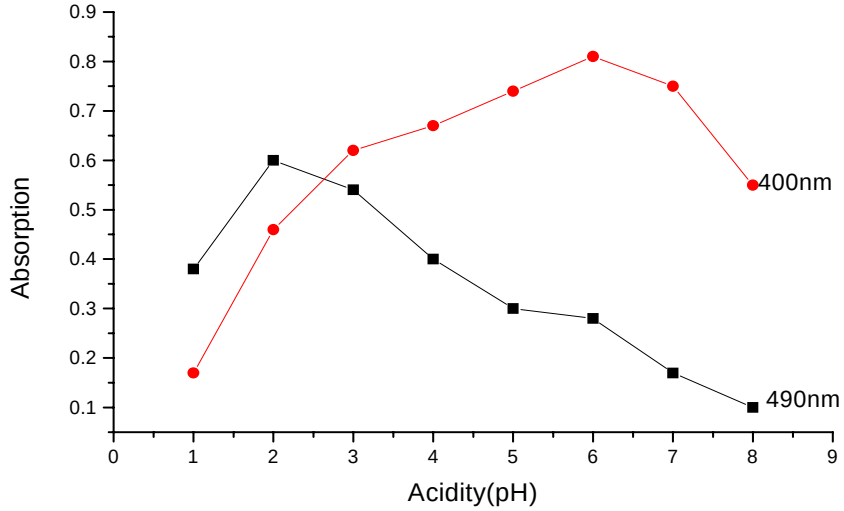
لدراسة طيف امتصاص المركبAOA وضع 2 مل من محلـول 2% AOA فـي دورق حجمي سعة 25 مل وأكمل الحجم بالمحلول الواقي المطلوب (pH1-11) وقيـست امتصاصية المحلول بالنسبة للماء المقطر عند أطوال موجية مختلفة، وجد أن الامتصاصية أعظمية عند $\lambda_{max}$= 260nm في قيم pH جميعاً (الشكل 1) مما يدل على وجود مجموعـة كروموفورية واحدة لا تتأثر بحموضة الوسط.




**الشكل (1) طيف المركب AOA في ثلاثة أوساط مختلفة الـ pH**

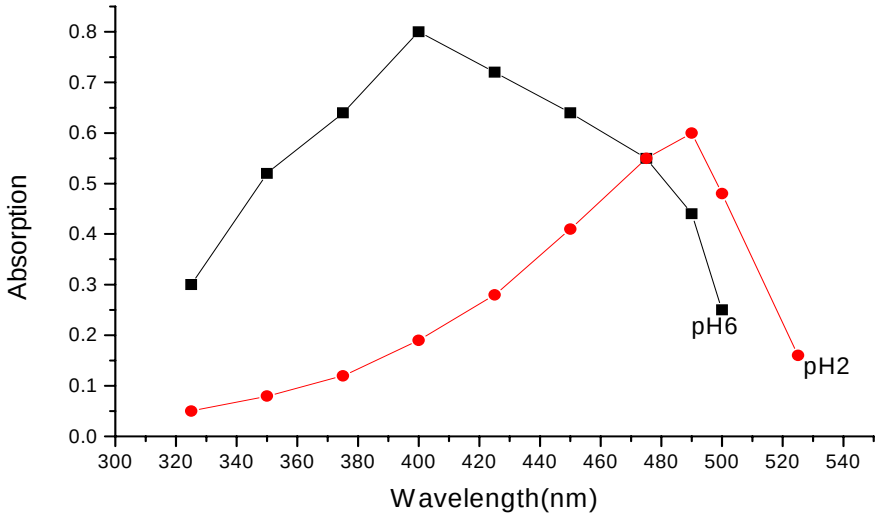
**3 ـ دراسة طيف امتصاص معقد Fe(III) مع الكاشف AOA:**

تمت دراسة طيف امتصاص المعقد: أيون الحديد (III) ـ ـ الكاشـف AOA كتـابع للـ pH (الشكل 2) وذلك بإضافة 1مل من أيون الحديد ذي التركيز M $6.5x\ 10^{-4}$ إلى 2 مل من محلول AOA ذي التركيز 2% ثم التمديد حتى 25ml بالمحلول الواقي المطلوب pH1-11 وقيست الامتصاصية الضوئية عند طول موجي ثابـت، وجـد أن ثمـة قمـة امتصاص عظمى عند pH= 2 وعند pH=6 .




