جامعة القادسية
University of Al- Qadisiyah
Faculty of Science
كلية العلوم

بحث بعنوان

فصل واغناء عنصر المنغنيز باستخدام الاستخلاص بنقطة الغيمة

بحث مُقدم من قبل الطالب(قاسم محسن ساجت)

إلى مجلس كلية العلوم-قسم الكيمياء-وهو كجزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في علوم الكيمياء

بأشراف

الدكتورة زينب طارق إبراهيم

شكر وتقدير

الحمد لله والشكر له بما من علينا من نعمة والصلاة والسلام على خير عباده الامين محمد واله الاطهارواصحابه الغر الميامين

اتقدم بجزيل الشكر والامتنان الى ابي وامي الذين وقفو معي في طول مسيرتي الدراسية .حيث لاطالما تمنو ان يروني في هذه المرحلة المتقدمة وها انا في هذا البحث احاول ان احقق جزء مما يتمنوون .....

وكذالك اتقدم بجزيل الشكر والتقدير والامتنان الى استاذتي (**الدكتورة زينب طارق إبراهيم**) على ما بذلته من جهد ووقت لغرض الاشراف على بحثي ومتابعتها المستمرة لي بافكارها الجميلة فجزاها الله خير الجزاء

كما اتقدم بخالص الشكر والتقدير الى جميع الاساتذة المحترمين في كلية العلوم /قسم الكيمياء على كل معلومة تعلمتها منهم

واخيرا اشكر جميع اصدقائي الذين لم يبخلو علي بجهد او معلومة.

الفهرس

الخلاصة ٤

الفصل الاول

الكواشف العضوية وأهميتها ٦
الاستخلاص بنقطة الغيمة ٧
فوائد الاستخلاص بنقطة الغيمة ٨
كيمياء المنغنيز ٩
الطريقة الطيفية ٩
التحليل الطيفي ١٠
الاثارة الالكترونية ١١
الاطياف الاتكترونية ١٢-١٣
اعتبارات مهمة في منهج البحث التجريبي ١٣

الفصل الثاني

الجزء العملي

الأجهزة المستخدمة ١٥
المواد الكيميائية وطرق العمل ١٦
دراسة طيف الامتصاص محلول ايون المنغنيز ١٧

الطريقة العامة لاستخلاص ايون المنغنيز ١٧
تحديد الظروف الفضلى للاستخلاص بنقطة الغيمة ١٧
تعيين الظروف الفضلى باستخدام التصاميم العاملية ١٨
تحضير منحني المعايرة ١٩

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة ٢١-٢٤
تعيين الظروف الفضلى باستخدام التصاميم العاملية ٢٥
منحني المعايرة ٢٦
المصادر ٢٧

الخلاصة

تضمن البحث استخدام الكاشف العضوي ٢-{٢-(٥-نيتروثيازوليل ازو-٨- هيدروكسي كوينولين)}

(٥-NTA٨HQ)

المُحضر مختبريا في التقدير الطيفي لكميات نزرة من ايون المنغنيز الثنائي بعد استخلاصه باستخدام تقنية الاستخلاص بنقطة الغيمة ،المعقد المتكون مع الكاشف يمتص عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم (٦١٥)نانو متر عند دالة حامضية (PH=٥)الذي استخلص بكفاءة في الطور الغني للتريتون٤١١-X ومن ثم تقديره طيفيا عند الامتصاص الأعظم في (٦١٥)نانومتر ،أجريت تجارب مختلفة للحصول على الظروف الفضلى المهمة للتحليل من خلال دراسة تأثير العوامل المؤثرة على كفاءة الاستخلاص باستعمال تقفي العوامل تتابعيا في تحديد الظروف الفضلى بدقة اكثر ومن هذه العوامل الدالة الحامضية (PH) وتركيز الكاشف وكمية المادة السطحية وبتطبيق الظروف الفضلى امكن الحصول على عامل اغناء (٩٣)وضمن مدى خطي يتراوح

µg/ml(١٠-٧٠)

الفصل الأول

١ـ١ الكواشف العضوية واهميتها في الكيمياء التحليلية (1)

تحظى العديد من الكواشف الكيمياوية وخاصة الكواشف العضوية بأهمية كبيرة في مجالات عديدة في الكيمياء , كالكيمياء التحليلية واللاعضوية والحيوية والطبية .

ان هذه الكواشف لها القابلية على الارتباط التناسقي بالعديد من الفلزات لاحتوائها على مجاميع حامضية او/ و مجاميع قاعدية لها مزدوجات الكترونية غير أصريه مكونة ما يسمى بالمعقدات التناسقية .

لقد انتشرت تلك الكواشف بشكل واسع ولاقت تطبيقات واستخدامات عديدة وذلك للمحاسن التالية التي تمتاز بها :

١ـ**انتقائيتها العالية**: حيث يمكن إجراء عمليات الترسيب والفصل لأيون فلزي دون غيره بواسطة كاشف معين .

٢ـ **الترسيب المشترك :** ان الرواسب التي تكونها هذه الكواشف مع الفلزات ذات طبيعة تساهمية غير ايونية لذلك لاتتلوث بالشوائب الايونية أي انها خالية من الترسيب المشترك .

٣ـ**الاوزان الجزيئية العالية** : هذه الصفة تسمح لها بالحصول على راسب كبير نسبيا رغم الكمية الضئيلة من الايون الفلزي، وهذا ما يسمح لها بان تكون كواشف مهمه في التحاليل الكمية الدقيقة (Microanalysis) .

