



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية

كلية العلوم / قسم الكيمياء

بحث بعنوان

## استخدام التصاميم العاملة في التقييم الإحصائي لنتائج تقدير عنصر الكروم طيفيا

بحث مقدم من قبل الطالب : **قيس عوني حسن**

الى مجلس كلية العلوم / قسم الكيمياء وهو كجزء من متطلبات نيل شهادة

البكلوريوس في علوم الكيمياء

بإشراف

الدكتوراه : زينب طارق ابراهيم

2018 م

1439 هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿وَيَسْأَلُونَكَ عَنِ الرُّوحِ قُلِ الرُّوحُ مِنْ أَمْرِ رَبِّي وَمَا أُوتِيتُمْ مِنَ الْعِلْمِ إِلَّا قَلِيلًا﴾

صدق الله العظيم

سورة

الاسراء

اية (85)

قال رسول الله صلى الله عليه واله وسلم

((من سلك طريقاً يلتمس فيه علماً سهل الله له به طريقاً إلى الجنة))

صدق رسول الله



## كلمة شكر

لابد لنا ونحن نخطو خطواتنا الأخيرة في الحياة الجامعية من وقفة نعود إلى أعوام  
قضيناها في رحاب الجامعة مع أساتذتنا الكرام الذين قدموا لنا الكثير باذلين بذلك  
جهودا كبيرة في بناء جيل الغد لتبعث الأمة من جديد...  
وقبل أن نمضي تقدم أسمى آيات الشكر والامتنان والتقدير والمحبة إلى الذين  
حملوا أقدس رسالة في الحياة...

إلى أستاذتي المشرفة على البحث التي تفضلت عليـة بالمعلومات الوفيرة  
والملاحظات المهمة ...  
إلى الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة...  
إلى جميع أساتذتنا الأفاضل.....

والله ولي

التوفيق

قيس عوني

## الخلاصة

يتضمن البحث استخدام الكاشف العضوي 4-[Benzo imidazoly) azo]-2- benzyl phenol (BIABP)

المحضر مختبريا في تقدير الطيفي لكميات نزره من ايون الكروم الثلاثي بعد استخلاصه باستخدام تقنية الاستخلاص بنقطة الغيمة ، المعقد المتكون مع الكاشف يمتص عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم ( 528 ) نانو ميتر عند دالة حامضية ( PH=5 ) الذي استخلص بكفاءة في الطور الغني للتريتون X-114 ومن ثم تقديره طيفيا عند الامتصاص الاعظم في ( 528 ) نانو متر ، اجريت تجارب مختلفة للحصول على الظروف الفضلى المهمة للتحليل من خلال دراسة تاثير العوامل المؤثرة على كفاءة الاستخلاص باستعمال تقني العوامل تتابعيا واستخدام الاطياف العظمة في تحديد الظروف الفضلى بدقة أكثر ومن هذه العوامل الدالة الحامضية (PH) وتركيز الكاشف وكمية المادة السطحية وبتطبيق الظروف المناسبة امكن الحصول على عامل اغناء (110) وضمن مدى خطي (-100 20) gm/ml .

# الفصل الأول

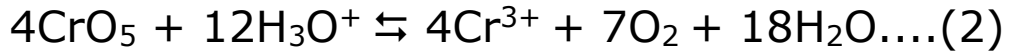
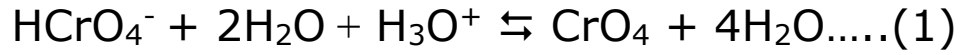
## 1-1 الكروم Chromium

اكتشف الكروم من قبل العالم Vauqueli عام 1797م وتم تحضير فلز الكروم من قبله عام 1798م ويمتلك وزنا ذريا 51.996 غم /مول وعدد ذري 24 ودرجة انصهار ( 1.907 م° ودرجة غليان 2672 م° ووزن نوعي 7.18غم/سم<sup>3</sup>. ويوجد العنصر على هيئة الـ Chromite او خامات الفيروكروم [Fe(CrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> or FeO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] في عام 1799م. يعد هذا المعدن المصدر الطبيعي لفلز الكروم. يمتلك فلز الكروم صفات عديدة منها انه ابيض مائل لزرقة خفيفة (فولاذ رمادي)، معدن صلد وقوي لا تنطفأ لمعته فضلا عن ذلك فهو فعال كيميائيا.

## 2-1 وجوده واستخداماته وتكافؤاته الشائعة

يوجد الكروم بشكل رئيسي بصيغة الكرومايت Chromite وتوسعت استخداماته بشكل كبير نظرا لاهميته الكبيرة في الصناعة بسبب الخصائص التي يضيفها على سبائك الفولاذ المعروفة بفيروكروم بالاضافة الى استخداماته في الطلاء لمنع التآكل ويدخل في صناعة الفولاذ الصلد لانتاج فولاذ لا يصدأ stainless steel ويشكل عدد من السبائك ذات النفع المفيد ومركباته جميعها عبارة عن خامات ملونة واهمها الكرومات Chromates على هيئة كرومات البوتاسيوم K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>، اذ يستخدم ثنائي الكرومات كعامل مؤكسد قوي في التحليل الكمي ومركبات اخرى مثل كرومات الرصاص التي لها قيم صناعية في الصباغة وتكمن اهمية مركبات الكروم ايضا بانها تدخل في صناعة الانسجة كمرسخت اللون ومعقدات البيروكسو التي يكون الكروم فيها بالتكافؤات (IV, V, VI) وجميعها اقل استقرارا وتفكك بالمحلول ببطا محررة O<sub>2</sub> وبعضها متفجرة تحترق بالهواء واهمها Chromium Peroxide CrO<sub>5</sub> ذات لون ازرق غامق ويتكون هذا المعقد المتعادل من معاملة المحلول الحامضي (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) لثنائي الكرومات مع البيروكسيد الهيدروجين وسرعان مايتكون اللون الازرق الغامق لكنه

سرعان ما يتفكك (غير مستقر) الى الكروم (III) ويختفي اللون وكما موضح في المعادلتين الاتيتين:



### 3-1 التاثيرات السمية للكروم والبيئة المحيطة

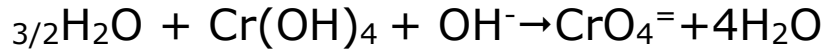
يتواجد الكروم بحالتي تاكسد (III) ، (VI) في المياه الطبيعية والصناعية وثبت ان الكروم (VI) اكثر سمية من الكروم (III) وانه مضر للحيوانات والنباتات ، لهذا التقدير المايكروغرامى له يعني باهتمام كبير ولقد لحظ ان وجود تركيز (1-25) ج.ب.م منه في الماء لايسبب اعراض تسمم ملحوظة وان الحد المسموح به من غبار اوكسيد  $\text{CrO}_3$  هو 0.1 ملغم/م<sup>3</sup> في الهواء ويعد الكروم اكثر سمية من عناصر زمرته ، اذ يعد الموليبيديوم ومركباته اقل سمية من عنصر الكروم ، اما الحد الاعلى السمي المسموح به لسليكات وكاربيدات الموليبيديوم فهو 6 ملغم/م<sup>3</sup> في الهواء ، اما الحد السمي للتلكستن في الماء فهو 0.1 ملغم / لتر وفي الجو 6 ملغم / م<sup>3</sup> وتحتوي الصخور والتراب معظمها على مقادير صغيرة من الكروم والركاز الخام الاكثر شيوعا وهو الكروميت ويتلوث الماء باشكال وجوده على الكرة الارضية كافة نتيجة للتقدم الصناعي الذي مازال يعتمد على الماكنة التي تحتاج الى الهيدروكاربونات وقودا لها والكروم في الطبيعة يكون بالشكل غير الذائب الا ان تاثير الطقس و الاكسدة يمكن ان تحويله الى شكل اكثر ذوبانا ونظرا لمعدل الذوبان المنخفض بوجه عام للكروم فان المستويات الموجودة منه في الماء غالبا ما تكون منخفضة 9.7 ج.ب.م وان تلوث المياه يحدث بسبب افراغ النفايات المحتوية على مركبات الكروم في الانهار وتختلف تراكيز الكروم وفق المناطق



المجاورة لنماذج المياه الماخوذة من الانهار اذ تتراوح بين 4-24 ج.ب.م في نهر دجلة وهي اعلى مما تكون عليه مستويات الكروم 10 ج.ب.م في المياه الخام واقل من الحد الاقصى المسموح به الذي حددته منظمة الصحة العالمية (WHO) 50 ج.ب.م ، بينما تتراوح من 12-82 ج.ب.م في نهر ديالى وشركة صناعة الاصباغ الحديثة في المنطقة الصناعية بالزعفرانية ، وهناك طرائق عدة لمعرفة درجة التلوث هذا اهمها من خلال قياس التغير في تركيز  $O_2$  المذاب في الماء ، اذ توجد تقنيات عدة لهذا القياس أهمها :

#### 4-1 طرائق تقدير الكروم

ان اغلب تحاليل الكروم (بمركباته اللاعضوية والعضوية ) تتضمن تقدير الكروم (III)، (VI) ومن خلال تحليل اثار ضيئلة منه طيفيا ،يعد الكروم واحد من العناصر الاكثر قبولا اذ بالامكان تقديره بحساسية عالية وامكانية فصله بسهولة عن العناصر الاخرى ونظرا لما يتميز بيه الكروم من اهمية بالغه وتطبيقات واسعه جعلت الباحثين يهتمون بتعيينه بطرائق مختلفة ومنها طريق تحليل الكمي الوزني وتعني بترسيب المادة ثم فصلها في وسط قاعدي بوجود هيدروكسيد الامونيوم وعند الترسيب يجب تنظيم الدالة الهيدروجينية بسبب كون هيدروكسيد الكروم يتاثر بصورة او باخرى بهيدروكسيد الامونيوم ومن مساوء هذه الطريقة طول المدة الزمنية المستغرقة في التحليل ويفضل تقدير الكروم بطريقة التحليل الكمي الحجمي على الطريقة الوزنية ، اذ يتفاعل بيروكسيد الهيدروجين كليا مع زياده من الكروم (III) في وسط قاعدي (50%NaOH) متحولا الى الكرومات ومن ثم الى ثنائي الكرومات ويتم تقدير ثنائي الكرومات من خلال تسحيحها مع Fe(II) بأستعمال دليل Sod.diphenyl amine sulphonate وعلى وفق المعادلة الاتية :-



استعملت هذه الطريقة لتقدير  $\text{H}_2\text{O}_2$  بتباع العلاقة الآتية :-  
$$P = \frac{NV}{2} \frac{Mp}{W}$$

اذ ان :-

P، هي كمية البيروكسيد المقدر

Mp، الوزن الجزيئي للبيروكسيد ، W، وزن النموذج الاصلي

NV، الحجم والنورمالية للحديد (II).

### 1-5 ماذا يحدث لعنصر الكروم عند دخوله للبيئة؟

- يمكن العثور على الكروم في الهواء، والتربة، والماء بعد انبعائه نتيجة تصنيع المنتجات القائمة على الكروم، واستخدامها، والتخلص منها وفي أثناء عملية التصنيع.
- في العادة، لا يظل الكروم عالقاً في الجو، لكنه يترسب إلى التربة والماء.
- ويمكن أن يتحول الكروم بسهولة من شكل لآخر في الماء والتربة ويعتمد ذلك على الظروف القائمة.
- لا يكسب السمك المزيد من الكروم في أجسامه عبر امتصاصه من الماء.

### 1-6 ما مدى احتمالية تسبب عنصر الكروم في الإصابة بالسرطان ؟

قررت كلٌّ من وزارة الصحة والخدمات الإنسانية (DHHS ) ، والوكالة الدولية لأبحاث السرطان (IARC ) ، ووكالة حماية البيئة أن مركّبات الكروم (سداسي التكافؤ) هي مسببات معروفة لمرض السرطان.

وقد ثبت أن استنشاق العمال لعنصر الكروم (سداسي التكافؤ) يسبب سرطان الرئة. كذلك يسبب الكروم (سداسي التكافؤ) سرطان الرئة لدى الحيوانات. ولوحظت زيادة في أورام المعدة لدى البشر والحيوانات التي تعرّضت لعنصر الكروم (سداسي التكافؤ) في مياه الشرب.

### 7-1 كيف يمكن أن تحد من خطر التعرّض لعنصر الكروم؟

- يجب تجنب الأطفال اللعب في التربة بالقرب من مواقع النفايات الخطيرة غير المراقبة حيث يتم التخلص من نفايات الكروم.
- الكروم هو أحد مكونات دخان التبغ. تجنب التدخين في أماكن مغلقة مثل غرف المنزل أو داخل السيارة للتقليل من معدل التعرّض لدى الأطفال وأفراد الأسرة الآخرين له.
- على الرغم من أن الكروم (ثلاثي التكافؤ) يمثل عنصرًا غذائيًا أساسيًا فإنه من المتعين تجنب الاستخدام المفرط للمكملات الغذائية التي تحتوي على الكروم.