**الشكل (2) طيف معقد الحديد ـ AOA كتابع لـ Ph الوسط عند طولي الموجة 400 nm, 490nm**

كذلك عين طيف المعقد عند القيمتين السابقتين للـ pH (الشكل 3)، ويلاحـظ وجـود قمتين عند $\lambda_{max,complex}$= 490nm عند pH=2 و$\lambda_{max,complex}$= 400 mm والثانية عند pH=6.



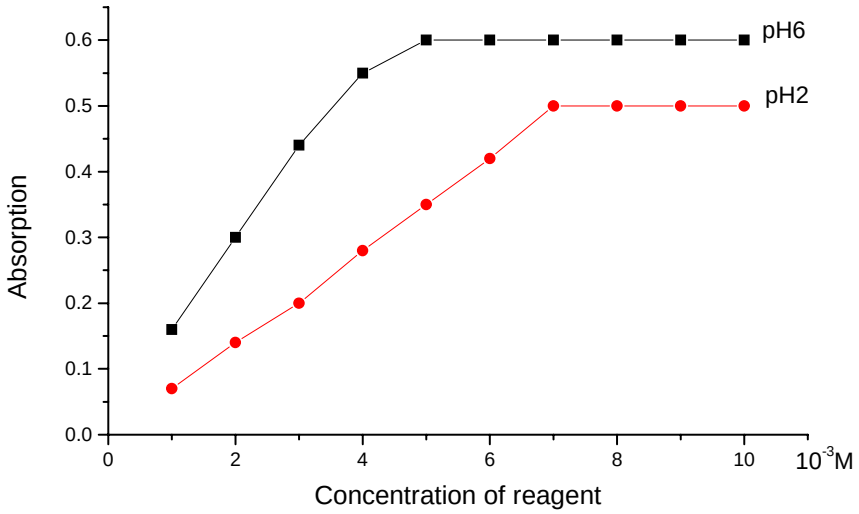

**الشكل (3) طيف معقد الحديد ـ AOA عند قيمتي pH 2 و6**

نلاحظ من النتائج السابقة أن الامتصاصية الطيفية للمعقد تحدث عند طولين موجيين يختلفان عن الطول الموجي الذي يمتص فيه المركب ذاته. وإن الامتصاصية الضوئية عند الطولين الموجيين السابقين تعود إلى تشكّل المعقد. نظراً لأن امتصاصيتي المعقد والمركب تحدثان عند أطوال موجية مختلفة، لذلك يمكن وصف حساسية تفاعل أيون الحديد مع الكاشف AOA بحساب معامل الامتصاص المولي ومعامل ساندل للمعقد [23] حيث وجد أن قيمة ثابت الامتصاص المولي لهذا المعقد عند pH=6 تساوي $3.46 \times 10^4 L.mol^{-1}.cm^{-1}$ وتساوي القيمة $2.70x10^4 L.mol^{-1}.cm^{-1}$ عند pH=2 أما معامل ساندل فيأخذ القيمتين $1.61x10^{-3}$ µg $cm^{-2}$ و$2.071x10^{-3}$ µg $.cm^{-2}$. عند قيمتي pH السابقتين على التوالي.

نلاحظ أن الامتصاصية المولية عند pH=2 وpH=6 متقاربتان وأن الامتصاصية المولية عند pH=6 أكبر منها عند pH=2 من جهة أخرى، يعني أن تركيز أو تركيب المعقد المتشكل بين الحديد والمركب المقترح يزداد بزيادةpH الوسط الذي يمكن أن يكون نتيجة للزيادة الطفيفة في تحول المركب من الشكل الكيتوني إلى الشكل الإينولي مما يعطي المركب إمكانية أكبر للارتباط بأيون الحديد ومن ثم شدة لونية أكبر.

### 4 ـ تأثير تركيز الكاشف:

تمت دراسة تأثير تركيز الكاشف AOA في الامتصاصية عند طولي الموجة 400nm و490nm وعند القيمتين الموافقتين للرقم الهيدروجيني pH=2 وpH= 6 وعند تركيز ثابت لأيون الحديد $5 \times 10^{-4}M$ (الشكل 4). وقد أظهرت النتائج أنه يمكن الحصول على قيمة ثابتة للامتصاصية (ارتباط أيونات الحديد بصورة تامة مع الكاشف AOA) إذا كان تركيز الكاشف يساوي على الأقل خمسة عشر ضعفاً من تركيز أيون الحديد عند pH = 2 وزهاء عشرة أضعاف عند pH=6. إن الزيادة في كمية الكاشف ضرورية لسببين: السبب الأول هو إزاحة اتزان تفاعل تشكيل المعقد باتجاه نواتج التفاعل وأن هذه الزيادة تكبح تفكك المعقد المتشكل أي الحصول على تركيب غير متغير للمعقد للحصول على امتصاصية ثابتة، أما السبب الثاني فيكمن في احتمال أن قسماً من هذا المركب يستهلك في أكسدة الحديد الثنائي إلى الثلاثي إذا كانت هناك أية أيونات حديد ثنائية. أما الاختلاف في كمية الكاشف المضافة (الزائدة) بين الوسطين المعتدل والحامضي فيعود برأينا إلى أن تحول الشكل الإينولي للمركب يزداد بزيادة pH الوسط وبهذه الزيادة تزداد النسبة المئوية من المركب والقادرة على الارتباط مع أيون الحديد .




