مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية_ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (٩) العدد (٣) ٢٠٢٥

Tartous University Journal for Research and Scientific Studies –Basic Sciences Series Vol. (9) No. (3) 2025

تحديد الحديد الثنائي باستخدام الكاشف العضوي 4 - [(4–أمينو–3–هيدروكسي فينيل) ديازينيل]–3–هيدروكسي نفتالين–1– حمض السلفون بالطريقة الطيفية اللونية

أ.د. محمد معروف *

عمار خضر اسماعيل**

(تاريخ الإيداع ١١/٩/ ٢٠٢٥ – تاريخ النشر ٣/١١/ ٢٠٢٥)

□ ملخّص □

دُرست إمكانية تشكيل معقد ملون بين الحديد (II) 4–[(4–أمينو–3–هيدروكسي فينيل) ديازينيل] –3–هيدروكسي نفتالين–1–حمض السلفون بهدف استخدامه في تحديد الحديد في محاليله المائية بالطريقة الطيفية الضوئية؛ إذ تبين أن الكاشف المذكور يشكل مع الحديد (II) معقداً ملوناً بلون أصفر–برتقالي بوجود منظم البريتون pH=5 . دلت الدراسة التجريبية لطيف امتصاص محلول المعقد المتشكل، أن طول الموجة الموافق لامتصاص أعظمي هو 415 nm، وهو طول الموجة الذي استخدم من أجل تحديد كافة القرائن الكمية المتعلقة بهذا المعقد، فكانت نسبة التفاعل بين الكاشف والحديد(II)، (1:2) وبلغت أكبر قيمة لمعامل الامتصاص المولي $\varepsilon = 2.664\times10^4$ $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ وثابت تشكل المعقد $\beta_K = 4.608\times10^3$. درست كافة العوامل المؤثرة في عملية تشكيل المعقد حديد – كاشف، حيث كان قانون بيير–لامبرت محققاً ضمن المجال mg/l (0.2-6) وبحد كشف قدره 0.052 mg/l ، اختُبرت الطريقة المطورة على عينات عيارية للحديد ولم تتجاوز قيم الانحراف المعياري النسبي المئوي القيمة 4.76% والاسترجاعية ضمن المجال % (98.3-105) ، مما يدل على صحة ودقة الطريقة وإمكانية استخدام الكاشف لتحديد الحديد (II).

الكلمات المفتاحية:) 4–[(4–أمينو–3–هيدروكسي فينيل) ديازينيل] –3–هيدروكسي نفتالين–1–حمض السلفون، طريقة طيفية مباشرة، تحديد الحديد (II) في المجال الطيفي الضوئي المرئي.

*أستاذ– قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة اللاذقية– اللاذقية– سورية.

** طالب دكتوراه– قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة اللاذقية– اللاذقية– سورية.

مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية_ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (٩) العدد (٣) ٢٠٢٥

Tartous University Journal for Research and Scientific Studies –Basic Sciences Series Vol. (9) No. (3) 2025

Determination of Iron (II) using the organic reagent 4-[(4-amino-3-hydroxyphenyl) diazenyl]-3-hydroxynaphthalene-1-sulfonic acid by Spectrophotometric method

Dr. Mohammad Maarouf *
Ammar Kheder Ismaiel **

(Received 9/9/2025.Accepted 3/11/2025)

□ABSTRACT □

The possibility of formatting a colored complex between Fe^{2+} ions and 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxy benzylidene) amino] naphthalene-1- Sulphonic Acid was studied by spectrophotometric method for determination of Iron in aqueous solutions. The reagent reacts in aqueous medium in presence Britton buffer (pH=5) to give a Yellow-Orange complex with maximum absorbance at λ_{max}=415nm. The stoichiometric composition of complex is (1:2). The molar absorptivity and complex constant formation were found to be $\varepsilon=2.664\times10^4$l. $mol^{-1}.cm^{-1}$ and $\beta_k=4.608\times10^3$. We have studied all factors which affect the complex formation. Beer-Lambert was obeyed within the range (0.2-6) mg/l with a detection limit of 0.052 mg/l. The developed method was examined on Iron standard solutions, and the Relative Standard Deviation is (RSD%≤4.76), and the recovery (98.3-105)%. All results showed the accuracy, reliability and confirming the possibility of using the reagent to determination of Iron

Keywords: 4-[(4-amino-3-hydroxyphenyl) diazenyl]-3-hydroxynaphthalene-1-sulfonic acid, Direct Spectrophotometric Method, Determination of Iron (II) by Visible spectrophotometric range.

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

**PhD Student, Department of Chemistry, Faculty of Science, Latakia University, Latakia, Syria

مقدمة:

احتلت مطيافية الأشعة فوق الأشعة البنفسجية والمرئية باستخدام الكواشف العضوية مكانة لا يُستهان بها بين الطرائق الطيفية نظراً لإمكانياتها الكبيرة ولإتساع المجالات البحثية التي يمكن أن تغطيها هذه الطريقة، كتحديد ثوابت تشكُّل المعقدات، ومعامل الإمتصاص المولي، وعدد التساند، ونسبة الارتباط في جزيئة المعقد المتشكل **[1]**. يُعد الحديد من العناصر الضرورية للإنسان؛ إذ يلعب دوراً رئيساً في نمو الخلايا ونقل الأوكسجين، ويؤدي انخفاض سوياته إلى فقر الدم، الشعور بالتعب، ضعف المناعة وفقدان الشهية **[2]**. وهو من العناصر الهامة في الصناعة مثل: (التعدين، الأصبغة، الأسمدة، المواد الغذائية والأدوية) **[3]**.