## 8-1 الطرق الطيفية لتقدير الكروم

أولاً :

تم الإبلاغ عن طريقة طيفية حساسة لتحديد aminoantipyrine-4 في شكل جرعة نقية وكذلك في المستحضرات الصيدلانية ، على أساس تحضير قاعدة Schiff باعتباره يجند الشاليه عن طريق تفاعل تكثيف 4-أمينوتينتينرين مع Isatin لإعطاء (2-1) (3dimethyl-4Isatidine-5-oxopyrazole،phenyl- متبوعاً بإعداد ثلاث معقدات جديدة لهذا النوع المتجانس مع Cu (II) و Ni (II) و Cr (III) في وسط كحولي. تتميز هذه المجمعات المعدة بواسطة FTIR ، CHN ، الأطياف الإلكترونية ، الموصلية المولية ، حساسية مغناطيسية وقياسات نسبة المعادن بواسطة تقنية الامتصاص الذري للهب. وقد تمت مراعاة قانون beer في نطاقات التركيز  $\mu\text{g.ml}^{-1}$  (5-400) ،  $\mu\text{g.ml}^{-1}$  (7-300) &  $\mu\text{g.ml}^{-1}$  (10-250) مع حد الكشف (DL) من  $\mu\text{g.ml}^{-1}$  (0.18) ،  $\mu\text{g.ml}^{-1}$  (0.25) &  $\mu\text{g.ml}^{-1}$  (0.33) لـ Cr (III) و Ni (II) و Cu (II) على التوالي. الطريقة تم تطبيقها بنجاح لفحص الجداول الصيدلانية (Ampyrone). [3]

ثانياً :

يتم دراسة طريقة طيفية سريعة وبسيطة وحساسة لتحديد كميات ضئيلة من الكروم. وتعتمد الطريقة على تفاعل الكروم مع صبغة القرمة النيلية في الوسط الحامضي ووجود الأكسالات كمحفز للتفاعل ، وبعد دراسة طيف الامتصاص للحل الناتج عن انخفاض ملحوظ في شدة الامتصاص. كما حدث (التبييض) لصبغ الألوان ، تم قياس هذا القصر وتناسب طردياً بشكل مباشر مع كمية الكروم (VI) شدة الامتصاص مقابل المحلول برأس صوري على طول موجي

610 نانومتر. تعطى قطعة من الامتصاص مع تركيز الكروم (VI) خطأ مستقيماً يشير إلى أن قانون Beer قد تمت طاعته على مدى 70-0.5  $\mu\text{g} / 25\text{ml}$  ، أي 2.8-0.02 جزء في المليون مع امتصاص مولي للكروم (VI)  $1.71 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  ، مؤشر حساسية Sandell  $0.0030 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$  كان حد الكشف للكروم هو (DL) 0.0012  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$  وانحراف معياري نسبي  $\pm (0.70 - 1.86)$  % يعتمد على مستوى التركيز. تم تطوير هذه الطريقة لتحديد الكروم (III) وتم تطبيقها بنجاح على تحديد الكروم في عينات المياه المختلفة ، والمستحضرات الصيدلانية ، وعينة الصخور القياسية من (MRG-) [4].(1)

### ثالثاً :

طريقة الاستخراج الحساسة والانتقائية المستخدمة للفصل والتركيز المسبق وتحديد الطيف الضوئي لـ Cr(VI) كـ  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$  و Mn (VII) كما  $\text{MnO}_4^-$  من وسط حامضي من HCl باستخدام Janus green B بعد تكوين مجمع رابطة أيون زوج ، تدرس الحالة المثلى للإستخلاص أظهرت 0.1M و 0.05M من HCl مناسبة لكفاءة الإستخراج Cr (VI) و Mn (VII) على التوالي ، في وجود  $50 \mu\text{g}$  Mn (VII) أو  $20 \mu\text{g}$  Cr (VI). مع  $0.8 \text{ ml}$  TritonX-100 1% لاستخراج رابطة أيون زوج من Cr (VI) ، فضلاً عن  $0.5 \text{ ml}$  ل Mn (VII) و 95 درجة مئوية مناسبة لتشكيل CPL ومعقد زوج أيون استخراج لكل من أيونات المعادن ، مع 15 دقيقة. وقت التسخين لكل من أيونات المعادن. ثم دراسة تأثير التدخلات ووجود الكهربائي . تطبق هذه الطريقة لتحديد الطيف الضوئي من Cr (VI) و Mn (VII) في عينات مختلفة. كان طول الموجة من أجل الامتصاص الأقصى لمجموع الأيونات المستخرج هو  $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$  لـ Mn (VII) و  $360 \text{ nm}$  لمركبات Cr (VI). [5]

رابعاً :

سنة : 2005

في هذه الدراسة ، منهجية تحليلية تستند إلى مزيج من *microextraction* السائل  
السائل *dispersive*

مع اختبار الطيف الناجم عن الليزر تم تقييمه في وقت ما قبل التركيز ، *speciation*  
والكشف عن الكروم. واستند الإجراء *microextraction* على حقن الكميات المخصصة  
من *undecanol-1* والإيثانول في محلول العينة الذي يحتوي على المعقدات التي تكونت  
بين *Cr (VI)* و

*diethyldithiocarbamate (DDTC)*. العوامل التجريبية الرئيسية التي تؤثر على  
التعقيد وكان استخراج المعادن (الرقم الهيدروجيني ، تركيز *DDTC* ، مستخلص وحجم  
المذيبات المذيبات)

الأمثل باستخدام تحليل متعدد المتغيرات يتكون من خطوتين: تصميم *Plackett-*  
*Burman* متبوعاً تصميم مركزي مركب (*CCCD*). تحت شروط  
*microextraction* الأمثل ، و

تم تقييم الأرقام التحليلية لجدارة المنهجية المقترحة. تم تطبيق الطريقة في النهاية  
إلى تحليل مواد مرجعية معتمدة لمياه الشرب الصعبة (*ERM® CA011a*) ، مما يؤدي  
إلى نتائج اتفاق جيد مع القيمة المعتمدة. [5]

## 9-1 الطرائق الطيفية للمحاليل

تعتمد هذه الطرائق على العلاقة البسيطة بين امتصاص الشعاع عند طول موجي معين  
وتركيز المكونات الذائبة في المحلول ولا بد من ان تمتلك المحاليل شدة لونية عالية (لكي  
يسمح بتقدير كمياتها الضئيلة ) وحصول عملية الامتصاص الانتخائي من خلال الاعتماد  
على الصفات العامة للتفاعل بالتنظير اللوني وهي الحساسية **Sensitivity** (أي ان لكل  
جزئيه من جزيئات المادة الكيمياوية سعة او قدرة محدودة لامتصاص الضوء ، اذ ان كل  
مادة يراد

تقديرها (عدد من المايكروغرامات) تتحول الى ناتج ملون يعطي امتصاصا 0.001 وحدة امتصاص ) ، والانتقائية **Selectivity** (اذ تعد الطريقة اللونية انتقائية لانها تعتمد على الاختلاف في الاطوال الموجية للمواد ويمكن زيادتها من خلال التحكم بحامضية الوسط والسيطرة على الحالة التاكسدية وغيرها ) ، و الاستقرارية **Stability** (اذ يجب ان يكوم النجاج اللوني مستقر لمدة تسمح بالقياس ، وتكوم هذه الطرائق مفضلة بسبب الخواص التي تمتلكها والسالف ذكرها.