٤ـ**الألوان المميزة لمعقداتها** : وهذا ما يجعلها ملائمة في التحليل الوصفي واللوني وفي الكشوفات البقعية .

٥ـ **ذوبان معقداتها في المذيبات العضوية :** لذلك تستخدم في عمليات الفصل بالاستخلاص بالمذيب .

وبالرغم من المحاسن السابقة التي تمتاز بها الكواشف العضوية فلها بعض **المساوئ**التالية :

١ـ**ذات تطايريه عالية** : حيث تتأثر بالحرارة لضعف الاواصر بين جزيئاتها .

٢ـ **تعتبر مركباتها لا قطبية :** حيث لا تذوب في الماء مما يجعلنا ان لا نستخدم المذيبات القطبية كالماء في تحضير محاليلها .

٣ـ**نقاوتها القليلة** :لا يمكن تحضيرها بنقاوة عالية حيث تتكون لبعضها ايزومرات عند التحضير.

ففي مجال الكيمياء التحليلية لها المقدرة على تكون معقدات تناسقية ذات الوان مميزة ، وما يزيد في أهميتها في هذا المجال قدرتها على الانتقائية والحساسية العاليتين ،ومثال على ذلك استخدام كاشف (DMG)للكشف عن وتقدير النيكل ، واستخدام الاليزارين في الكشف عن وتقدير الألومنيوم .

١-٢ الاستخلاص بنقطة الغيمة (2)

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 تَكون 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 تكونمتأينة وذات تأثير معاكس . يصنف (Surfactant) استنادا الى الشحنة التي تحملها منطقة الرأس المحبة للماء الى :

١- **Anionic Surfactants**

٢- **Cationic Surfactant**

٣- **Non-Ionic Surfactant**

٤- **Zwitterionic Surfactants**

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

١-٣ 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 :-

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

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

٣-له كفاءة عالية ويعطي عامل تركيز عالي جدا لمختلف النماذج العضوية واللاعضوية مع استرجاع عالي بسبب صغر حجم الطور الغني(٠,٢-٠,٥ml) الذي يُحصل عليه باستعمال تقنية الاستخلاص بنقطة الغيمة مقارنة بتلك الحجوم التي يُحصل عليها من تقنيات الفصل الأخرى.

٤-طريقة امنه وخضراء واقل سُميه 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.

٥-ممكن ربطها مع أنظمة الجريان بصورة تلقائية.

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

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

١-٤كيمياء المنغنيز

المنغنيز هو عنصر كميائي ذو الرمز الكيميائي (Mn) عدده الذري (٢٥). يمكن العثور عليه كعنصر حر في الطبيعة (غالبا ما يكون متحدأ مع الحديد) أو في العديد من المعادن. يعتبر المنغنيز معدن ذو أهمية صناعية كبيرة وخاصة في مجال صناعة الستانلس ستيل (الفولاذ المقاوم للصدأ). تاريخيا, سمي المنغنيز لمعادن سوداء كثيرة (مثل البيرولوزيت) من نفس منطقة ماغنيزيا باليونان والذي اعطي له أسماء متقاربة مثل ماغنيزيوم ,ماغنيتايت وأكسيد الحديد الأسود. في منتصف القرن الثامن عشر، قام العالم السويدي كارل ويلهيلم باستخدام البيرولوزيت لإنتاج الكلور.كان كارل وعلماء آخرين علي يقين من أن البيرولوزيت (المعروف الآن باكسيد المنغنيز) يحتوي علي عنصر جديد ولكنهم لم يستطيعوا عزله.و استطاع العالم يوهان جوتلبك جان في عام ١٧٧٤ عزل أول عينة من المنغنيز التي تحتوي علي شوائب وذلك عن طريق اختصار ثاني أكسيد الكربون يستخدم فوسفات المنغنيز لمعالجة الصدا والتاكل لحماية الصلب وتبعا لحالتهم المؤكسدة فان ايونات المنغنيز لها ألوان كثيرة وتستخدم صناعيا كأصباغ تعتبر البرمنجنات القلوية وقلويات المعادن كعوامل مؤكسدة قوية. يستخدم ثاني أكسيد المنغنيز ككاثود (يقبل إلكترونات) في الخلايا الجلفنية والخلايا الجافة التي يتم التخلص منها وفي البطاريات. في علم الأحياء، تعمل ايونات المنغنيز (II) كعوامل مساعدة لمجموعة كبيرة من الانزيمات متعددة الوظائف. تعتبر انزيمات المنغنيز عامل أساسي لإزالة السموم التي تتعامل من الجذور الحرة التي تتعامل مع الأكسجين. للمنغنيز أيضا أهمية أثناء تجميع الأكسجين وذلك خلال عملية البناء الضوئي للنبات. ويعتبر هو الاثر المعدني لكل الكائنات الحية. في الكميات الكبيرة وبنشاط أكبر عن طريق الاستنشاق يمكن أن يتسبب المنغنيز في تسمم الثدييات مع الضرر العصبي الذي لا رجعة فيه في بعض الأحيان. و يكثر في الأردن في منطقتين هما: فينان، وادي عربة و يستعمل في صناعة بطاريات السيارة و الدهانات

١-٥ الطريقة الطيفية Spectrophotometric Method

تعتمد هذه الطريقة على العلاقة البسيطة بين امتصاص الشعاع عند طول موجي معين وتركيز المكونات الذائبة في المحلول , ولأجل تقدير هذه المكونات فأنها تُحول في الغالب الى معقدات ذائبة باستخدام كواشف عضوية ومن خصائص هذه الطريقة و التي جعلتها مفضلة هي تنوع استخدامها (Versatility) وحساسيتها (Sensitivity) ودقتها الناتجة من الانتقائية العالية للمادة المراد تحليلها عند اطول موجية معينة وكذلك ملائمة وسهولة تطبيقها.