دُرست امكانية تشكيل معقد ملون بين الحديد (II) والكاشف 4-هيدروكسي-3-(2-هيدروكسي فينيل) ميثلن أمينو بنزن حمض السلفون؛ إذ تشكل معقد ملون عند طول موجة امتصاص أعظمي λ_{max}= 415 nm عند pH=5، كان قانون بيير-لامبرت محققاً ضمن مجال تراكيز تراوح بين (0.1-5)µg/ml وبحد كشف قدره 0.04 µg/ml وبمعامل امتصاص مولي يساوي 2.27×10^4 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ **[4]**. تم تحديد الحديد (II) باستخدام الكاشف 3-هيدروكسي-4-[(2-هيدروكسي بنزليدين) أمينو] نفتالين-1-حمض السلفونيك من خلال تشكيل معقد بلون أصفر في وسط مائي عند λ_{max}= 420 nm وpH=6، وكانت الخطية محققة ضمن مجال التراكيز (0.1-6) mg/l وبلغت قيمة كل من معامل الامتصاص المولي وحد الكشف 1.1×10^5 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ و 0.064 mg/l على التوالي **[5]**. طُبقت طريقة طيفية بسيطة وسريعة وحساسة لتحديد نُزر الحديد (II) باستخدام الكاشف 5-(4-ايثيل فينيل آزو)-2-هيدروكسي بنزالدهيد أوكسيم، من خلال تشكيل معقد ملون عند pH=5.2 و λ_{max}= 486 nm، وكانت الخطية محققة ضمن مجال التراكيز mg/l(1-6)، وبمعامل امتصاص مولي قدره $3.46\times10^{+3}$ $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ وبلغت قيمة كل من حد الكشف وحساسية ساندل 0.05 µg/ml و 0.015 $\mu g/cm^2$ على التوالي، استُخدمت هذه الطريقة بنجاح على العينات الصيدلانية **[6]**. حُدد الحديد (II) بطريقة طيفية باستخدام الملح الصوديومي للكاشف 1-نتروزو-2-نفتول -3،6- ثنائي حمض السلفون وهكساديكيل ثلاثي ميثيل بروميد الأمونيوم؛ إذ تشكل معقد ملون عند pH =5.5 وبلغت قيمة كل من معامل الامتصاص المولي وحد الكشف $0.8\times10^{+5}$ $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ و 6.7×10^{-8} mol/l على التوالي، وكانت الخطية محققة ضمن مجال التراكيز تراوح بين mol/l(2×10^{-7}-9.5×10^{-5})، طُبقت هذه الطريقة بنجاح على عينات المياه المختلفة **[7]**. طُبقت طريقة طيفية لتحديد الحديد (II) باستخدام الكاشف N-(2- هيدروكسي بنزيليدين) -2- امينو فينول ساليسيلدين -O- أمينو فينول، من خلال تشكيل معقد ملون عند λ_{max}= 420 nm و pH= 4.8، وكانت الخطية محققة ضمن مجال التراكيز mg/l (0.01-1)، وبحد كشف قدره 0.004 mg/l وبلغت قيمة معامل الامتصاص المولي $5.2\times10^{+4}$ $l.mol^{-1}.cm^{-1}$، طُبقت هذه الطريقة بنجاح على عينات مخبرية **[8]**. تم تحديد الحديد (II) بطريقة طيفية استخلاصية باستخدام الكاشف 2،4،6-ثلاثي ('2-بيريديل) -1،3،5-تريازين ممن خلال تشكيل معقد ملون معه عند λ_{max}= 600 nm، واستخلاصه بوساطة مذيب يتكون من كلوريد الكولين و4-كلوروفينول وبلغت قيمة معامل الامتصاص المولي قدره 2.26×10^4 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ وكانت الخطية محققة ضمن مجال التراكيز µg/l (5-100) وبحد كشف قدره 1.2 µg/l، طُبقت هذه الطريقة بنجاح على عينات المياه **[9]**. حُدد الحديد الثنائي بطريقة طيفية مباشرة باستخدام الكاشف 2-هيدروكسي-1-نفتاالدهيد-P-هيدروكسي بنزوئيك هيدرازون؛ إذ تشكل معقد ملون عند λ_{max}= 405 nm، pH=5 وبلغت قيمة كل من معامل الامتصاص المولي

وحد كشف قدره 5.6×10^4 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ و (0.095) µg/ml على التوالي، وكانت الخطية محققة ضمن مجال التراكيز (0.055-1.373) µg/ml)، طُبقت هذه الطريقة بنجاح على عينات مختلفة (مياه، سبائك، حيوية) **[10]**. استُخدمت طريقة طيفية مطورة لتحديد الحديد (II) باستخدام هيدرالازين هيدروكلوريد من خلال تشكيل معقد ملون عند λ_{max}= 538 nm و pH=7، وكانت الخطية محققة ضمن مجال التراكيز (0.1-6) µg/ml وحد كشف قدره 0.06 µg/ml، ونسبة التفاعل بين الكاشف والحديد هي (Fe:L - 1:2)، طُبقت هذه الطريقة بنجاح على عينات بيئية**[11]**. حُددت كمية الحديد (II) في الأقراص الدوائية باستخدام حمض ثيوغليكوليك في وسط حمضي؛ إذ تشكّل معقد ملون عند طول موجة امتصاص أعظمي λ_{max}= 540 nm وكانت الخطية محققة ضمن مجال التراكيز (1-10) µg/ml **[12]**. استُخدمت طريقة طيفية استخلاصية لتحديد الحديد (II) باستخدام الكاشف 2–أمينو–4–(3– نيتروفينيل آزو) بيريدين–3– ول من خلال تشكيل معقد ملون عند λ_{max}= 644 nm و pH = 3.8، وبلغت قيمة معامل الامتصاص المولي وحد الكشف 1.09×10^5 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ و 6 ng/ml على التوالي، وكان قانون بيير محققاً ضمن مجال التراكيز (20-450) ng/ml)، طُبقت هذه الطريقة بنجاح على عينات مياه وتربة **[13]**. اصطُنع الكاشف 4–هيدروكسي–3،5–ثنائي ميتوكسي بنزالدهيد –4–هيدروكسي بنزويل هيدرازون لتحديد الحديد (II) بطريقة طيفية مباشرة، تشكل معقد ملون عند λ_{max}= 400 nm و pH = 4 وكان قانون بيير محققاً ضمن مجال التراكيز (0.139-1.396) µg/ml)، وبلغت قيمة كل من معامل الامتصاص المولي وحساسية ساندل 3.09×10^4 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ و 0.0018 µg/ml على التوالي، طُبقت هذه الطريقة بنجاح على السبائك **[14]**.

أهمية البحث وهدفه:

تتجلى أهمية البحث في تطوير طريقة تحليلية لتحديد الحديد الثنائي بطريقة طيفية بسيطة وسريعة غير مكلفة، تمتاز بدقة وصحة عاليتين وسهلة التطبيق في المحاليل المائية لعينات بيئية وغذائية ودوائية، وتتلخص أهداف البحث في: استخدام الكاشف لتحديد الحديد في المحاليل المائية بالطريقة الطيفية الضوئية من خلال تشكيل معقد معه، وتحديد حد الكشف ودراسة الخصائص الطيفية للمعقد المتشكل، ثم مقارنته مع كواشف عضوية أخرى.