## 10-1 الاستخلاص بنقطة الغيمة

الاستخلاص بنقطة الغيمة هو أسلوب فصل يُستخدم لفصل واستخلاص العناصر النزرة وقد جذبت هذه الطريقة اهتماما كبيرا لكونها تتوافق مع مبدأ الكيمياء الخضراء وكذلك لكون المذيبات العضوية المستخدمة في هذه الطريقة اقل من حيث كميتها وسُميتها من المذيبات التي يتم استخدامها في طرق الاستخلاص الكلاسيكية ، وكذلك تتميز هذه الطريقة ببساطتها وسرعتها وكفاءتها العالية ، وقد تم تطبيق هذه الطريقة على بعض الايونات مثل النحاس في الماء والعينات البيئية . ان المحاليل المائية لمركب (Surfactant) غير الأيوني يصبح غائما عندما تصل درجة الحرارة الى درجة تكون السحابة او الغيمة حيث يتفكك (Analyte) مع كمية صغيرة من (Surfactant) النشطة .

يشير مصطلح (Surfactant) الى عوامل نشطة سطحيا تعمل على تقليل التوتر السطحي للسائل الذي يتم اذابته فيه وهذه العوامل عادة ما تكون عبارة عن مركبات عضوية محبة للجهتين , أي بمعنى انها تتكون من ذيول (Tails) كارهه للماء التي تكون عبارة عن سلسلة هيدروكربونية او حلقة أروماتية تعمل على تقليل الذوبان في الماء .

اما الرؤوس (Heads) فتكون محبة للماء بسبب وجود مجاميع الكتروفيلية او مجاميع أليفة النواة وغالبا ما تكون متأينة وذات تأثير معاكس . يصنف (Surfactant) استنادا الى الشحنة التي تحملها منطقة الرأس المحبة للماء الى :

**Anionic Surfactants-1**

**Cationic Surfactant -2**

**Non-Ionic Surfactant -3**

**Zwitterionic Surfactants -4**

وإن استخلاص الأيونات الى طبقة نقطة الغيمة يعتمد على استخدام كواشف عضوية عالية الميل لتكوين المعقدات مع انتقائية عالية ضمن الظروف المثلى لرفع كفاءة الاستخلاص لتلك الايونات على هيئة معقدات سيما إن الدالة الحامضية لها تأثير مهم في بناء المعقدات المستخلصة الى طبقة نقطة الغيمة

## 11-1 فوائد الاستخلاص بنقطة الغيمة

ان استخدام أنظمة المواد النشطة سطحيا في الاستخلاص بنقطة الغيمة كبديل لطرق الاستخلاص التقليدية مثل استخلاص الطور السائل واستخلاص الطور الصلب له فوائد كثيرة منها :-

1- الكلفة المنخفضة فهو يستعمل ادوات مختبرية بسيطة واقتصادية في الاستهلاك الكيميائي.

2- ذو طريقة عملية بسيطة فهو لا يتطلب مهارة شخصية .

3- له كفاءة عالية ويعطي عامل تركيز عالي جدا لمختلف النماذج العضوية واللاعضوية مع استرجاع عالي بسبب صغر حجم الطور الغني(0.2-0.5ml) الذي يُحصل عليه باستعمال تقنية الاستخلاص بنقطة الغيمة مقارنة بتلك الحجم التي يُحصل عليها من تقنيات الفصل الأخرى.

4- طريقة امنه وخضراء واقل سُمية من طرق الاستخلاص الأخرى وذلك بسبب استخدام الكميات القليلة من المواد السطحية التي تكون غير قابله للاشتعال وقليلة التطاير مما يُقلل المخاطر خلال عملية الاستخلاص.

5- ممكن ربطها مع أنظمة الجريان بصورة تلقائية.

6- لها حد كشف واطى وهي تعطي عامل اغناء عالي الذي يحسن من حساسية نظام الكشف .

7- يمكن تطبيقها لكثير من النماذج الايونات الفلزية والمركبات العضوية ذات الطبيعة المختلفة بالإضافة الى تطبيقها في التحليل الانتقائي(Speciation analysis).



# الفصل الثاني

## الجزء العملي

### 1-2 الاجهزة المستخدمة

1- مطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية ثنائي الاشعاع وذو خلايا من الكوارتز

– UV– Visible-Spectrophotometer-Shimadzu. Japan

-UV– Visible-Spectrophotometer

حيث يستخدم الاول لرسم اطياف كل من محاليل الكاشف والايون الفلزي المعقد بينما الثاني استخدم في بقية التجارب لقياس الامتصاصية للمعقد عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم

PH Meter

2- جهاز قياس الدالة الحامضية

Water bath

3- حمام مائي

Centrifuge-EBA20

4- جهاز الطرد المركزي

## 2-2 المواد الكيميائية وطريقة العمل

المواد الكيميائية المستخدمة في هذا البحث مجهزة من قبل شركات مختلفة هي Merck و B,D,H, Fluka وبدرجة عالية من النقاوة وقد استخدم الماء المقطر في تحضير كل المحاليل اللازمة في هذا البحث .

### تحضير الكاشف العضوي 2-[(Benzo imidazoly) azo]-4-benzyl phenol (BIABP)

هذا الكاشف سبق وان حضر سنة 2015 واعيده تحضيره في هذا البحث

#### تحضير المحاليل القياسية :-

##### محلول الكاشف :-

حضر محلول الكاشف بتركيز ( $10^{-2} \text{ M} * 1$ ) وذلك باذابة (0.15g) منه في كمية قليلة من الايثانول ثم نقل الى قنية حجمية سعة (50ml) واكمل الى العلامة بالايثانول .

##### تحضير ايون الكروم (III) القياسي بتركيز (1000ppm) :-

اذيب (0.0405g) من كلوريد الكروم السداسي المائي في الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى (100ml) ومن هذا المحلول تم تحضير بقية المحاليل الاخرى بالتخفيف المتعاقب .

##### محلول Triton X-114 بتركيز (10% v/v) :-

هذا المحلول حضر بواسطة اخذ (10ml) من Triton X-114 واذابته بالماء المقطر ثم تخفيفه الى العلامة في قنية حجمية سعة (100 ml) .

##### تحضير محلول بفر :-

حضرت محاليل بفر الخلات عند قيم PH مختلفة عن طريق اذابة 0.7708 g من خلات الامونيوم في الماء المقطر و تم ضبطت الدالة الحامضية باضافة حجوم مختلفة من حامض الخليك المركز او الامونيا المركزة ثم اكمال الحجم الى 1L بواسطة الماء المقطر .

## 3-2 دراسة طيف امتصاص الكروم (III) مع الكاشف (BIABP)

اخذ (2ml) من محلول ايون الكروم ذي التركيز (10ppm) في قنينة حجمية سعة (10 ml) واطيف اليه (3ml) من الكاشف بتركيز ( $1 \cdot 10^{-3}M$ ) واكمل الحجم بالماء المقطر ثم اجري مسح طيفي للمحلول مقابل محلول الكاشف المحضر بنفس الطريقة كمرجع وذلك لغرض تحديد الطول الموجي للامتصاص الاعظم للمعدن المتكون ما بين الكوبلت والكاشف .