**الشكل (4) امتصاص معقد الحديد ـ AOA بدلالة تركيز AOA في pH = 2 و6.**

### 5 ـ دراسة ثباتية المعقد:

درس أيضا ثبات المعقد الملون مع الزمن ودرجة الحرارة مـن خـلال تتبـع قـيم الامتصاصية كتابع للزمن ودرجة الحرارة عند قيمتين ثابتتين لطول الموجة وpH الوسط، وجد أن المعقد ثابت حتى قرابة 19 سـاعة ودرجـة حـرارة $70^0C$ بعـدها تتنـاقص الامتصاصية مع مرور الزمن أو رفع درجة الحرارة فوق $70^0C$ نتيجة لتخـرب المعقـد والذي يعتقد بسبب الإماهة التدريجي لأيون الحديد ضمن المعقد، إذ يمكن أن تزداد هـذه العملية بزيادة درجة الحرارة أو التماس المباشر والطويل للمعقد مع الماء .

### 6 ـ دراسة إمكانية استخدام المركب AOA ككاشف استخلاص طيفي

تعتمد طريقة الاستخلاص الطيفية على استخلاص الأيون أو المادة المـراد معايرتهـا على شكل معقد ملون يمكن تشكيله انتقائياً في طور أول (الطور المائي) بواسطة طـور آخر (مذيب عضوي) لا يمتزج مع الطور الأول ثم قياس الامتصاصية الطيفية لهذا المعقد في المذيب العضوي عند شروط معينة، ثم يحسب تركيز هذا الأيـون أو المـادة المـراد تحديدها بالطريقة التحليلية المناسبة.

تستخدم هذه الطريقة عند تحليل وتعيين العينات معقدة التركيب، إذ يطلب تعيين مادة أو أيون يوجد بكمية صغيرة جداً أو على شكل أثر في العينة مع نسب كبيرة من أيونـات أو مواد أخرى، فعملية الاستخلاص تمكن من عزل وتركيز المادة المحددة مما يؤدي إلى رفع حساسية وصحة التعيين. ومن أجل وصف كفاءة عملية الاستخلاص [23] بـصورة كمية للمادة أو الأيون المنقول من الطور المائي إلى الطور العضوي يحسب عادة معامل التوزع D له بين الطورين العضوي والمائي:

$$D = [ML]_o / [M^{n+}]_a$$

إذ: $[ML]_o$ تركيز الأيون في الطور العضوي

$[M^{n+}]_a$ تركيز الأيون في الطور المائي .

كما يمكن أن يستخدم مفهوم درجة الاستخلاص لوصف هذه العملية :

$$R\% = 100\ D / (D + V_a / V_o)$$

إذ: R% درجة الاستخلاص.

Vo،Va حجم الطور المائي والطور العضوي على الترتيب.

من أجل إيجاد معامل التوزع لأيون الحديد بين الطورين العضوي والمـائي ودرجـة الاستخلاص تم استخدام رابع كلوريد الكربون $CCl_4$ كطـور عـضوي وتمـت عمليـة الاستخلاص كما يأتي: وضع في قمع فصل 1مل من أيـون الحديـد $Fe^{3+}$ ذي التركيـز $1x10^{-3}M$ و 2مل من AOA ذي التركيز 2% وخفف حتى الحجم 25مل بالمحلول الواقي ذي الرقم الهيدروجيني pH=6، بعد ذلك أضيف 10 مل من $CCl_4$ وتـم رج القمـع مـدة خمس دقائق ثم ترك القمع على حامل حتى تمام انفصال الطبقتـين العـضوية والمائيـة، أخذت الطبقة العضوية وبخرت على حمام مائي حتى الحصول على طبقة رقيقة صـلبة، أذيبت هذه الطبقة في حمض هيدروكلوريك 1:1 HCl وحددت كمية الحديد التي تم تعيينها باستخدام طريقة الامتصاص الذري. حدد محتوى Fe(III) في الطبقة المائية بالفرق بـين الكمية المأخوذة والكمية المحسوبة في الطبقة العضوية (الجدول 3).