طرائق البحث ومواده:

اعتُمد اسلوب البحث العلمي التطبيقي القائم على دراسة آلية تشكل المعقدات وتحديد الشروط المثلى لتشكلها سواء في الوسط المائي أو في الطور العضوي، و تركزت الطريقة على المحاور الآتية: اختيار درجة pH المثلى ودرجة الحرارة المثلى لتشكل المعقد، اختبار عدد من المذيبات واختيار المذيب الأمثل، تحديد نسبة الارتباط بين الكاشف والحديد(II)، تعيين ثابت تشكل المعقد ومعامل الامتصاص المولي وتحديد تركيز الكاشف الأمثل وتسلسل الإضافات، تحديد المجال الخطي ودراسة تأثير الايونات المعيقة، واخيراً اختبار الطريقة على عينات تجريبية محضرة مخبرياً للحديد (II)، بالإضافة إلى إمكانية الاستفادة من المسح المرجعي الذي أُجري في هذا المجال والتواصل مع ما يستجد في هذا الموضوع من خلال شبكة الانترنت وبعض الدوريات المتخصصة المتاحة.

الأدوات والأجهزة المستخدمة:

1- جهاز مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من إنتاج شركة PG INSTRUMENTS نموذج T60.

2- مقياس pH/mv من انتاج شركة Sartorius مزود بمسرى زجاجي جمعي.

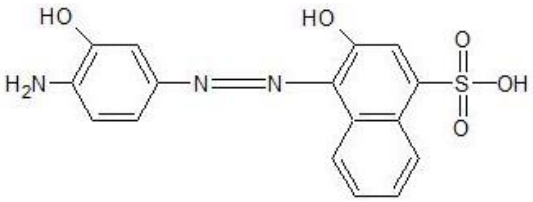
3- ميزان تحليلي بدقة 0.0001 من نوع Sartorius.

4- أدوات زجاجية مختلفة من بياشر ودوارق حجمية بحجوم مختلفة.

المواد الكيميائية المستخدمة:

استخدمت مجموعة من المواد الكيميائية النقية لإنجاز هذا البحث وهي:

1- 4-[(4-أمينو-3- هيدروكسي فينيل) ديازينيل] -3- هيدروكسي نفتالين-1-حمض السلفون مُحضر مسبقاً.



2- أسيتون من صنف Analar إنتاج شركة BDH البريطانية 99.5 %.

3- الميثانول والايثانول والساليسيل الدهيد والاست الدهيد بنقاوة لا تقل عن 99 % .

4- مجموعة من الحموض كحمض البور، حمض كلور الماء، حمض الكبريت، حمض الخل، حمض الفوسفور.

5- ملح مور $(NH_4)_2SO_4.FeSO_4.6H_2O$ بنقاوة 97 %.

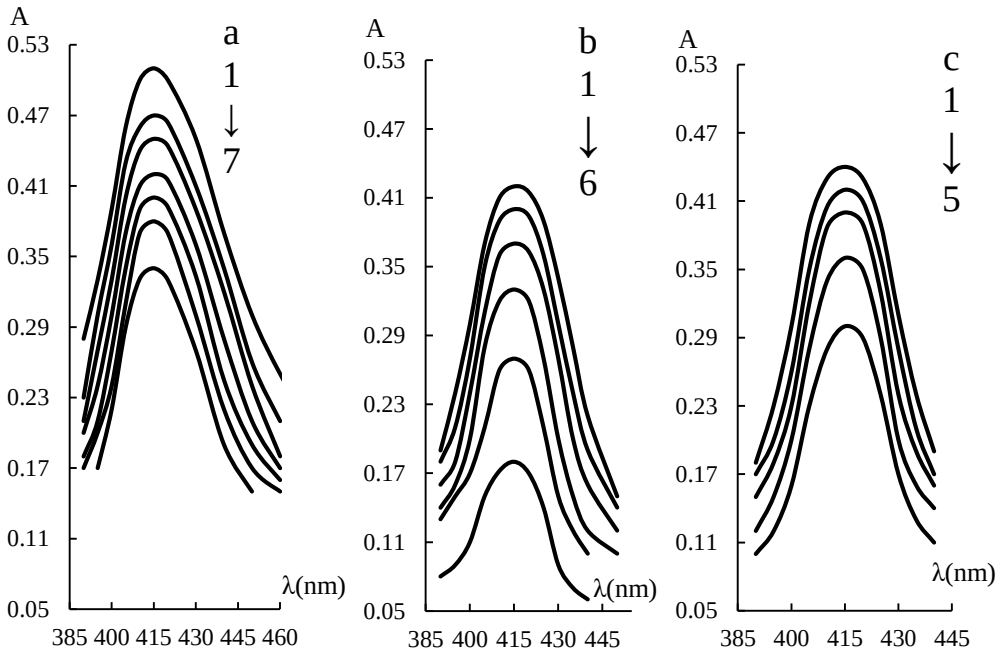
النتائج والمناقشة:

1- دراسة تشكل معقد بين الحديد (II) والكاشف:

Study the formation of a complex between Fe (II) and reagent

تم إضافة 1ml من الحديد (II) بتركيز 8.952×10^{-4} mol.l^{-1} و 1ml من الكاشف بتركيز 8.952×10^{-3} mol.l^{-1} و 2ml من المحاليل المنظمة كلاً على حدى، لُحظ بداية تلون المحاليل المحتوية على الحديد (II) بلون أصفر برتقالي ضمن مجال من درجات pH تراوحت بين 12-4 بوجود منظم البريتون، في حين تلونت المحاليل الشاهدة بلون بنفسجي باهت، وتبين عند اجراء المسح الطيفي في المجال المرئي وفوق البنفسجي وجود قمة امتصاص اعظمية عند 415 nm. مما يدل على تشكل المعقد بين الحديد (II) والكاشف المقترح.

استُبدل مرة منظم البريتون بمنظم الخلات (3.5-9) =pH الشكل (1-b)، ثم بمنظم الفوسفات (6-10) =pH الشكل (1-c)، فلُحظ تشكّل المعقد أيضاً ضمن كامل مجال الـ pH بالنسبة لكلا المحلولين المنظمين.



شكل (1): a- المسح الطيفي للمعقد بوجود منظم البريتون عند درجات pH مختلفة وفق الترتيب الآتي: (pH): 1(5), 2(6), 3(4), 4(7), 5(8), 6(9),7(10).

b- المسح الطيفي للمعقد بوجود منظم الخلات عند درجات pH مختلفة وفق الترتيب الآتي: (pH): 1(4), 2(5), 3(6), 4(7), 5(8),6(9).

c- المسح الطيفي للمعقد بوجود منظم الفوسفات عند درجات pH مختلفة وفق الترتيب الآتي: (pH): 1(7), 2(8), 3(6), 4(9),5(10).