## 4-2 الطريقة العامة لاستخلاص ايون الكروم (III) باستخدام الاستخلاص بنقطة

### الغيمة

يؤخذ (2ml) من المحلول الحاوي على كمية معلومة التركيز من ايون الكروم (III) ويضاف له (3ml) من الكاشف بنفس التركيز بعد ذلك يضاف له (1ml) من محلول بفر PH=5 ثم يضاف (2ml) من Triton X-114 وتمزج سوية في قنينة حجمية سعة (10ml) وتخفف بالماء المقطر الى حد العلامة ، ثم ينقل المزيج الى انبوبة الطرد المركزي سعة (10ml) حيث يتم تسخين المزيج في حمام مائي بدرجة ( $60^{\circ}C$ ) لمدة (15) دقيقة ثم يتم فصل الأطوار بواسطة جهاز الطرد المركزي ، ويتم زيادة لزوجة الطور بواسطة تبريد المزيج في حمام مائي لمد (5) دقائق وبعد التخلص من الطور المائي يؤخذ الطور ويذاب باستخدام (3ml) من الايثانول ومن ثم يعين ايون الكروم طيفيا عند الطول الموجي الاعظم له.

## 5-2 تحديد الظروف الفضلى للاستخلاص بنقطة الغيمة لايون (Cr III) باستخدام الكاشف (BIABP)

### 1- تأثير الدالة الحامضية :-

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10ml) و اضيف الى كل منها (2ml) من محلول ايون الكروم (III) بتركيز (1ppm) و(3ml) من الكاشف بتركيز ( $1 \cdot 10^{-3}m$ ) و اضيف لها (2ml) من (Triton X-144) ثم اضيف اليها كميات مختلفة من بفر الخلات بالمدى (3-8) و اكمل الحجم بالماء المقطر الى العلامة ثم طبقت عليها طريقة الاستخلاص بنقطة الغيمة المذكورة سابقا وقيست الامتصاصية عند طول موجي الاعظم .

### 2- تأثير تركيز الكاشف (BIABP) :-

اخذت مجموع من القناني الحجمية سعة (10ml) و اضيف الى كل منها (2ml) من محلول ايون الكروم الثنائي بتركيز (1ppm) و اضيف اليها حجوم مختلفة من الكاشف تتراوح من (5-1) بتركيز ( $1 \cdot 10^{-3}M$ ) و اضيف اليها (2ml) من (Triton X-114) عند PH المتلى و اكمل الحجم بالماء المقطر الى العلامة ثم طبقت عليها طريقة الاستخلاص بنقطة الغيمة وقيست الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم .

### 3- تأثير كمية (Triton X-114) :-

تم اضافة حجوم مختلفة من (Triton X-114) بتركيز (10% v/v) تتراوح من (1-5) مع بقاء الظروف الاخرى ثابتة ثم قيس الامتصاصية لكل محلول عند الطول الموجي الاعظم بعد تطبيق تقنية الاستخلاص بنقطة الغيمة .

## 6-2 تعيين الظروف الفضلى باستخدام التصاميم العاملة

تم اجراء التصميم العملي لعاملين من العوامل المؤثرة على تكوين المعقد لمعرفة تأثير تلك العوامل ذات الدور المهم في عملية تكوين المعقد وعملية الاستخلاص، العاملان هما تأثير الدالة الحامضية وتأثير تركيز الكاشف مستويات العوامل حُددت بإشارة (-) للمستوى الواطئ وبإشارة (+) للمستوى العالي وبإشارة (0) لمعدل المستويين وكما مبين بالجدول التالي ( الجدول رقم(1) يوضح إشارات العاملين لثلاث مستويات لمعقد الكروم الثنائي )

المستوى			العامل
+	0	-	
8	5.5	3	PH
5	3	1	C <sub>R</sub>

جدول رقم (1)

## 7-2 تحضير منحني المعايرة

تم تحضير عدة محاليل قياسية بتركيز مختلفة لايون الكروم (III) تتراوح من (20- 100ppm) في قناني حجمية سعة (10ml) واضيف لها حجوم المثلى من محلول البفر والكاشف العضوي ومادة (Triton X-114) واكمل الحجم بالماء المقطر الى العلامة وطبقت عليها الطريقة العامة للاستخلاص بنفطة الغيمة ثم قيست الامتصاصية لها عند الطول الموجي للامتصاص الاعظم ضد محلول البلانك المحضر بطريقة متماثلة الظروف بدون وجود الايون الفلزي .