**الجدول (3) معامل توزيع ورتبة استخلاص أيون الحديد بين الطورين المائي والعـضوي بعـد استخلاص واحد بالكاشف AOA (المأخوذ 56 µg من $Fe^{3+}$ ، pH 6).**

| كمية الحديد المحسوب من التجربة($\mu g(Fe^{3+})$ | | D | R% |
|---|---|---|---|
| في الطور العضوي | في الطور المائي | | |
| 55.24 | 0.76 | 181.71 | 98.64 |
| 55.28 | 0.72 | 191.44 | 98.71 |
| 55.16 | 0.84 | 164.17 | 98.54 |
| 55.35 | 0.65 | 212.88 | 98.84 |

أعيدت هذه العملية عند قيم مختلفة للـpH من 2 إلى 10 حيث وجد أن أعلـى قيمـة للاستخلاص تتم عند pH=6. ويمكن تفسير هذه النتيجة كما ورد شرحه سابقاً بأنه وبزيادة pH الوسط تزداد نسبة الشكل الإينولي للمركب، وبتناقص حموضة الوسط عـن pH=6 تزداد نسبة احتمال إماهة أيون الحديد مما يؤثر سلباً في عملية الاستخلاص.

نلاحظ من الجدول أن عملية استخلاص واحدة مكنت من الحصول على قيمة عاليـة لمعامل التوزع ودرجة الاستخلاص، لذلك يمكن وباستخدام هذه الطريقة الاكتفاء بعمليـة استخلاص واحدة مما يقلل من وقت الاستخلاص والاقتـصاد فـي اسـتهلاك الكواشـف العضوية دون المساس بصحة النتائج.

من أجل الوصول إلى الشروط المثالية للاستخلاص تمت دراسـة طيـف امتـصاص المادة المستخلصة (طبقة رابع كلوريد الكربون) كتابع لتركيز الكاشـف الطيفـي AOA والرقم الهيدروجيني للوسط pH وطول موجة الضوء المستخدم: تمت الدراسـة بطريقـة مشابهة لما تم شرحه سابقاً إذ بعد عملية رج قمع الفصل الحـاوي علـى أيـون الحديـد ومحلول 2% من AOA والمحلول الواقي الموافق لقيمةpH المطلوبة مع 10 مل من رابع كلوريد الكربون $CCl_4$ تم قياس الامتصاصية الطيفية للطبقة العضوية والحاوية على معقد الحديد مع AOA عند قيم مختلفة لحموضة الوسط وطول الموجة باسـتخدام خليـة مـن الكوارتز سماكتها l = 0.5cm.

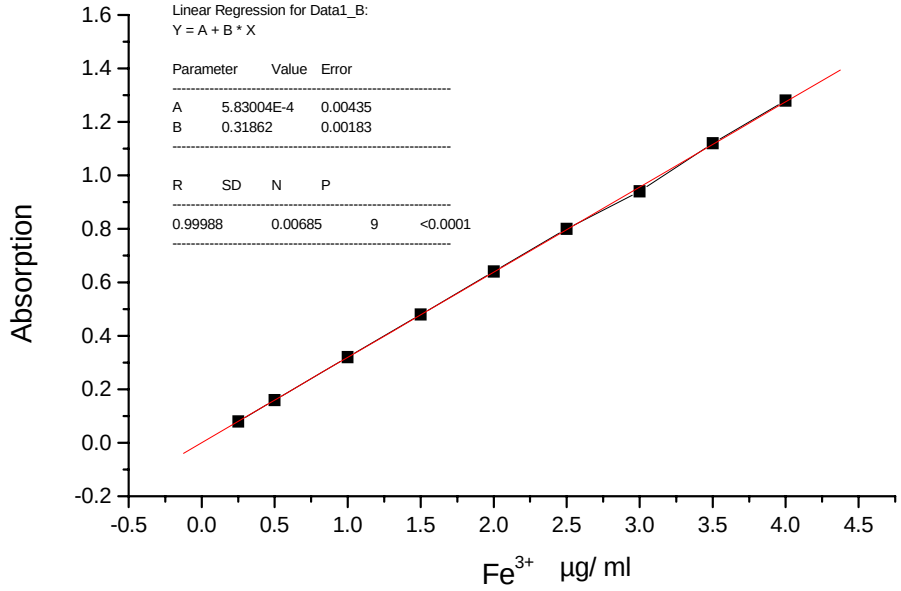
وقد لوحظ أن أعلى قيمة للاستخلاص (الموافقة لأعلى قيمة للامتصاصيةA) تتم عنـد pH=6 و$\lambda_{max}$ = 400nm. كما درس تأثير تركيز AOA في تمام عمليـة الاسـتخلاص وتمت الدراسة كما يأتي: وضع في قمع فصل 1مـل مـن أيـون الحديـد ذي التركيـز $1x10^{-3}$ M وحجم معين من الكاشف AOA ومن ثم التخفيف بالمحلول الواقي ذي القيمـة pH=6 حتى الوصول إلى الحجم 25مل ثم يستخلص المعقد بواسطة 10 مل مـن رابـع كلوريد الكربون $CCl_4$ خلال فترة 5 دقائق ثم تقاس الامتصاصية للطبقة المستخلصة عند λ= 400nm في خلية من الكوارتز l=0.5cm، وسجلت قيمة الامتـصاصية عنـد هـذا التركيز للكاشف AOA ثم أعيدت العملية السابقة عند تراكيز مختلفة للكاشف ووجـد أن عملية استخلاص معقد الحديد تكون عظمى عند النسبة $AOA : Fe^{3+} = 30 : 1$.