$[L]= 3.581\times10^{-4}$ mol.l^{-1} , $[Fe^{2+}]= 3.581\times10^{-5}$ mol.l^{-1}, $\lambda_{max}= 415$ nm.

نستنتج من الشكل(a-1) أن امتصاصية المعقد تزداد مع ازدياد قيمة pH منظم البريتون لتبلغ أقصى قيمة لها عند

pH = 5 لتعود وتنخفض بعد تلك القيمة، وبتكرار التجربة السابقة مرة أخرى ولكن بوجود منظم الخلات مرة ومنظم الفوسفات مرة أخرى، كانت قيمة الـ pH المثلى عند 4 من أجل منظم الخلات و 7 من أجل منظم الفوسفات.

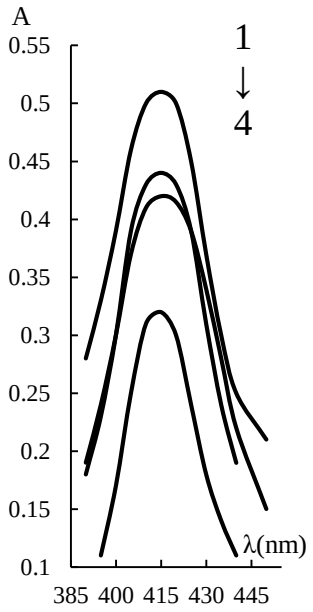
2- اختيار الجملة المنظمة المثلى لتشكيل المعقد:

Selection the optimal buffer solution for complex formation

اعتمدت هذه الدراسة على تشكيل المعقد عند درجات pH المثلى لكل منظم، أي pH= 5 لمنظم البريتون و

pH= 4 لمنظم الخلات و pH= 7 لمنظم الفوسفات، (تُركت إحدى الدوارق من دون إضافة منظم لمقارنة امتصاصية المعقد مع مثيلاتها بوجود المنظمات الثلاثة)؛ إذ استُخدمت دوراق حجمية سعة 25ml ووُضع في كل منها 1ml من الحديد (II) المحضر بتركيز 8.952×10^{-4} mol.l^{-1} و 1ml من الكاشف المحضر بتركيز 8.952×10^{-3} mol.l^{-1} و 2ml من المحاليل المنظمة كلاً منها وفقاً لدرجة الـ pH المثلى، تُركت الدوارق لمدة نصف ساعة ثم أُكمل الحجم بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدريج. لُحظ عند اجراء المسح الطيفي الشكل (2)، بأن أكبر قيمة لامتصاصية المعقد كانت بوجود منظم البريتون، ولدى مراقبة امتصاصية

المعقد المتشكل مع مرور الزمن تبين أن امتصاصية المعقد ثابتة لمدة لا تقل عن 24 ساعة بوجود المنظمات الثلاثة، لذا اعتُمد إضافة منظم البريتون في الدراسات اللاحقة.

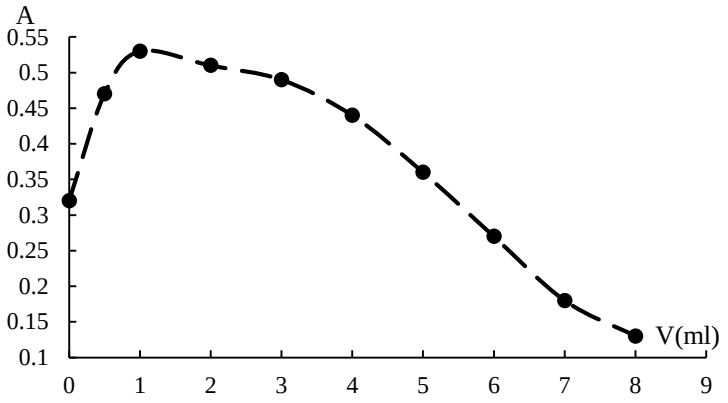


شكل (2): المسح الطيفي للمعقد بوجود ثلاثة محاليل منظمة عند درجات الـ pH المثلى وفق الترتيب الآتي: (المنظم): 1 (بريتون)، 2 (فوسفات)، 3 (خلات)، 4 (بدون منظم) .
$[L] = 3.581\times10^{-4}$ mol.l^{-1},$[Fe^{2+}] = 3.581\times10^{-5}$mol.l^{-1}, λ_{max}= 415 nm.

3- اختيار حجم محلول منظم البريتون الأمثل لتشكيل المعقد:
Selection of the optimal Britton buffer solution volume for complex formation

تمت هذه الدراسة باستخدام دوارق حجمية سعة 25ml؛ إذ وُضع في كل منها 1ml من الحديد (II) المحضر بتركيز قدره 8.952×10^{-4} mol.l^{-1} و 1ml من الكاشف المحضر بتركيز 8.952×10^{-3} mol.l^{-1} وحجوم مختلفة من محلول البريتون المنظم عند pH= 5 بحيث تراوحت نسبته في دورق التفاعل ما بين % (36-2)، تُركت الدوارق لمدة نصف ساعة بالتوازي مع محاليل الشاهد، ثم أُكمل الحجم بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدريج.

بينت الدراسة التجريبية بأن امتصاصية المعقد تزداد لتبلغ قيمتها العظمى عند نسبة منظم البريتون 4% من حجم دورق التفاعل، يوضح الشكل (3) تغيُّر امتصاصية المعقد عند حجوم متزايدة من منظم البريتون.



شكل(3): العلاقة البيانية بين امتصاصية المعقد وحجم منظم البريتون.

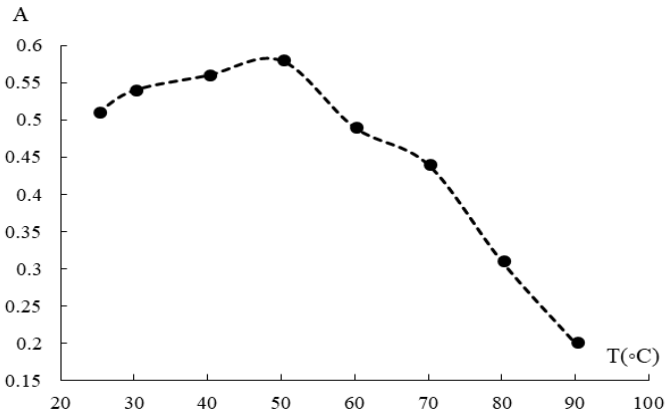
$[L]= 3.581\times10^{-4}$ mol.l^{-1} , $[Fe^{2+}]=3.581\times10^{-5}$ mol.l^{-1}, pH=5, λ_{max}= 415 nm.