تعتمد هذه الطريقة على تطبيق قانون بير في الامتصاصية الذي يتضمن قياس قمم الامتصاص للمحلول عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم .

١-٦التحليل الطيفي

هو تحليل للضوء المنبعث أو المنعكس عن أية مادة بواسطة جهاز خاص يطلق عليه اسم المطياف. ولكل مادة طيفها المميز الذي لايطابق أية مادة أخرى[١]. ويمكن تعرّفها عن طريق خطوط سوداء تظهر في أماكن محدودة من مقياس الطيف، والطيف نفسه ينشأ أساسًا من مرور الضوء في منشور زجاجي. القوانين الأوليّة لتحليل الطيف، والمعروفة عمومًا باسم قوانين كيرشوف، تقسّم الطيف المنبعث على النحو التالي

المواد الصلبة، أو الغازات الكثيفة: تنتج عند تسخينها طيفًا مستمرًا.

الغازات منخفضة الكثافة: تنتج عند تسخينها طيفًا منبعثًا.

مصدر للطيف المستمر يظهر من خلال غاز بارد منخفض الكثافة ينتج خط من الطيف الممتص.

إستخداماتها

يستخدم في الكيمياء الفيزيائية والتحليلية للكشف عن وجود المواد المختلفة في عينة ما من خلال تحليل الاطياف المنبعثة او الممتصة بواسطة هذه المواد.

في الفلك والاستشعار عن بعد (Remote sensing). أغلب التلسكوبات الكبيرة تحمل أجهزة مقاييس طيفية تستعمل لقياس التركيب الكيميائي والخواص الفيزيائية للاجسام الفلكية أو لقياس سرعاتها من تأثير دوبلر على خطوطها الطيفية.

جهاز التحليل الطيفي في مجال الأشعه المرئية وفوق البنفسجية

يسلك الضوء المرئي سلوك الضوء فوق البنفسجي في كثير من مظاهره حيث أن كلاهما ينتج عن إمتصاصة إثارة إلكترونية في الجزيئات . كما أن أغلب الأجهزة التي تستخدم في طرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة المرئية هي نفسها التي تستخدم في طرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق البنفسجية . لذا فقد جرت العادة على دراستهما معاً . ويغطي هذان الطيفان المجال من ٢٠٠ إلى ٨٠٠ نانو ميتر (ميلي ميكرون.)

مطيافية فوق البنفسجية والمرئية UV and Visible Spectroscopy

المطيافية الإلكترونية هي أحد أنواع الدراسات الطيفية والتي تعتمد على إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية ، ولقد سميت بهذا الإسم لأن إمتصاص الأشعة في هاتين المنطقتين يؤدي إلى إثارة الإلكترونات في الجزيء الذي يمتص تلك الأشعة.

١-٧الإثارة الإلكترونية:

كما هو معروف تتكون الجزيئات من ذرات كل منها يتألف من نواة ومن إلكترونات تدور حولها في مستويات طاقة محددة . فإذا إمتصت الجزيئات طاقة معينة إنتقلت الإلكترونات من مستوى الطاقة الأدنى (ground state)إلى مستوى طاقة أعلى . (excited state) وهذا مايدعى بالإثارة الإلكترونية . ولكي يسبب شعاع ضوئي إثارة إلكترونية ينبغي أن يكون هذا الشعاع في مجال الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية . وتردد الشعاع الممتص يرتبط بالطاقة بالعلاقة E =hu : هذا ويوجد في الجزيئات العضوية ثلاث أنواع من الإلكترونات

الأولى إلكترونات مشتركة في رابطة مشبعة كالرابطة بين الهيدروجين والكربون ، والكربون والكربون في المركبات المشبعة وتسمى هذه الرابطة برابطة σ وكمية الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترونات الرابطة σ أكبر بكثير من طاقة الأشعة فوق البنفسجية لذا فإن المركبات المشبعة لاتمتص في هذا المجال لذا تستعمل عادة كمذيبات جيدة .

والنوع الثاني من الإلكترونات تلك التي تشترك في رابطة غير مشبعة . وهذه المركبات تحتوي عادة على رابطة σ ورابطة π وكمثال على المركبات التي تحتوي على ثلاث روابط متناوبة (conjugated) البنزين وهيكساتترايين المتناوب.