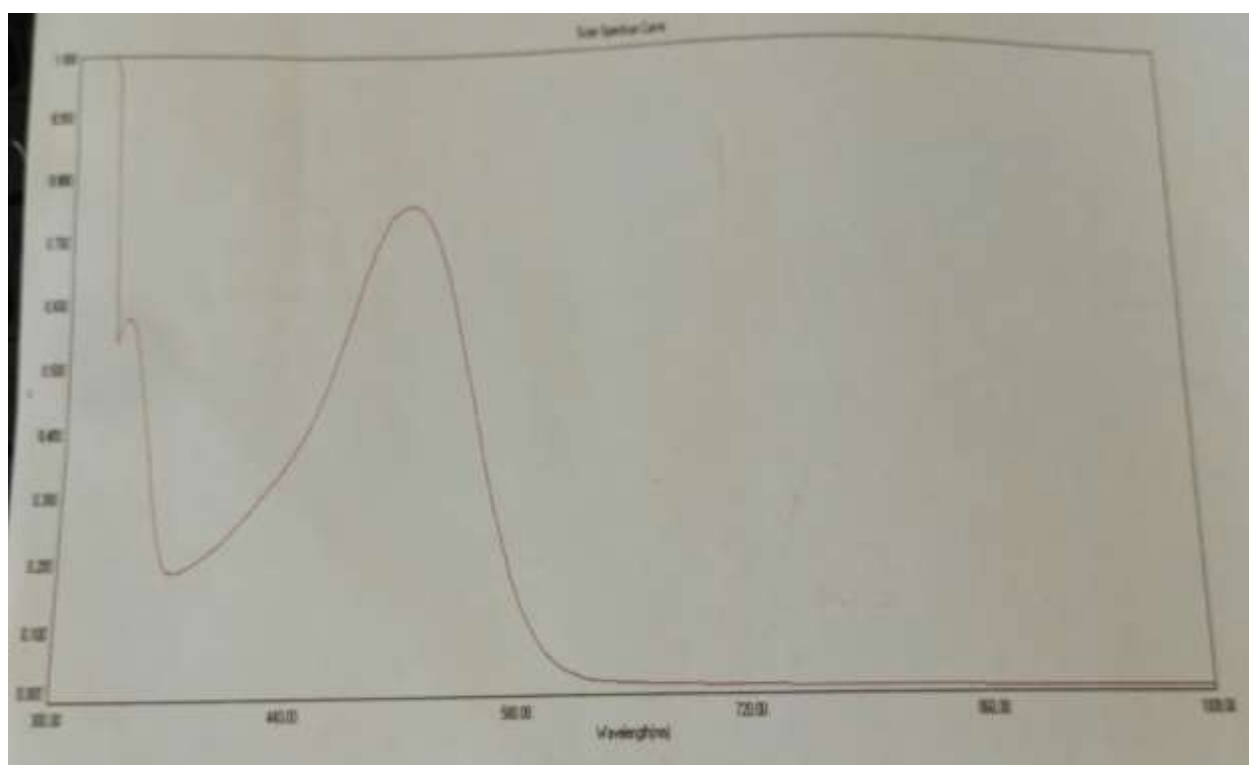
# الفصل الثالث



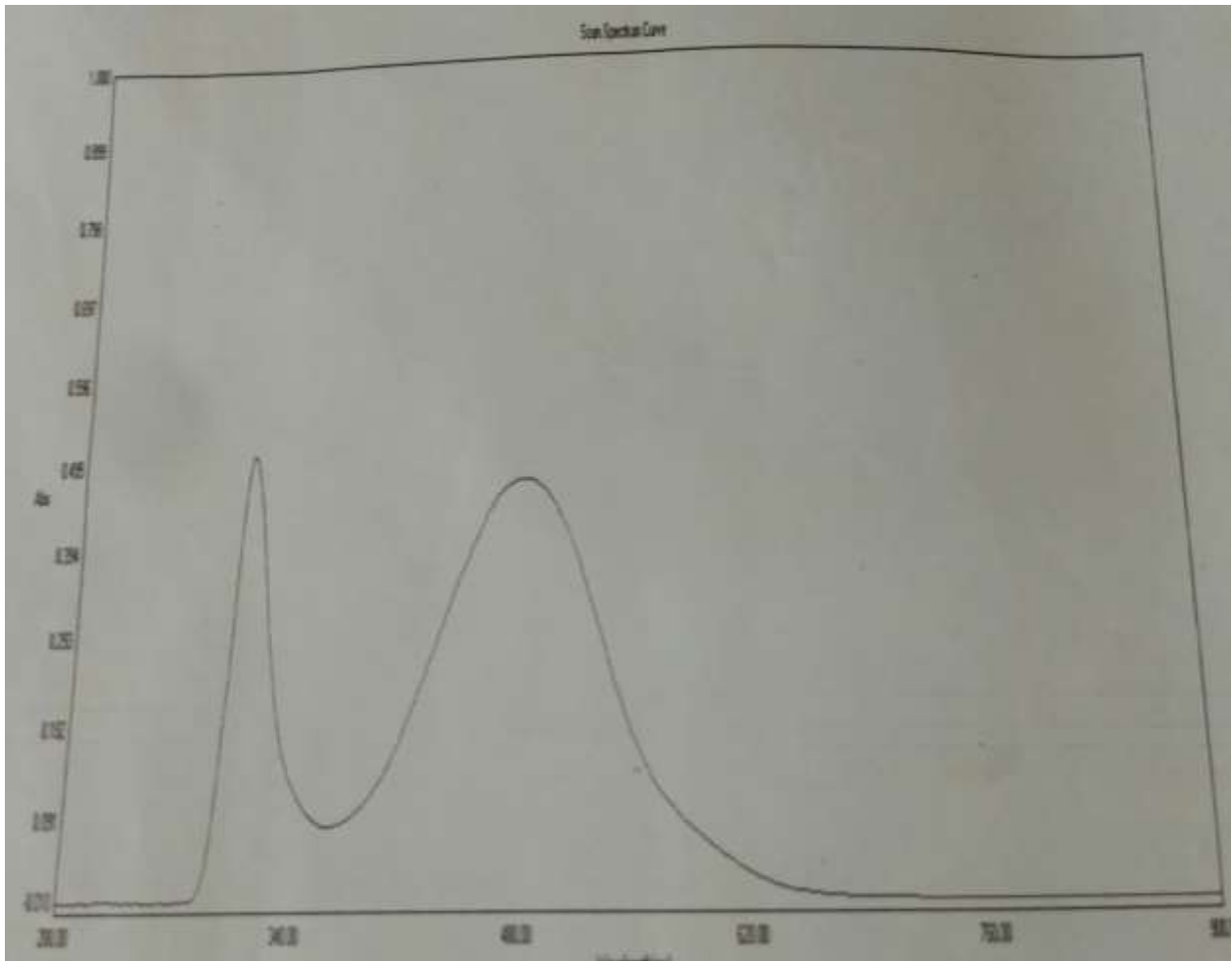
### 3-1 النتائج والمناقشة

#### 1- دراسة طيف امتصاص محلول معقد الكروم (III) مع الكاشف العضوي

تم اجراء مسح طيفي لمعقد محلول الكروم الثلاثي مع الكاشف (BIABP) بوجود المادة السطحية (Triton X-114) مقابل محلول الكاشف المحضر بنفس الطريقة كمرجع وذلك لتحديد الطول الموجي للامتصاص الاعظم للمعقد المتكون ما بين الكروم والكاشف شكل (1 و2) يوضح طيف الاشعة المرئية للمعقد المتكون حيث اظهر الشكل حزمة رئيسية عند الطول الموجي (528) نانو ميتر تعود الى الانتقال ( $n \rightarrow \pi^*$ ) العائد لمجموع الازو الخاصة بانتقال الشحنة .



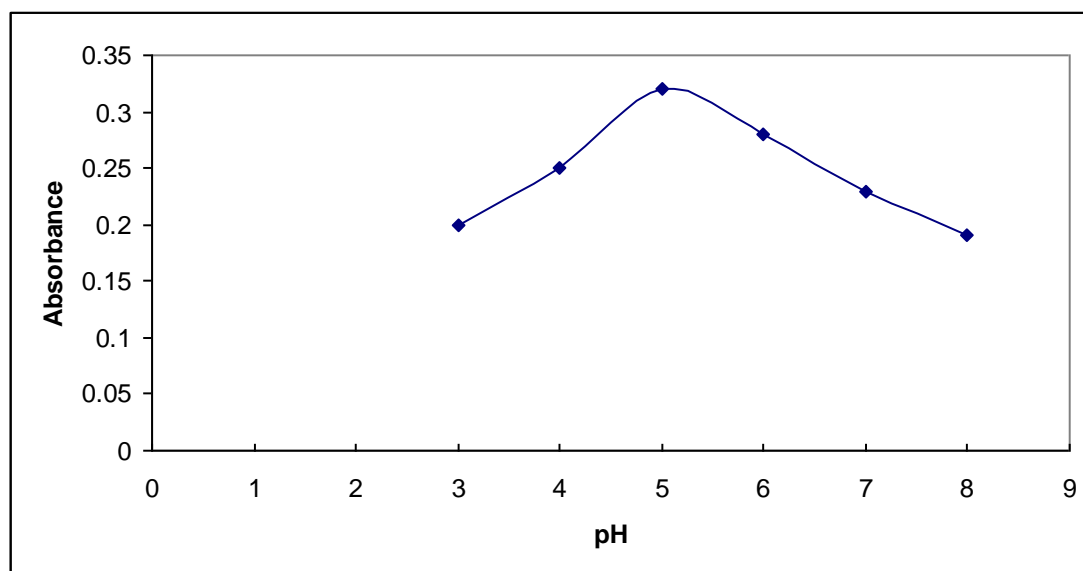
شكل رقم (1)