4- تأثير درجة الحرارة في امتصاصية المعقد المتشكل:

Effect of temperature on the absorbance of the formation complex

دُرس تأثير تغيّر درجة الحرارة في امتصاصية المعقد المدروس ضمن المجال ^{o}C (30-90) باستخدام دوارق حجمية سعة 25ml؛ إذ وُضع في كل منها 1ml من الحديد (II) المحضر بتركيز قدره 8.952×10^{-4} mol.l^{-1} و1ml من الكاشف تركيزه 8.952×10^{-3} mol.l^{-1} و1ml من منظم البريتون pH= 5، تُركت المحاليل في درجات الحرارة المدروسة لمدة نصف ساعة، ثم بُردت في جو المختبر لتمدد بعد ذلك بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدريج (تُركت عينة من المحاليل في جو المختبر كشاهد).

لُحظ عند إجراء المسح الطيفي وتسجيل قيم الامتصاصية عند 415 nm، الشكل (4) بأن لدرجة الحرارة تأثير ايجابي في امتصاصية المعقد المتشكل؛ إذ ازدادت امتصاصية المعقد مع ارتفاع درجة الحرارة مقارنةً مع امتصاصية المعقد المتشكل في درجة حرارة المختبر، لتبلغ أكبر قيمة لها عند درجة الحرارة (50) ^{o}C لتعود وتنخفض بعد ذلك وبالتالي اعتُمدت درجة الحرارة ^{o}C(50) كدرجة حرارة مناسبة لتشكل المعقد بين الحديد (II) والكاشف في الدراسات اللاحقة.

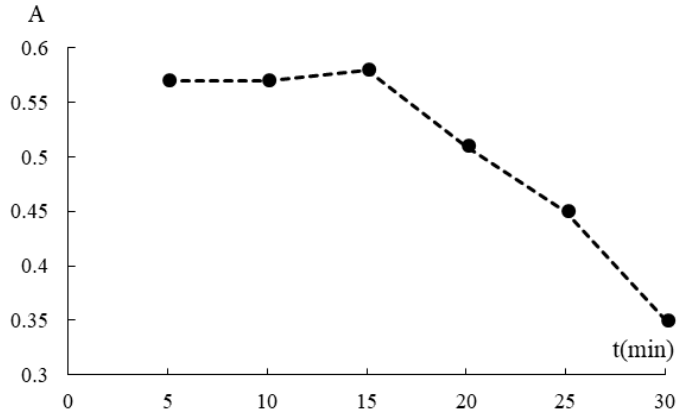


شكل (4): العلاقة بين امتصاصية المعقد عند درجات حرارة مختلفة.

$[L]= 3.581\times10^{-4}$ mol.l^{-1} , $[Fe^{2+}]=3.581\times10^{-5}$ mol.l^{-1}, pH=5, λ_{max}= 415 nm, $V_{Britton}$= 1ml.

دُرس تأثير زمن التسخين في امتصاصية المعقد المتشكل؛ إذ تم تسخين محاليل المعقد المدروس لفترات زمنية مختلفة في درجة الحرارة المثلى (^{o}C 50)، وعند اجراء المسح الطيفي ودراسة العلاقة بين

الامتصاصية والزمن تبيّن أن امتصاصية المعقد المتشكل تبل أعلى قيمة لها عند زمن تسخين ما بين min(5-15) لتنخفض بعد ذلك مع ازدياد زمن التسخين الشكل (5)، لذلك اعتمد زمن التسخين 5 min في الدراسات اللاحقة.



شكل (5): العلاقة بين امتصاصية المعقد وزمن التسخين.

$[L]= 3.581\times10^{-4}$ mol.l^{-1} , $[Fe^{2+}]=3.581\times10^{-5}$ mol.l^{-1}, pH=4, λ_{max}= 415 nm, $V_{Britton}$= 1ml.,T=50°C.

5- تأثير بعض المذيبات العضوية القابلة للامتزاج بالماء في امتصاصية المعقد:

Effect of some organic solvent mixable with water on complex absorbance

دُرس تأثير سبعة مذيبات عضوية قابلة للامتزاج بالماء في امتصاصية المعقد المدروس عند وجودها بسبع نسب مئوية تراوحت بين %(2-40)، إذ أُضيف 1ml من الحديد (II) في دوارق حجمية سعة 25ml و 1ml من الكاشف و 1ml من منظم البريتون pH= 5 ثم أُضيفت سبعة حجوم متزايدة من كل مذيب على حدى وفق تجارب عدة مستقلة، تُركت المحاليل لمدة نصف ساعة في جو المختبر، ثم سُخنت المحاليل لدرجة الحرارة (50 ^{o}C) لمدة 5 دقائق وتُركت لتبرد في جو المختبر ليُكمل بعدها الحجم بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدريج. تبيّن بعد إجراء المسح الطيفي وتسجيل قيم الامتصاصيات عند λ_{max}= 415، أن المعقد يتشكل مهما اختلفت طبيعة المذيب المضاف ونسبته الجدول (1)، لكن امتصاصية المعقد كانت تتناقص مع ازدياد نسبته في دورق التفاعل، وعند مقارنة قيم الامتصاصيات التي تم الحصول عليها تبيّن أن امتصاصية المعقد تبلغ أعلى قيمة لها عند تشكيله في وسط مائي فقط دون إضافة أي من المذيبات المذكورة أعلاه، لذلك اعتُمد على تشكيل المعقد في وسط مائي في الدراسات اللاحقة.

جدول(1): تغير امتصاصية المعقد مع تغير طبيعة المذيب العضوي المضاف ونسبته المئوية.

pH= 5, λ_{max}= 415 nm, $V_{Britton}$=1ml, T=50ºC, t =5min, [L]=3.581×10^{-4} mol.l^{-1}, [Fe^{2+}]=3.581×10^{-5}mol.l^{-1}

نوع المذيب / نسبته المئوية%	A أسيتون	A أسيتونتريل	A ميثانول	A إيثانول	A أسيت الدهيد	A إيثيل غليكول	A بروبان ديول 2,1
2	0.51	0.54	0.28	0.36	0.41	0.51	0.47
4	0.53	0.55	0.31	0.38	0.43	0.51	0.48
8	0.54	0.56	0.3	0.37	0.45	0.52	0.49
16	0.53	0.55	0.32	0.35	0.46	0.52	0.5
24	0.5	0.54	0.31	0.34	0.42	0.51	0.47
32	0.49	0.52	0.26	0.31	0.4	0.49	0.44
40	0.5	0.5	0.21	0.28	0.38	0.48	0.41

امتصاصية المعقد في وسط مائي :A= 0.58

6- تحديد نسبة الارتباط للمعقد المتشكل (طريقة النسب المولية):

Determination of the Linked ratio for the formed complex (Molar ratio method)

تحضر وفقاً لطريقة Jop والتي عدلها Vosburgh **[16,15]** سلسلة من محاليل المعقد المدروس يتغير فيها تركيز المرتبطة L بانتظام مع بقاء تركيز الأيون المعدني المدروس ثابتاً ثم تقاس الامتصاصية بدلالة نسبة التركيز الجزيئي (المولي) للمرتبطة إلى التركيز الجزيئي (المولي) للأيون المدروس.

$$A = f\frac{[L]}{[M]}$$

يتم الحصول عندما يتغير ميل هذه العلاقة الخطية بتغير تركيب المعقد المتشكل على خط مستقيم ينكسر عند تلك النقاط التي تتوافق مع تركيب المعقدات المتشكلة في المحاليل المدروسة.