مما سبق: يمكن تلخيص الشروط المثالية لعملية استخلاص وتعيـين معقـد الحديـد وهي: pH=6 , $\lambda_{max}$ = 400nm و $AOA : Fe^{3+} = 30 : 1$ .

**7 ـ التحقق من قانون بيير- لامبرت:**

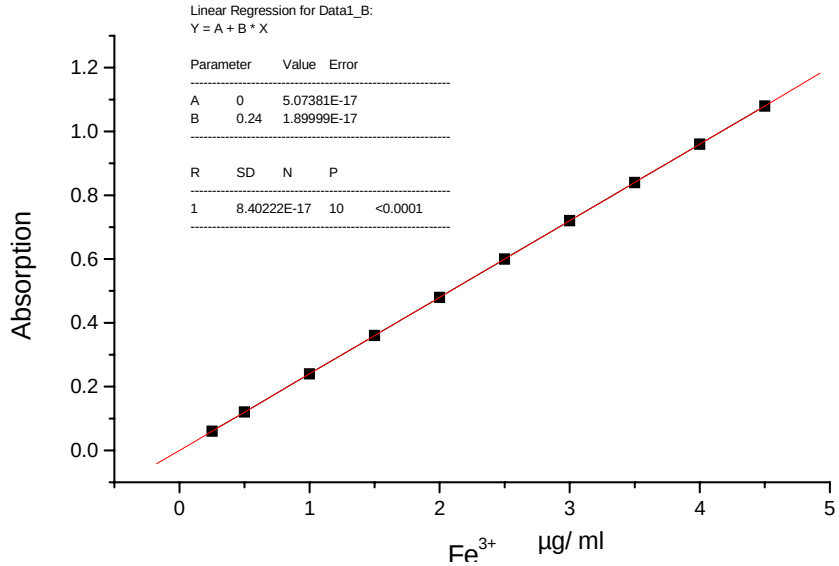
بينت الدراسة السابقة أن الكاشف AOA يشكل معقدين عنـد pH=2 وpH=6 بقمتـي امتصاص $\lambda_{max}$= 490 nm و$\lambda_{max}$= 400 nm **لذلك** تم رسم الامتصاصية الطيفية لمعقـد الحديد كتابع لتركيز أيون الحديد الثلاثي عند الشروط السابقة: وجد أن المنحني العيـاري

عبارة عن خط مستقيم ويخضع لقانون بيير- لامبرت في مدى التركيز(0.224–4µg/ ml) عند الرقم الهيـدروجيني pH = 6 وأن العلاقـة التـي تـصف هـذا المنحنـي هـي: $A = 3.2x\ 10^{-1}C + 5.83x10^{-4}$ حيث A الامتصاصية الطيفية عند $\lambda_{max}$= 400 nm وC تركيز أيون الحديد (الشكل5).




**الشكل (5) المنحني العياري لتعيين الحديد (III) باستخدام AOA عند الشروط المثالية: pH = 6 و$\lambda_{max}$= 400 nm**

أما عند الرقم الهيدروجيني pH=2 فإن قانون بييـر- لامبـرت يـسري عنـد التركيـز 0.224 – 4.48 µg / ml للحديد والعلاقة التي تصف هذا المنحني هي: $A = 2.4x\ 10^{-1}C$ (الشكل 6).