الشكل رقم (2)

## 2- دراسة تأثير الظروف الفضلى لتكوين المعقد

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية على استخلاص معقد الكروم (III) مع الكاشف (BIABP) عن طريق تسجيل قيم الامتصاصية عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم لمدى PH يتراوح بين (3-8) باستخدام محاليل ذات PH مختلفة من بفر الخلات ، التجربة أنجزت باستخدام الكاشف (BIABP) بتركيز ( $1 * 10^{-3} M$ ) واستخدام مادة (Triton X-114) بتركيز (10% v/v) والنتائج موضحة بالشكل (3)

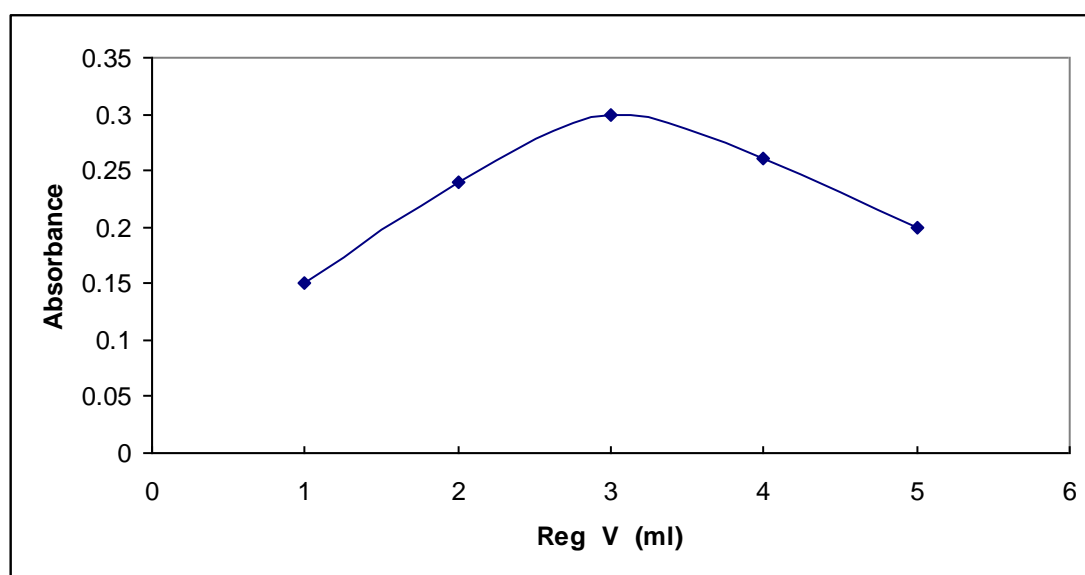


الشكل رقم (3)

يلاحظ من الشكل (3) ان الامتصاصية تزداد في البداية مع زيادة الدالة الحامضية وتصل الى اعلى قيمة عند (PH=5) ثم تنخفض الامتصاصية تدريجيا بسبب التفكك الجزئي للمعقد عند قيم PH العالية

### 3- تأثير تركيز الكاشف

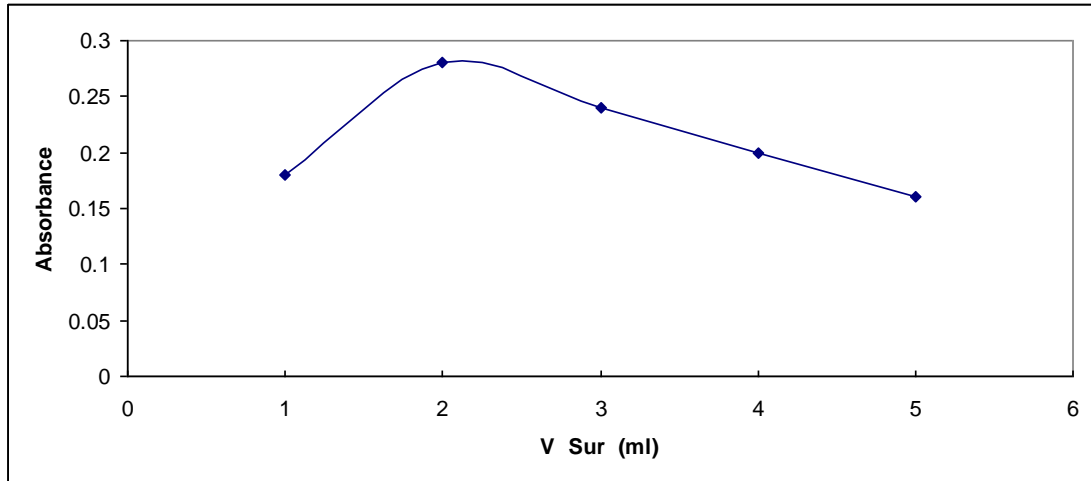
تم دراسة تأثير تركيز الكاشف (BIABP) على معقد الكروم (III) عن طريق قياس الامتصاصية وفقا الى الطريقة العامة للاستخلاص بنقطة الغيمة للمحلول الحاوي على (20mg/L) من الكروم و(Triton X-114) بتركيز (10% v/v) وكميات مختلفة من الكاشف (BIABP) تراوحت من (1-5ml) والنتائج موضحة بالشكل (4) .



الشكل رقم (4)

#### 4-تأثير تركيز (Triton X-114)

الشكل (5) يوضح تأثير تغير كمية (Triton X-114) على امتصاصية المعقد المتكون بين ايون الكروم (III) والكاشف (BIABP) بعد تطبيق الطريقة العامة للاستخلاص بنقطة الغيمة حيث أضيفت كميات مختلفة من (Triton X-114) بتركيز (10% v/v) بحدود (2ml) مع تثبيت الظروف الأخرى والنتائج تشير الى ان حجم (2ml) من (Triton X-114) هو الحجم الأفضل لإعطاء اعلى امتصاصية للمعقد المتكون .