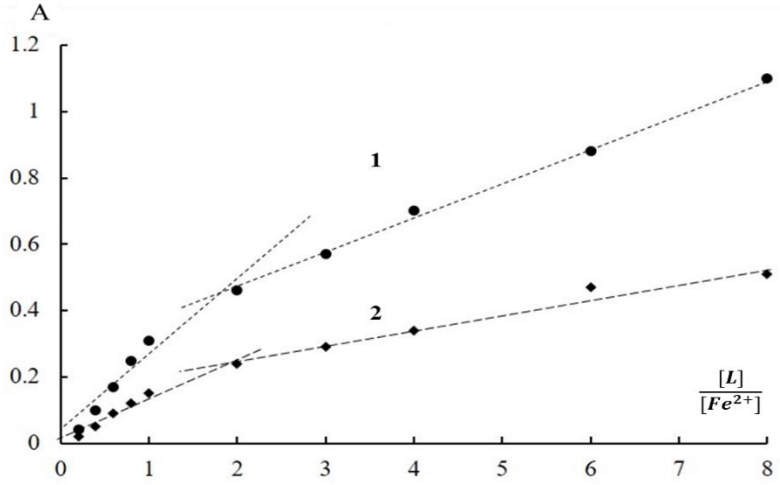
يُبين الشكل (6) وجود نقطة انكسار وحيدة على كلا المنحنيين تقابل نسبة مولية قدرها (2) من أجل

تركيزين مختلفين للحديد(II) $C_1= 7.162\times10^{-5}$ mol.l^{-1} و $C_2= 3.581\times10^{-5}$ mol.l^{-1} ؛ أي أن المعقد المتشكل من الشكل $Fe(L)_2$.

جدول(2): معطيات طريقة النسب المولية لتحديد نسبة الارتباط في المعقد.

pH= 5, λ_{max}= 415 nm, $V_{Britton}$=1ml, T=50°C, t =5min.

النسبة المولية	امتصاصية المعقد $C_2= 3.581\times10^{-5}$ mol.l^{-1}	امتصاصية المعقد $C_1= 7.162\times10^{-5}$ mol.l^{-1}
0.2	0.02	0.042
0.4	0.05	0.1
0.6	0.09	0.17
0.8	0.12	0.25
1	0.15	0.31
2	0.24	0.46
3	0.29	0.57
4	0.34	0.7
6	0.47	0.88
8	0.51	1.1



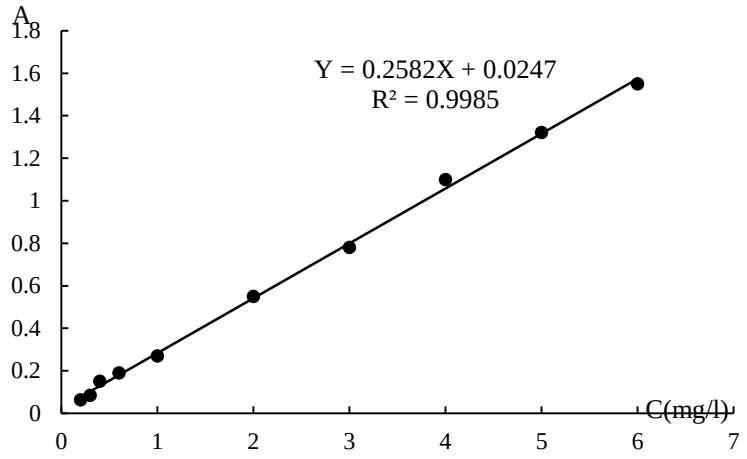
شكل (6): تغير امتصاصية المعقد المتشكل بدلالة النسب المولية.

$C_1=7.162\times10^{-5}$ mol.l^{-1}, $C_2=3.581\times10^{-5}$ mol.l^{-1}, pH=5, $V_{Britton}$ = 1ml, T=50°C, λ_{max}=415 nm.

7- المنحني العياري لتحديد الحديد (II) باستخدام الكاشف:

The calibration curve for determination of Iron (II) using reagent

حُدد المجال الخطي لتركيز الحديد (II) الذي يحقق قانون بيير–لامبرت وذلك من أجل تحديده طيفياً باستخدام الكاشف آخذين بالحسبان جميع الشروط المثالية التي تمت دراستها سابقاً. يبين الشكل (7) أفضل خط مستقيم تم الحصول عليه بطريقة أصغر المربعات حاسوبياً. يُلحظ من الشكل أن قانون بيير–لامبرت يكون محققاً ضمن المجال mg/l (0.2-6) وهذا يقابل تركيزا مولياً قدره mol.l^{-1} $\times10^{-5}$(0.381-10.743) وأن معادلة أفضل خط مستقيم هي من الشكل A = m.c+b، وأن قيمة معامل الارتباط $R^2 = 0.9985$ ، وبالتالي قانون بيير–لامبرت يتحقق بدرجة ممتازة ضمن المجال المعتمد لهذه الدراسة.



شكل(7): المنحني العياري لتحديد الحديد (II) باستخدام الكاشف.

$[L]=10.743\times10^{-4}mol.l^{-1}$, pH=5, $V_{Britton}$ = 1ml, T=50°C,t=5 min λ_{max}= 415 nm.

8- تأثير الأيونات المعيقة Effect of Blocked Ions

تمت دراسة تأثير العديد من الأيونات المعيقة في تشكيل المعقد المدروس وذلك عند الشروط المثلى لتشكيله؛ إذ وُجد أن بعض الأيونات تعيق تشكله عندما تكون بتركيز مولي يماثل تركيز الشاردة المدروسة وبعضها لا يبدأ تأثيرها إلا بوجودها بتركيز مولي يبلغ 4 أضعاف أو أكثر من ذلك، كما أن هنالك العديد من الأيونات لم تؤثر في تشكيل المعقد حتى عند وجودها بتركيز يساوي 10 ضعفا من تركيز الحديد (II)، الجدول (3).