والنوع الثالث من الإلكترونات هي التي لاتشترك بروابط بين الذرات وهذه تدعى بإلكترونات n الحرة . والمركبات العضوية المشبعة لاتحوي إلكترونات n لأن كل الإلكترونات في المستويات الخارجية للكربون والهيدروجين تشترك في الروابط الكيميائية . أما المركبات العضوية التي تحوي النيتروجين والأكسجين والكبريت والهالوجينات فإنها تحتوي على إلكترونات n ويمكنها أن تمتص الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية لأن هذه الأشعة يمكنها إثارة الإلكترونات. n
والخلاصة أن الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية يمكن أن يمتصها مركب يحتوي على ذرة نيتروجين أو أكسجين أو هالوجين أو كبريت أو يحوي على رابطة غير مشبعة وتسمى المجموعة التي تحوي ذلك بالمجموعة الماصة أو الكروموفور. (chromophore)

١-٨الأطياف الإلكترونية: Electronic Spectra

الطيف الإلكتروني لمركب ما عبارة عن منحنى يوضح تغير شدة الإمتصاص (الإمتصاصية) مع تغير طول موجة الأشعة المارة في محلول المركب تحت الدراسة . ويهمنا من هذا المنحنى معرفة طول الموجة التي تكون عندها شدة الإمتصاص أكبر مايمكن ويرمز لها بالرمز max λ وكذلك معامل الإمتصاص المولي ε عند هذه الموجة . وترتبط شدة الإمتصاص (A) بتركيز المحلول (C) وطول الخلية (L) بالمعادلة التالية:

$$A = \varepsilon cl$$

وتعرف هذه المعادلة أحياناً بإسم قانون لامبرت- بير ومنها يتضح أن شدة الإمتصاص للمركب (أو إمتصاصية المركب) تتناسب تناسباً طردياً مع كل من التركيز المولي (C) وطول الخلية (L) ، وأن معامل الإمتصاص المولي لمركب ما يساوي شدة الإمتصاص لمحلول المركب الذي تركيزه ١ مول / لتر وموضوع في خلية طولها ١ سم.

ويعتبر كلاً من max λ و ε من الثوابت الفيزيائية التي تميز المركبات العضوية عن بعضها . ولا تصلح هذه العلاقة في حالة التركيزات المرتفعة جداً . لذا ينصح في التطبيق العملي إستعمال المنحنى العياري (Calibration curve)للإمتصاص بدلالة التركيز عند قمة الإمتصاص الضوئي للمركب . كما يمكن تقدير الكثير من المواد التي لا تمتص الضوء مباشرة وذلك بإضافة مركبات معينة لتكون متراكبات ماصة للضوء أو تكون مجموعة إمتصاص. (Chromophore)

أنواع أجهزة التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية :

توجد هنالك العديد من هذه الأجهزة الحديثة إلا أن فكرة عملها واحدة في كل المنتجات وتنقسم هذه الأجهزة إلى ثلاثة أقسام من حيث أستخدامها:

١-أجهزة تقيس طيف الأشعة المرئية فقط أو تقيس طيف الأشعة فوق البنفسجية فقط:

وهي أجهزة وحيدة الشعاع . وهي نوعين النوع الأول يستخدم أنابيب (Test tube) في عملية التحليل والنوع الأخر يستخدم خلايا (Cell) من الكوارتز أو الزجاج في عملية التحليل . وفكرة هذا الجهاز أنه لإجراء عملية التحليل لا بد في البداية من القيام بتصفير الجهاز ويتم ذلك بإستخدام البلانك أوالمذيب وبعد تصفير الجهاز ترفع أنبوبة البلانك أو خلية البلانك ويوضع في مكانها أنبوبة أوخلية العينة المراد إجراء القياس لها .

في الأجهزة التي تقيس فقط الأشعة المرئية المصدرالضوئي فيها عبارة عن لمبة تنجستن . بينما المصدر الضوئي في الأجهزة التي تقيس الأشعة فوق البفسجية عبارة عن لمبة الديوتيريوم.

٢-أجهزة تقيس طيف الأشعة المرئية وطيف الأشعة فوق البنفسجية معاً في جهاز واحد:

وهي أجهزة ثنائية الشعاع وهذه الأجهزة ميزتها أنه لاداعي لعملية تصفير الجهازيدوياً حيث يقوم الجهاز بذلك أتوماتيكياً . كما أن هذه الأجهزة تحتوي على فتحتين الأولى لخلية البلانك والفتحة الثانية لخلية العينة المراد قيلسها . فلو أردنا قياس الطيف المرئي في هذا الجهاز كل ماعلينا فعله هو أن نقوم بإختيار المصدر الضوئي المناسب وهو هنا لمبة التنجستن فقط ونضع خلية البلانك في فتحتة الخاصة ونضع خلية العينة في الفتحة الثانية ونقوم بإجراء التحليل . أما إذا أردنا إجراء قياس الطيف فوق البنفسجي فقط فما علينا إلا أن نختار لمبة الديوتيريوم فقط.

تطبيقات طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية :

يعتبر طيف إمتصاص الأشعة في المجال المرئي وفوق البنفسجي وسيلة مفيدة لتأييد دليل على تركيب بنائي معين لمركب ما ويندر وجود إمتصاص مختار يعطي برهاناً قاطعاً على تفاصيل تركيب معين لكن بالطبع يمكن أن تساعد في ترجيح أحد الإحتمالات المتعددة . وعلى سبيل المثال فإن عدم وجود إمتصاص في المجال ٢٧٠ – ٢٨٠ نانو ميتر يعتبر دليلاً قاطعاً على عدم وجود حلقة بنزين في المركب . كما أن إنعدام الإمتصاص من ٢١٠ نانوميتر حتى المجال المرئي دليل قاطع على عدم وجود روابط ثنائية متناوبة . وإن عدم وجود الإمتصاص حتى ١٨٠ نانوميتر فإن هذا دليل على عدم وجود رابطة ثنائية في المركب.