الشكل رقم (5)

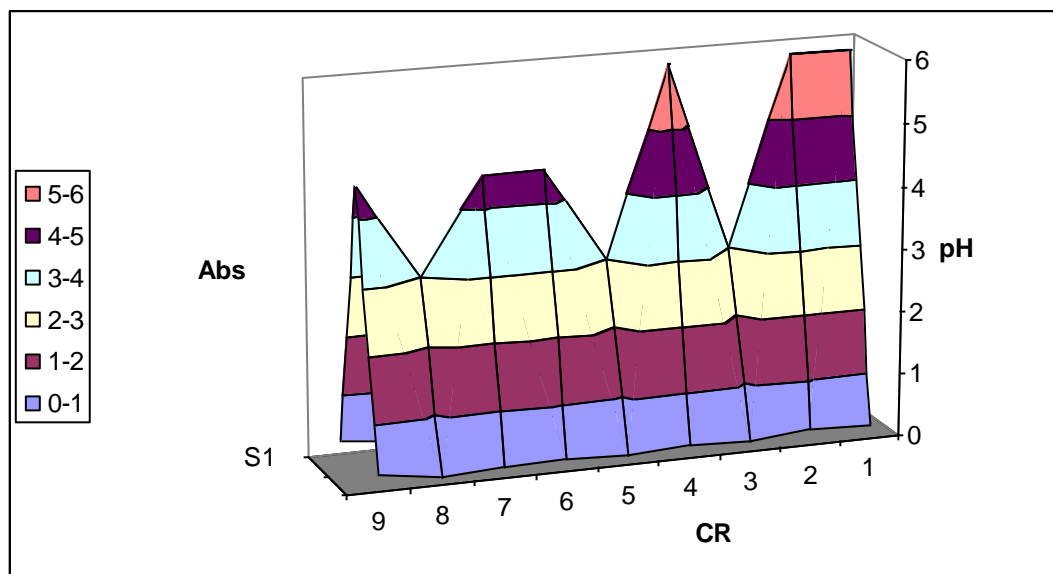
### 2-3 تعيين الظروف الفضلى باستخدام التصاميم العاملة

لتقييم النموذج وتعيين الظروف المثلى للمتغيرات المهمة (الدالة الحامضية و  $ph$  وتركيز الكاشف  $C_R$ ) أجريت التصاميم العاملة لها في ثلاث مستويات جدول رقم (2) وان قيم الامتصاصية لكل قراءة موضحة بالجدول التالي

الامتصاصية	القيمة الحقيقية			الإشارة		القياس
	$C_R$	PH		$C_R$	PH	
0.157	0.3	6	+	+	1	
0.228	0.1	6	-	+	2	
0.137	0.3	3	+	-	3	
0.203	0.2	6	0	+	4	
0.140	0.2	3	0	-	5	
0.181	0.3	4.5	+	0	6	
0.259	0.1	4.5	-	0	7	
0.138	0.1	3	-	-	8	
0.281	0.2	4.5	0	0	9	

جدول رقم (2)

ومن هذه القيم رسمت الاستجابة على شكل ثلاثي الابعاد (3D) كما مبين في الشكل رقم (6) التالي

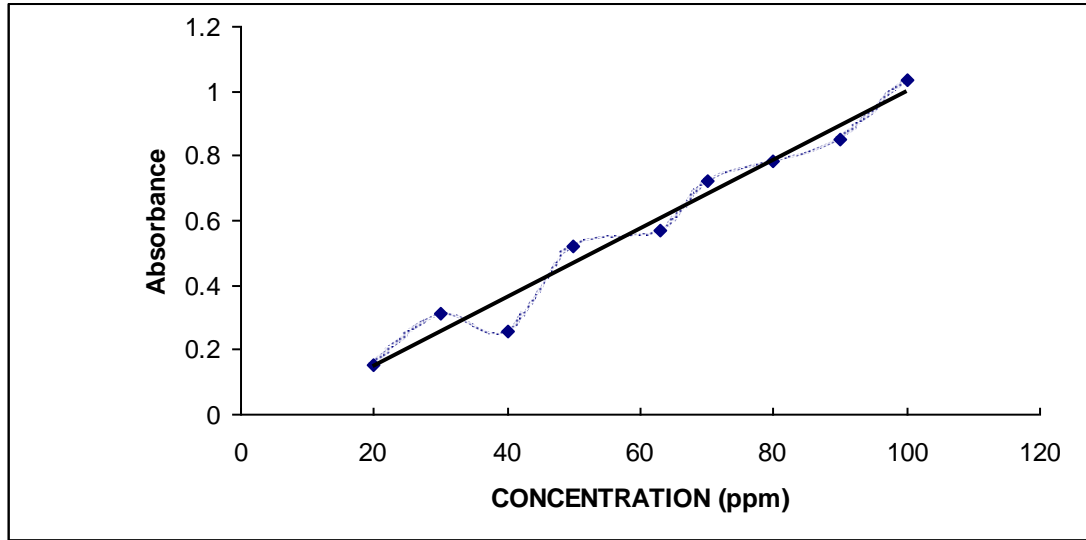


الشكل رقم (6)

ومن خلال الشكل (6) نلاحظ انه من الضروري الحفاظ على قيم PH ما بين (3-4) بقيمة مُتلى  $PH=3.5$  وهي قريبة من القيمة التي حصلنا عليها عن طريق تعيين الظروف المُتلى الكلاسيكية

### 3-3 منحنى المعايرة :-

تحت الظروف المثلى التي حصلنا عليها من تطبيق تقنية الاستخلاص بنقطة الغيمة تم الحصول على منحنى معايرة خطي عن طريق رسم قيم الامتصاصية ضد تراكيز ايون الكروم (III) والشكل (7) يوضح النتائج حيث يلاحظ من الشكل (7) ان مدى الخطية يتراوح بين التراكيز (PPM 20-100) ومنه حصلنا على عامل اغناء بقيمة (110)



شكل رقم (7)



## المصادر

1. كتاب دليل الباحثين في التحليل الاحصائي للبيانات باستخدام برنامج (Minitab),تاليفد.اسامه ربيع امين (2007)
2. K.G.AL-Adely and F.H.Hussein .Natio J.of chem,1,87(2001)
3. Ahmed H.Ismail & Jwan A.Abdul-sattar. 2009  
Department of Chemistry, College of Science, University of Al-Musansiriya Baghdad, Iraq.
4. *Najih H.Shekho & Hind A. Mahmoud* , 2016 Department of Chemistry, College of Science, Mosul University
5. Dr. Shawket Kadhim Jawad , 2011 Dept. of chemistry/college of education for Girls/Kufa University/Republic of Iraq
6. Ibrahim .ZT, Khammas ZAA , Khadhim KJ .Determination of micro amounts of Fe (II) AND Fe (III)in tea and rice sample by cloud point extraction spectrophotometry using anew chelating agent .Int . J.chemSci ,12 (4):1189-1207,(2014)
7. K.Brugger"Coordination chemistry:Expermental methods" London Butter worths,England(1973).
8. A.B.P. Lever."Inorganic Electronic Spectroscopy" Amsterdam-London, (1968).
9. AL- hamdani,A.A.S; J.Um-Salama.Sci.,2, 2 (2008).

10. Geary, w.j., "The Use of Conductivity Measurements Inorganic Solvents for The Characterization of Coordination Compounds"., *Coord.Chem. Rev.*,7 (1971).
11. Yildiz,E and Boztepe,H., *J.Chem.Turk.*,26, 897-903(2002).
12. Korn,M; Ferreira,A; Texeira,L and Costa,A; *J.Braz.Chem .Soc .*,10, 46(1999).
13. Vicente,J;GIL-Rubio,J and Barquero,N., *J.Poly.Sci.*,43,1-6(2005).