جدول(3): الأيونات المعيقة وغير المعيقة ونسبة الأيونات المؤثرة في تشكيل المعقد.

$C_{Fe^{2+}}=3.581\times10^{-5}mol.l^{-1}$, pH= 5, $V_{Britton}$ = 1ml, T50°C,t= 5min, λ_{max}=415 nm.

الأيونات المعيقة			الأيونات غير المعيقة
1:4	1:2	1:1	
Mn^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+},Hg^{2+}, Al^{3+},Fe^{3+}	Cd^{2+},Ni^{2+},Zn^{2+},Cr^{3+},Cu^{2+}	Zr^{4+},Co^{2+},Mg^{2+},Ag^{+}	Na^{+}, K^{+}, HPO_4^{2-}, CH_3COO^{-}, Cl^{-}, PO^{3-}, NH_4^{+}, I^{-}.

9- الدراسة الإحصائية للطريقة التحليلية المقترحة:

The Statistical study of the proposal analytical method

يبين الجدول (4) نتائج التحليل التي تم الحصول عليها من عينات تجريبية تم تحضيرها مخبرياً والتي تؤكد أن الطريقة المقترحة تمتاز بدقة وصحة جيدتين؛ إذ تحققت ميزة الصحة من خلال المردود النسبي المئوي %(98.3-105) ، أما دقة الطريقة فتميزت بالقيمة المنخفضة للانحراف المعياري (SD≤ 0.027) وبالتالي للانحراف المعياري النسبي المئوي (RSD≤ 4.76%)، كما حُسب كل من الخطأ المعياري التحليلي ASE ، وحد الثقة CL عند مستوى ثقة 95% ، والخطأ النسبي في المردود RE% ووجد أنه يقع عند النسبة %(101.65±3.35) وهو ضمن الحدود المقبولة تحليلياً، وهكذا تؤكد هذه النتائج امكانية تطبيق الطريقة المقترحة تحليلياً.

جدول(4): النتائج الاحصائية التحليلية لتقدير صحة ودقة الطريقة الطيفية المقترحة لتحديد الحديد(II).

pH= 5, $V_{Britton}$ = 1ml, T=50°C, t= 5min, λ_{max}=415 nm.

$CL_{95\%}$, mg/l	ASE, mg/l	Re%	RSD%	SD, mg/l	$C_{Fe^{2+}}$, mg/l	
					C_{found} ($\bar{X}$)	C_{taken}

0.21±0.025	0.006	105	4.76	0.01	0.21	0.2
0.41±0.037	0.009	102.5	3.70	0.015	0.41	0.4
0.59±0.044	0.01	98.3	2.97	0.018	0.59	0.6
0.81±0.049	0.012	101.25	2.47	0.020	0.81	0.8
1.01±0.049	0.012	101	1.98	0.020	1.01	1
2.03±0.063	0.015	101.5	1.24	0.025	2.03	2
3.02±0.018	0.015	100.67	0.88	0.027	3.02	3
4.03±0.063	0.015	100.75	0.63	0.025	4.03	4
5.02±0.049	0.012	100.5	0.40	0.020	5.02	5
6±0.025	0.006	100.4	0.17	0.01	6	6

10- حساب حد الكشف: Calculation the limit of detection

حسب حد الكشف انطلاقاً من العلاقة الآتية **[1]:**

$$DL = \sqrt{s_0^2 \frac{n-2}{n-1} \times \frac{t}{b}}$$

حيث n عدد النقاط المختارة من المنحني العياري و b ميل المنحني العياري و t معامل ستودنت عند سوية ثقة مقدارها 95% وS_0^2 معامل تباين يُعبر عنه بالعلاقة الآتية: $S_0^2 = \frac{\sum(A_{exp} - A_{cal})^2}{n-1}$ من علاقة المنحني العياري.

حيث A_{exp} الامتصاصية العملية و A_{cal} الامتصاصية المحسوبة

جدول(5): المعطيات الحسابية لحد الكشف في تحديد الحديد (II) باستخدام الكاشف المدروس.

Y = 2.2582X+0.0247 معادلة المنحني العياري, n=10, t= 10.

X_i	A_{exp}	A_{cal}	A_{exp}-A_{cal}	$(A_{exp}-A_{cal})^2$
0.2	0.063	0.076	-0.013	0.000169
0.4	0.15	0.13	0.02	0.0004
0.6	0.19	0.18	0.01	0.0001
0.8	0.24	0.23	0.01	0.0001
1	0.27	0.28	-0.01	0.0001
2	0.55	0.54	0.01	0.0001
3	0.78	0.8	-0.02	0.0004
4	1.1	1.06	0.04	0.0016
5	1.32	1.32	0	0
6	1.55	1.57	-0.02	0.0004
				0.003369

$$DL = \sqrt{s_0^2 \frac{n-2}{n-1} \times \frac{t}{b}} = \sqrt{3.743 \times 10^{-4} \times \frac{8}{9} \times \frac{2.262}{0.2582}} = 0.052\ mg/l$$

وُضعت مجمل النتائج التي تم الحصول عليها في تحديد الحديد (II) طيفياً بوساطة الكاشف المقترح في الجدول (6).

جدول (6): الخصائص الطيفية للمعقد المتشكل والشروط المثلى لتشكله.

نوع المحلول المنظم ونسبته	بريتون، 8%
درجة pH الوسط	5

الزمن اللازم لتشكيل المعقد، دقيقة	30
درجة الحرارة (^0C)	(50)
زمن التسخين (min)	5
زمن استقرار المعقد، يوم	1
لون الكاشف	بنفسجي باهت
لون المعقد و λ_{max}، nm	أصفر-برتقالي، 415
نسبة الارتباط Fe: L	1:2
المجال التحليلي الخطي، mol/l	$(0.381\text{-}10.743)\times10^{-5}$
المجال التحليلي الخطي mg/l	(0.2-6)
الميل	2.2582
معامل الارتباط	0.9985
معامل الامتصاص المولي (شفارتزنباخ) $l.mol^{-1}.cm^{-1}$	$2.664\times10^{+4}$
ثابت تشكل المعقد، β_k	$4.608\times10^{+3}$
حد الكشف، mg/l	0.052

تمت مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها للكاشف المدروس مع كواشف مرجعية أخرى، كما هو موضح في الجدول (7).