١-١٩اعتبارات مهمة في منهج البحث التجريبي

يعد المنهج التجريبي ادق أنواع البحوث واكفاها في التوصل الى نتائج دقيقة يوثق بها ويرجع ذلك الى اعتبارات كثيرة من أهمها :-

١-انه يسمح بتكرار التجربة تحت شروط واحدة ،مما يتيح جمع الملاحظات والبيانات عن طريق اكثر من باحث وهذا يساعد في التحقيق من ثبات النتائج وصدقها .

٢-يتيح للباحث ان يغير عن قصد وعلى نحو منظم متغيرا معينا وهو المتغير التجريبي او المستقل ليرى تأثيره على متغير اخر هو المتغير التابع وذلك مع ضبط جميع المتغيرات الأخرى وبناء على ذلك يمكن للباحث ان يدرس العلاقات العلية بين متغيرات الظاهرة وبصورة ادق عما اتبع في المنهج الوصفي

الفصل الثاني

الجزء العملي

٢-١الأجهزة المستخدمة

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

-UV-Visible-Spectrophotometer-Shimadzu. Japan

- UV-Visible-Spectrophotometer

حيث استخدم الأول لرسم أطياف كل من محاليل الكاشف والايون الفلزي المعقد بينما الثاني استخدم في بقية التجارب لقياس الامتصاصية للمعقد عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم

٢-جهاز قياس الدالة الحامضية PH Meter

٣-حمام مائي Water bath

٤- جهاز الطرد المركزي Centrifuge-EBA٢٠

٢-٢ المواد الكيميائية وطرق العمل

المواد الكيميائية المستخدمة في هذا البحث مجهزة من شركات مختلفة هي Merckو B،D،H،Fluka وبدرجات عالية من النقاوة وقد استخدم الماء المقطر في تحضير كل المحاليل اللازمة في هذا البحث.

تحضير الكاشف ٢-{٢-(٥-نيتروثيازوليل ازو-٨-هيدروكسيكوينولين)}

(٥-NTA^HQ)

هذا الكاشف سبق وان حُضر سنة ٢٠١٤ من قِبل زينب[5] وأُعيد تحضيره في هذا البحث

تحضير المحاليل القياسية :-

-محلول الكاشف :-

حُضر محلول الكاشف بتركيز ($١ * ١٠^{-٢} M$) وذلك باذابة (٠,١٥g)منه في كمية قليلة من الايثانول ثم نُقل كميا الى قنينة حجمية سعة (٥٠ ml)واكُمل الى العلامة بالإيثانول .

-تحضير محلول ايون المنغنيز القياسي بتركيز (١٠٠٠ ppm):-

أُذيب (٠,٠٤٠٣ g) من كلوريد المنغنيز سداسي المائي في الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى (١٠٠ ml)ومن هذا المحلول تم تحضير بقية المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب .

محلول Triton X-١١٤ بتركيز (١٠٪ v/v):-

هذا المحلول حُضر بواسطة اخذ (١٠ ml)من Triton X-١١٤ واذابته بالماء المقطر ثم تخفيفه الى العلامة في قنينة حجمية سعة (١٠٠ ml)

تحضير محاليل البفر :-

حُضرت محاليل بفر الخلات عند قيم PH مختلفة عن طريق اذابة ٠,٧٧٠٨ gm من خلات الامونيوم في الماء المقطر وثم ضُبطت الدالة الحامضية بإضافة حجوم مختلفة من حامض الخليك المركز او الامونيا المركزة ثم اكمال الحجم الى اللتر بواسطة الماء المقطر.

٢-٣ دراسة طيف امتصاص محلول ايون المنغنيز مع الكاشف (٥-NTA٨HQ)

اخذ (١ ml) من محلول ايون المنغنيز ذي تركيز (١٠ppm) في قنينة حجمية سعة (١٠ ml) واضيف اليه (٠,٣ ml) من الكاشف بتركيز ($١ * ١٠^{-٣} M$) واكمل الحجم بالماء المقطر ثم اجري مسح طيفي للمحلول مقابل محلول الكاشف المُحضر بنفس الطريقة كمرجع وذلك لغرض تحديد الطول الموجي للامتصاص الأعظم للمعقد المتكون مابين المنغنيز والكاشف.

٢-٤ الطريقة العامة لاستخلاص ايون المنغنيز باستخدام الاستخلاص بنقطة الغيمة

يؤخذ (٢ ML) من المحلول الحاوي على كمية معلومة التركيز من ايون المنغنيز ويُضاف له (٠,٣ ml) من الكاشف بتركيز ($١ * ١٠^{-٣} M$) ثم يضاف (١ ml) من محلول البفر عن ph=٥، ثم يُضاف (٠,٢ ml) من Triton X-١١٤ وتُمزج سوية في قنينة حجمية سعة (١٠ ml) وتخفف الى العلامة بالماء المقطر ثم يُنقل المزيج الى انبوبة الطرد المركزي سعة (١٠ ml) حيث يتم تسخين المزيج في حمام مائي بدرجة (٦٠ C) لمدة (١٥) دقيقة ثم يتم فصل الاطوار بواسطة جهاز الطرد المركزي ، ويتم زيادة لزوجة الطور بواسطة تبريد المزيج في حمام ثلجي لمدة (٥) دقائق وبعد التخلص من الطور المائي يؤخذ الطور ويذاب باستخدام (٣ ml) من الايثانول ومن ثم يُعين ايون المنغنيز طيفيا عند الطول الموجي الأعظم له .