**الشكل(6) المنحني العياري لتعيين الحديد (III) باستخدام AOA عند الشروط المثالية: pH =2 و $\lambda_{max}$= 490 nm**

أما في حالة استخدام الكاشف AOA في الاستخلاص الطيفي فإن قانون بيير- لامبرت يسري عند تركيز µg / ml 0.56-8.4.

عولجت المعطيات التجريبية إحصائياً [24]، ووجد أن الانحراف القياسي النسبي RSD من أجل 20 قياساً لم يتجاوز3% وأن الخطأ القياسي التحليلي SD/√n لا يتجاوز0.021.

مما سبق نستنتج أنه يمكن استخدام الكاشفAOA في التعيين والاستخلاص الطيفـي لأيون الحديد في العينات الطبيعية والصناعية المختلفة.

وقد درست انتقائية الكاشف المقترح مقارنة ببعض الكواشف المعروفة للحديد وعنـد الشروط نفسها: بيس أسيتيل اسيتون إيتيلين دي أمين وo- فينان ترالين[ 25] إذ إن هنـاك العديد من الأيونـات مثـل Ca(II), Ba(II), Sr(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Al(III), Ga(III), Zr(III) لا تتداخل في تعيين الحديد حتى ولو كانت موجودة بكميـات كبيرة أما الأيونات Co(II),Ni(II), Cu(II), إضافة إلى حمض الليمون وEDTA وأنيون $F^-$ فيمكن أن تتداخل في التعيين إذا وجدت بكميات كبيرة. كما قورنت انتقائية AOA في حالة استخدامه في الاستخلاص الطيفي بكواشف معروفة للحديد مثل 2، 2 بيريدين كيتـو أمين وأورتو فينان ترالين ووجد أن انتقائية AOA كانت أفضل من انتقائية هذه الكواشف.

وكمثال على هذه الدراسة نورد في (الجدول 4) مقارنة بين انتقائيـة الكاشـف AOA ككاشف طيفي وبعض الكواشف الطيفية الأخرى المعروفة.

**الجدول (4) انتقائية الكاشف التحليلي الطيفي مقارنة مع بعض الكواشف عالية الانتقائية للحديد (III): $C_{Fe3+}$ = 56µg/25ml ،pH= 2 .**

| أيونات التداخل | AOA | بيس أسيتيل أسيتون إيتيلين دي أمين | O – فينان ثرولين |
|---|---|---|---|
| Ni(II) | 1 : 766 | 1:600 | 1:500 |
| Ca(II) | 1:132 | 1:112 | 1:10 |
| Zn(II) | 1:104 | 1:95 | 1:10 |
| Mn(II) | 1:2010 | 1:1000 | 1:20 |
| Cu(II) | 1:1000 | 1:1000 | 1:10 |
| Pb(II) | 1:243 | 1:240 | 1:10 |
| Cd(II) | 1:950 | 1:800 | 1:500 |
| Co(II) | 1:1100 | 1:1000 | 1:10 |
| Ba(II) | 1:950 | 1:700 | 1:50 |
| Mg(II) | 1:934 | 1:850 | 1:500 |
| Al(III) | 1:933 | 1:900 | 1:500 |
| Bi(III) | 1:18 | 1:15 | التعيين غير ممكن |
| Ga(III) | 1:480 | 1:420 | 1:20 |
| In(III) | 1:39 | 1:10 | 1:20 |
| أيونات العناصر النادرة | 1:180 | 1:150 | 1:20 |
| Cr(III) | 1:92 | 1:150 | 1:20 |
| Ti(IV) | 1:15 | 1:7 | التعيين غير ممكن |
| V(III,V ) | 1:140 | 1:120 | 1:20 |
| Sb(II) | 1:653 | 1:450 | 1:30 |
| $SO_4^{2-}$ | 1:1944 | 1:1800 | 1:5 |
| $F^-$ | 1:13 | لا يتداخل | 1:5 |
| حمض الليمون | 1:240 | 1:200 | التعيين غير ممكن |

مما سبق نستنتج أن الكاشف AOA يمكن أن يستخدم في تعيين الحديد(III) بانتقائيـة وحساسية عاليتين باستخدام الطريقة الطيفية حتى مع وجود أيونات تداخل غالباً ما تترافق مع الحديد في عيناته المختلفة.