جدول (7): مقارنة الخصائص الطيفية للكاشف المدروس مع كواشف مرجعية لتحديد الحديد (II).

المرجع	اسم الكاشف	λmax (nm)	pH	ε ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$)	حد الكشف	المجال الخطي
4	4-هيدروكسي-3-(2-هيدروكسي فينيل) ميثلن أمينو بنزن حمض السلفون	415	5	2.27×10^4	0.04 µg/ml	(0.1-5)µg/ml
5	3-هيدروكسي-4-[(2-هيدروكسي بنزليدين) أمينو] نفتالين-1-حمض السلفونيك	420	6	$1.1\times10^{+5}$	0.064 mg/l	(0.1-6)mg/ml
6	5-(4-ايثيل فينيل آزو)-2-هيدروكسي بنزالدهيد أوكسيم	486	5.2	$3.46\times10^{+3}$	0.05 µg/ml	(1-6)mg/ml
8	N-(2- هيدروكسي بنزيليدين) -2- امينو فينول ساليسيلدين -O- أمينو فينول	420	4.8	$5.2\times10^{+4}$	0.004 mg/l	(0.01-1)mg/l
10	2-هيدروكسي-1-نفتاالدهيد-P-هيدروكسي بنزوئيك هيدرازون	405	5	$5.6\times10^{+4}$	(0.095) µg/ml	(0.095) µg/ml
11	هيدرالازين هيدروكلوريد	538	7	-	0.06 µg/ml	(0.1-6) µg/ml
13	2-أمينو-4-(3- نيتروفينيل آزو) بيريدين-3- ول	644	3.8	$1.09\times10^{+5}$	6 ng/ml	(20-450) ng/ml

الاستنتاجات:

تم استخدام كاشف عضوي جديد ولأول مرة في تحديد الحديد الثنائي بطريقة طيفية مباشرة في المجال المرئي؛ إذ شكل معقداً بلون أصفر عند λ_{max}= 415 nm، pH= 5 وبنسبة ارتباط ($C_{Fe:L}$ = 1:2) في درجة الحرارة ^{o}C 50 وزمن تسخين 5 دقائق.

بلغت قيمة معامل الامتصاص المولي $2.664\times10^{+4}$ $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ وثابت تشكل المعقد $4.608\times10^{+3}$ وبحد كشف قدره 0.052mg/l وكانت الخطية محققة ضمن مجال التراكيز mg/l (0.2-6).

المراجع:

[1] MAAROUF, M. KAHILA, B. ISMAIEL, A. 2019, *Chemical Analytical Study for Determination Nickel (II) in Aqueous Solutions Using Organic Reagent (HPHMAB) by Spectrophotometric Method*, Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies-Basic Sciences Series SYRIA. Vol. 41, No. 2, 85-104.

[2] AHMED, M. ISLAM, M. HOSSAIN, M.2015, *A Simple Spectrophotometric Method for the Trace Determination of Iron in Some Real, Environmental, Biological, Food, Pharmaceutical and Soil Samples Using 2-aminophenol*, American Chemical Science Journal BANGLADESH. Vol. 7, No 4, 236-253.

[3] ZANNAT, T. AHMED, M. 2014, *A simple and rapid spectrophotometric method for the determination of iron in environmental, biological, pharmaceutical, food and soil samples using 1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonic acid*, European Journal of Chemistry BANGLADESH. Vol. 5, No. 1, 101-110.

[4] MAAROUF, M. DEBANY, L. 2016, *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*, Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies-Basic Sciences Series SYRIA. Vol. 38, No. 2, 83-97.

[5] MAAROUF, M. ISMAIEL, A. 2024, *Determination of Iron (II) in Aqueous Solutions Using Organic Reagent 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxy benzylidene) amino] naphthalene-1- Sulphonic Acid by Spectrophotometric Method.* Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Sciences Series SYRIA. Vol. 46, No. 5, 81-101.

[6] ABDULLAH, M. 2020, *Spectrophotometric Determination of Fe(II) and Fe(III) Using 5-(4-Ethylphenyl azo) 2-Hydroxybenzaldehyde Oxime Reagent*. Journal of Pure and Applied Sciences IRAQ. Vol. 33, No. 6, 21-29.

[7] CHENG, F. ZHANG, T. SUN, T. WANG, Y. ZHOU, C. ZHU, H. LI, Y.2021, *A simple, sensitive and selective spectrophotometric method for determining iron in water samples,* Microchemical Journal CHAINA. Vol.165, 1-4.

[8] Kumar, V. Singh, M. 2020, *Spectrophotometric determination of Fe(II) using Schiff base ligands derived from salicylaldehyde*. Journal of Analytical Chemistry INDIA. Vol. 75, No. 2, 123-129.

[9] DOOR, N. BAZMANDEGAN-SHAMILI, A. MOGHADAM, M. 2019. *Spectrophotometric determination of iron species using ultrasound-assisted temperature-controlled deep eutectic solvent dispersive liquid–phase microextraction and multisimplex optimisation.* International Journal of Environmental Analytical Chemistry IRAN. Vol. *101*, No. 2, 251-262.

[10] DEVI, V. REDDY, V. 2011. *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 (Hindawi Publishing Corporation) INDIA. Vol. 2012, 1-17.

[11] GONSALVES,A. ARAÚJO,C. GALHARDO, C. 2011. *Hydralazine Hydrochloride: An Alternative Complexometric Reagent for Total Iron Spectrophotometric Determination.* American Journal of Analytical Chemistry (Scientific Research) BRAZIL Vol. 2, 776-782.

[12] GAROLE, D. 2012. *Application of UV Spectrophotometric Method for Estimation of Iron in Tablet dosage form.* International Journal of PharmTech Research INDIA. Vol. 4, No. 1, 309-310.

[13] KASSEM, M. AMIN, A. 2013. *Spectrophotometric determination of iron in environmental and food samples using solid phase extraction. Food Chemistry (ELSEVIER)* EYGPT. Vol. 141, 1941-1946.

[14] DEVI, Ch. KRISHNA, D. 2012. *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, No 3, 256-263.

[15] MAAROUF, M. KAHILA, B. ISMAIEL, A. 2019. *An analytical study by Spectrophotometric method for determination of cobalt (II) in aqueous solutions by using organic reagent (HPHMAB).*Chemistry Research Journal. SYRIA. Vol. 4, No .2, 176-184.

[16] BABAYEVA, K. DEMIR, S. ANDAC, M. 2017. *A novel spectrophotometric method for the determination of copper ion by using a salophen ligand,N,N-disalicylidene-2,3-diaminopyridine*. Journal of Taibah University for Science TURKY. Vol. 11, 808-814.