٢-٥تحديد الظروف الفضلى للاستخلاص بنقطة الغيمة لايون (Mn II) باستخدام الكاشف(٥-NTA٨HQ)

١-تاثير الدالة الحامضية :-

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠ ml) واضيف الى كل منها (٢ ml) من محلول ايون المنغنيز بتركيز (٢٠ ppm) و (٠,٣ ml) من الكاشف بتركيز ($١ * ١٠^{-٣} M$) واضيف لها (٠,٢ ml) من (**Triton X-١١٤**) ثم اضيف اليها كميات مختلفة من بفر الخلات بالمدى (٨-٢) واكمل الحجم بالماء المقطر الى العلامة ثم طبقت عليها طريقة الاستخلاص بنقطة الغيمة المذكورة سابقا وقيست الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم .

٢-تاثير تركيز الكاشف (٥-NTA٨HQ) :-

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (١٠ ml) واضيف الى كل منها (٢ ml) من محلول ايون المنغنيز بتركيز (٢٠ PPM) واضيف اليها حجوم مختلفة من الكاشف تتراوح من (٠,١-٠,٥) بتركيز ($١ * ١٠^{-٣} M$) واضيف اليها (٠,٢ ml) من (**Triton X-١١٤**) عند PH المثلى واكمل الحجم بالماء المقطر الى العلامة ثم طبقت عليها طريقة الاستخلاص بنقطة الغيمة المذكورة سابقا وقيست الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم .

٣-تاثير كمية (**Triton X-١١٤**) :-

تم إضافة حجوم مختلفة من (**Triton X-١١٤**) بتركيز (١٠٪ **v/v**) تتراوح من (٠,١-٠,٥) مع بقاء الظروف الأخرى ثابتة ثم قيست الامتصاصية لكل محلول عند الطول الموجي الأعظم بعد تطبيق تقنية الاستخلاص بنقطة الغيمة.

٢-٦ تعيين الظروف الفضلى باستخدام التصاميم العاملية

تم اجراء التصميم العاملي لعاملين من العوامل المؤثرة على تكوين المعقد لمعرفة تأثير تلك العوامل ذات الدور المهم في عملية تكوين المعقد وعملية الاستخلاص ،العاملين هما تأثير الدالة الحامضية وتأثير تركيز الكاشف مستويات العوامل حُددت بإشارة (-)للمستوى الواطئ وبإشارة (+)للمستوى العالي وبإشارة (٠) لمعدل المستويين وكما مبين بالجدول التالي (الجدول رقم(١) يوضح إشارات العاملين لثلاث مستويات لمعقد المنغنيز الثنائي)

العامل	المستوى		
	-	٠	+
PH	٣	٤,٥	٦
C_R	٠,١	٠,٢	٠,٣

جدول رقم (١)

وصُممت مصفوفة التصميم التجريبي لعاملين في ثلاثة مستويات كالتالي

	الاشارة		القيمة الحقيقية		
القياس	PH	C_R	PH	C_R	الامتصاصية
١	+	+	٦	٠,٣	
٢	+	-	٦	٠,١	
٣	-	+	٣	٠,٣	
٤	+	٠	٦	٠,٢	
٥	-	٠	٣	٠,٢	
٦	٠	+	٤,٥	٠,٣	
٧	٠	-	٤,٥	٠,١	
٨	-	-	٣	٠,١	
٩	٠	٠	٤,٥	٠,٢	

جدول رقم (٢)

٢-٧ تحضير منحني المعايرة :-

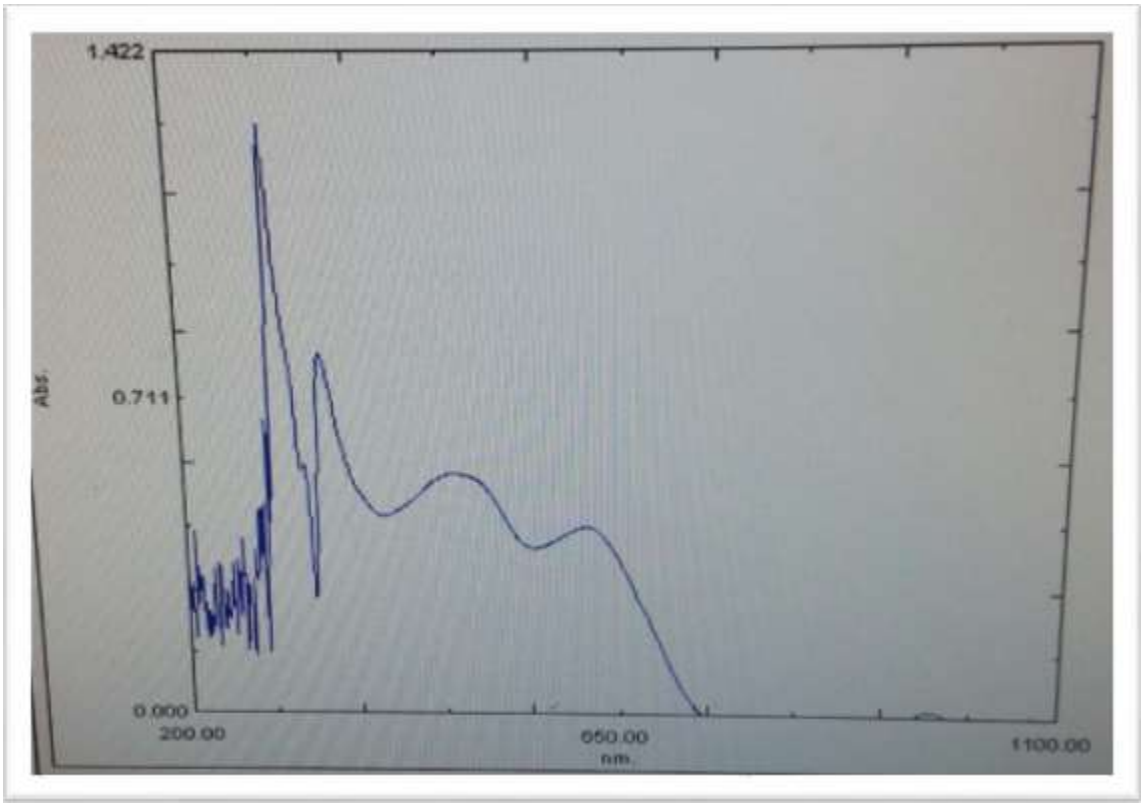
تم تحضير عدة محاليل قياسية بتراكيز مختلفة لايون المنغنيز تتراوح من (**PPM** ٧٠-١٠) في قناني حجمية سعة (**١٠ml**) واضيف لها الحجوم المثلى من محلول البفر والكاشف العضوي ومادة (**Triton X-١١٤**) وأُكمل الحجم الى العلامة بالماء القطر وطبقت عليها الطريقة العامة للاستخلاص بنقطة الغيمة ثم قيست الامتصاصية لها عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم ضد محلول البلانك المُحضر بطريقة متماثلة الظروف بدون وجود الايون الفلزي