كذلك تمت مقارنة حساسية الطريقة المقترحة مع بعض الطرائق الطيفية المشروحة فـي المراجع المختلفة بمقارنة الامتصاصية المولية ومعامل ساندل للمعقـد الملـون [1،13،17، 25]

**الجدول (5) مقارنة بين بعض الكواشف الطيفية المستخدمة لتعيين الحديد.**

| الكاشف | الإمتصاصية المولية ( $L.mol^{-1}cm^{-1}x\ 10^4$) | معامل ساندل ($\mu g.cm^{-2}$) |
|---|---|---|
| ▪ 2,2'-Dipyridyl- 2- benzothiazolyl hydrazone | 3.41 | 0.016 |
| ▪ 5- nitro-6-amino-1,10-phenanthroline | 1.39 | ------ |
| ▪ Pyridine -2- carbaldehyde-2-hydroxybenzoyl hydrazone | 0.364 | 0.15 |
| ▪ 2,2' – Dipyridyltetraphenylborate | 0.889 | 0.063 |
| ▪ 1,10-phenanthroline picrate | 1.3 | 0.043 |
| ▪ 2,2'-Dipyridyl keton picolinohydrazone | 0.664 | 0.016 |
| ▪ Cyclohexylthioglycolate | 0.7 | 0.008 |
| ▪ 2,3 hydroxynaphthalene | 1.1 | 0.005 |
| ▪ 5,5- Di methylcyclohexane-1,2,3- trion-1,2- dioxane-3-thiosemicabazone | 0.89 | 0.05 |
| ▪ 5,5-Dimethyl-1,2,3-cyclohexane-1,2-dioxime -3-thiosemicabazone | 0.89 | 0.05 |
| ▪ Chloroquinoline-3- carbaaldehydethiosemicabazone | 0.35 | 0.016 |
| ▪ Diformylhydrazine | 0.33 | 0.017 |
| ▪ leuco Xylene cyanol FF | 5.6 | 0.0001 |
| ▪ Acetylpyridinium chloride | 2.6 | ------- |
| ▪ 2-(1-Acetyl-2-oxopropyl)acrylonitrile | 2.7 -3.5 | 0.002 (العمل الحالي) |

نلاحظ من مقارنة قيم الامتصاصية المولية وقيم معامل ساندل للطريقة المقترحة مـع هذه القيم لطرائق أخرى أن حساسية هذه الطريقة تتجاوز الطرائق الأخرى وتتفوق أيـضاً في الانتقائية العالية والبساطة والسرعة والدقة والتكرارية، وإمكانية تعيين الحديد بوجـود كميات كبيرة من أيونات تداخل مختلفة، وغالباً ما تترافق مع الحديد في مختلف العينـات إضافة إلى أن هذه الطريقة بسيطة وسريعة واقتصادية ولا تحتاج إلى أجهزة معقدة وتفـي بالغرض التحليلي.

## 8 ـ الاستخدام التحليلي للطريقة المقترحة:

نستنتج مما سبق أن الطريقة المقترحة تسمح لنا بتعيين الحديد في العينـات المختلفـة معقدة التركيب. وكمثال على نجاعة الطريقة المقترحة تم تعيين الحديد فـي عـدد مـن السبائك النحاسية، وبعض الأقراص الدوائية معروفة التركيب بدقة .

**طريقة العمل:** أذيب زهاء 1.5 غ من السبيكة النحاسية في زهاء 25 مل من محلـول حمض النتريك1:1 وتم التخلص من الحمض الفائض بالتسخين حتى الاقتراب من الجفاف عدة مرات في حمام مائي، بعد ذلك مدد الحجم بالماء المقطر حتى 250 مل. عوير الحديد في هذا المحلول باستخدام الطريقة الطيفية وباستخدام AOA باتباع الطريقـة المـشروحة أعلاه عند pH=2 و$\lambda_{max}$= 490 nm وبطريقة مشابهة تقريباً تمت معالجة القرص الدوائي وكانت النتائج كالآتي (جدول 6).

**الجدول (6) نتائج تعيين الحديد في سبيكتي نحاس وقرص دوائي باستخدام الطريقة المقترحة.**

| اسم العينة | المحتوى الحقيقي للحديد في العينة | محتوى الحديد محسوباً من التجربة | RSD% |
|---|---|---|---|

| | µg /ml | ( x ±Δx) µg /ml | |
|---|---|---|---|
| سبيكة نحاسية 1 | 0.352 | 0.361 ± 0.011 | 3.05% |
| سبيكة نحاسية2 | 2.381 | 2.362± 0.052 | 2.22% |
| قرص صيدلاني | 4.234 | 4.289±0.094 | 2.19% |

## النتـائـج

1- تحضير كاشف تحليلي طيفي جديد للحديد (III) انطلاقاً مـن الأسـيتيل أسـيتون والأكريلونتريل.