الفصل الثالث

٣-١ النتائج والمناقشة

١-دراسة طيف امتصاص محلول ايون المنغنيز مع الكاشف العضوي:-

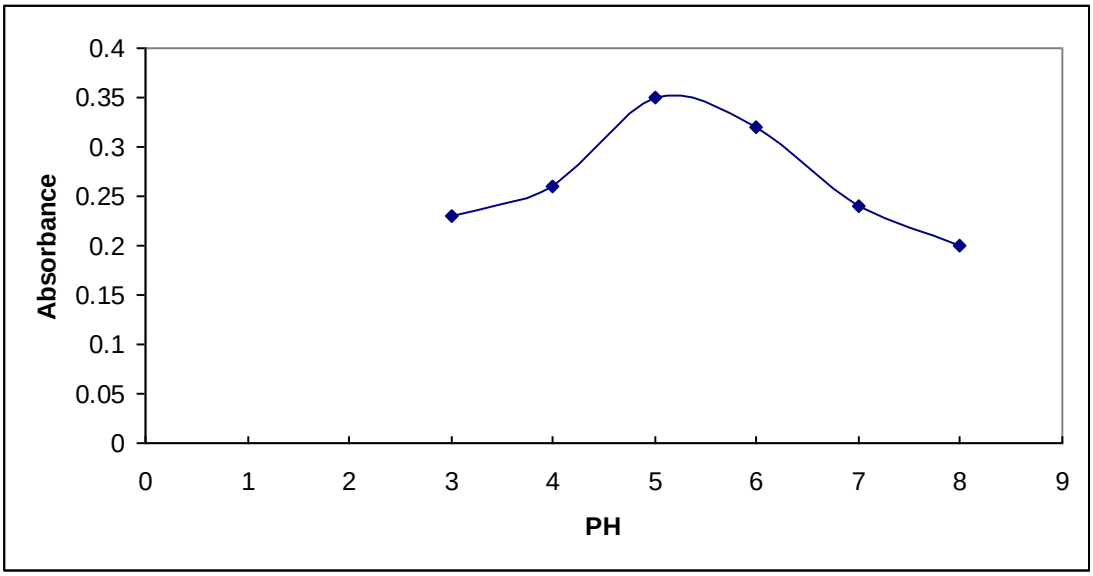
تم اجراء مسح طيفي لمحلول المنغنيز مع الكاشف(٥-NTA٨HQ) بوجود المادة السطحية (Triton X-١١٤)مقابل محلول الكاشف المُحضر بنفس الطريقة كمرجع وذلك لتحديد الطول الموجي للامتصاص الأعظم للمعقد المتكون ما بين المنغنيز والكاشف والشكل (١)يوضح طيف الاشعة المرئية للمعقد المتكون حيث اظهر الشكل حزمة رئيسية عند الطول الموجي (٦١٥) نانومتر تعود الى الانتقال ($n\pi^*$) العائد لمجموعة الأزور الخاصة بانتقال الشحنة (**Charge transfer**)



الشكل رقم (١)

٢-دراسة تاثير الظروف الفضلى لتكوين المعقد

تم دراسة تاثير الدالة الحامضية على استخلاص ايون المنغنيز مع الكاشف(٥-NTA٨HQ) عن طريق تسجيل قيم الامتصاصية عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم لمدى PH يتراوح بين (٣-٨) باستخدام محاليل ذات PH مختلفة من بفر الخلات ،التجربة أنجزت باستخدام الكاشف(٥-NTA٨HQ) بتركيز ($١ * ١٠^{-٣} M$) واستخدام مادة(Triton X-١١٤) بتركيز(١٠٪ v/v) والنتائج موضحة بالشكل (٢)