2- درست هوية المركب AOAباستخدام التحليل العنصري ومطيافية الأشـعة تحـت الحمراء ، كما درست الخواص الحمضية لهذا المركب بالمعايرة حمض – قاعـدة وباستخدام علاقة هاندرسون- هاسيل بالخ.

3- درس طيف امتصاص المركب AOA عند قيم مختلفة لحموضة الوسط والأطـوال الموجية ، كما درس طيف امتصاص معقد الحديد مع هذا المركب كتـابع لطـول الموجة وحموضة الوسط. وجد أن الامتصاصية تكون عظمى عند قيمتـي الـرقم الهيدروجيني pH=6 , pH=2 والطولين الموجيين 400nm و490nm .

4- درست العوامل التي تؤثرفي تشكيل معقد الحديد مع المركـب AOA واسـتنبطت الشروط المثلى التي يمكن للحديد أن يحدد عندها مثل: تركيـز الكاشـف والـزمن ودرجة الحرارة ووجود أيونات تداخل .

5- درست الشروط المثلى لاستخدام المركب AOA ككاشف استخلاص طيفي وكاشف طيفي.

6- وجد أن قانون بيير لامبرت صحيح في مجال كبير لتركيز أيون الحديـد وحـددت علاقة الانحسار من المنحني المعياري المرسوم.

7- اقتراح استخدام المركب AOA ككاشف طيفي وكاشف استخلاص طيفي.

8- استخدام الطريقة المقترحة في تعيين الحديد في سبائك النحاس وبعـض الأقـراص الصيدلانية.

9- تتمتع الطريقة المقترحة بالبساطة والسرعة والانتقائية والحساسية لأيـون الحديـد، ورخص التقنية المستخدمة في عملية التعيين.

## المراجـع 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 - Fluorimetric etermination of Iron Using 5-(4-methoxyphenylazo)-8-(4-toluenesulfonamido) Quinoline. analyst. 125,1661.**
8. **Jakeman, A., Thompson, T., Mchattie, J., and Lehotay, D. C. ( 2001). Sensitive Method for Nontransferrin-Bound Iron Quantification by Graphite Furnace Absorption Spectrometry. Clin. Biochem. 34, 43-47.(11)**
9. **Sarma, L. S., Ramesh, G. N.. Kumar, C. J.. and Reddy, A. V. (2000). J Indian Chem Soc. 77,405– 406.**
10. **Arya, S.P. Mahajan, M. Jain, P. (2000). Indian J Chem. 39, Sect. A, 552–553.**
11. **Yamini, Y., Amiri, N . (2001). J AOAC Int .84,713–717.**
12. **Marczenko, Z. (1986). "Separation and spectrophotometric determination of elements" 2nd edn. Ellis Harwood, UK, p 330.**
13. **Nebahat, D. M., and Fikriye,T.E. (2003). Spectrophotometric Determination of Iron (II) with 5-Nitro-6-Amino-1,10-Phenanthroline. Turk. J. Chem. 27, 315-321.**
14. **Skoog, D. A., West, D. M., and Holler, F. J. (1992). "Fundamentals of Analytical Chemistry" 6$^{th}$ Ed.Sounders College Pub., Fort Worth, Tex.**

15. APHA. (1995). "Standard methods for examination of water and wastewater" 19th edn. American Public Health Association, Washington DC, pp 3–67
16. Astrid, G. I and Biserka, T. (2003). "Extraction and formation of Iron (III) thiocyanate complexes: Application for spectrophotometric determination of iron" Crotica Chemica acta. 76 (4) 323-328
17. 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.
18. 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.Microchimica acta.149, 61-65.
19. عبد الرحمن كوريني. (1984). الكيمياء التحليلية، منشورات جامعة تشرين، سورية.
20. Christian, D. G. (2004). "Analytical Chemistry", 6thEd. University of Washington Press.
21. Eradik, E. (1993). "Organik Kimyada Spektroskopik", 2thEd. Yontmler. Ankara University, Gazi Publications .
22. Kenp, W. (1991). "Organic Spectroscopy", 4th Edition.
23. Bulatov, M. and Kalenkeen, E. (1986). "Practical Guide of Photometric-Analytical Methods of Analysis". M.Khymia.
24. عصام الفلق. 1988. تجارب في الكيمياء التحليلية، منشورات جامعة دمشق، سورية.
25. Sharlo, G. (1969). "Methods of Analytical Chemistry", M. Khymia.