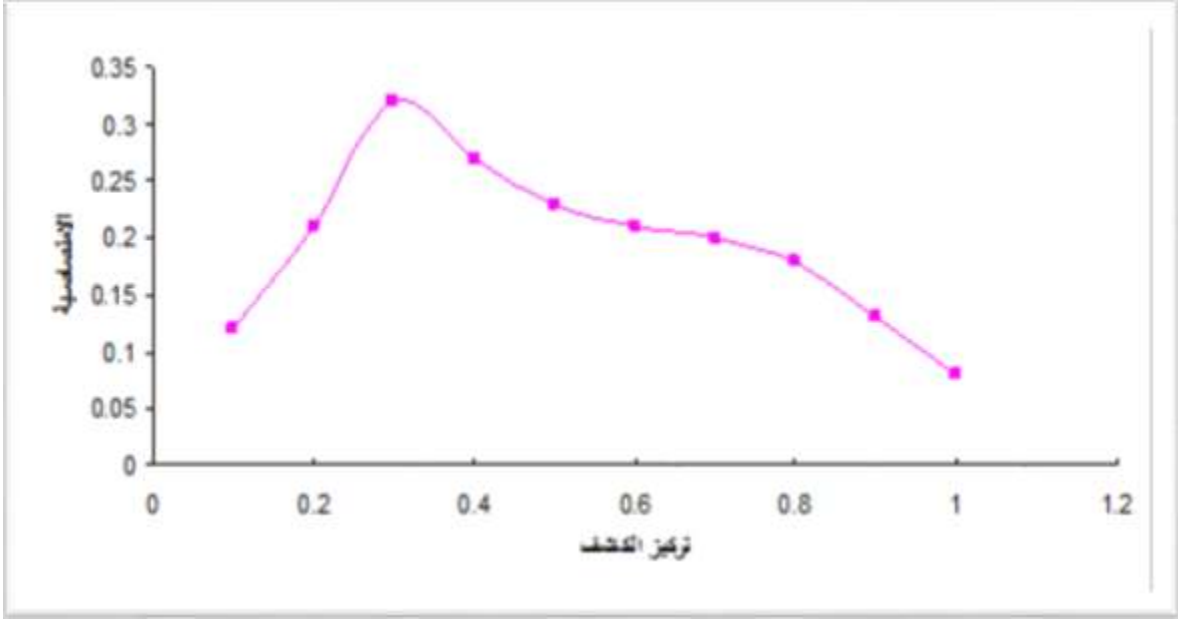


الشكل(٢)

يلاحظ من الشكل(٢) ان الامتصاصية تزداد في البداية مع زيادة الدالة الحامضية وتصل الى اعلى قيمة عند (PH=٥)ثم تنخفض الامتصاصية تدريجيا بسبب التفكك الجزئي للمعقد عند قيم PHالعالية

٣-تأثير تركيز الكاشف

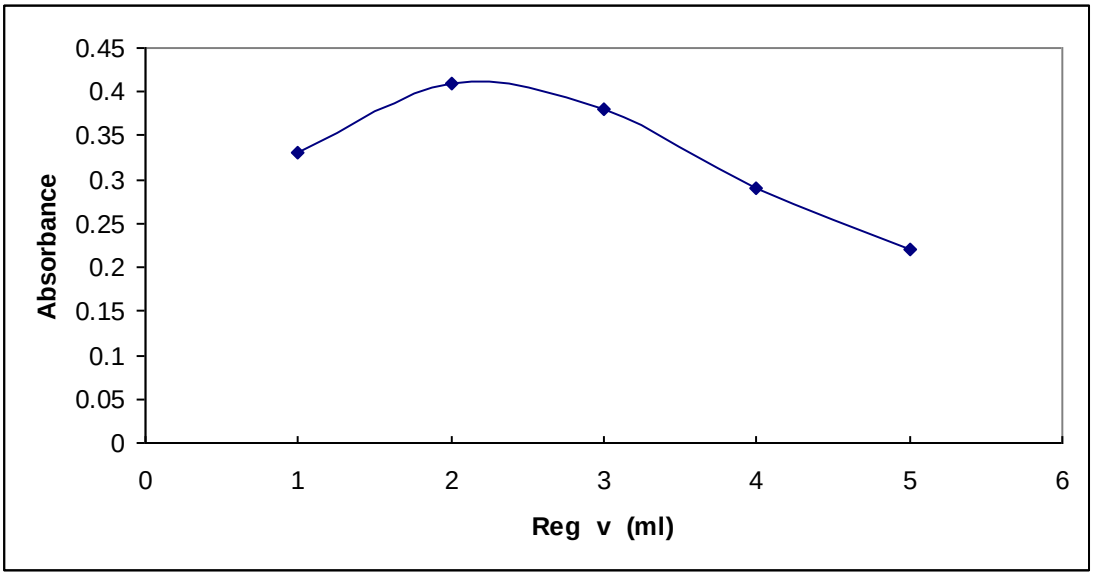
تم دراسة تأثير تركيز الكاشف (٥-NTA٨HQ)على معقد المنغنيزعن طريق قياس الامتصاصية وفقا الى الطريقة العامة للاستخلاص بنقطة الغيمة للمحلول الحاوي على (٢٠mg/L) من المنغنيز و(Triton X-١١٤) بتركيز (١٠٪ v/v) وكميات مختلفة من الكاشف (٥-NTA٨HQ)تراوحت من (٠,٥ ml-٠,١)والنتائج موضحة بالشكل (٣)



الشكل(٣)

٤-تاثير تركيز (Triton X-١١٤)

الشكل(٤)يوضح تاثير تغير كمية (Triton X-١١٤)على امتصاصية المعقد المتكون بين ايون المنغنيز والكاشف (٥-NTA٨HQ)بعد تطبيق الطريقة العامة للاستخلاص بنقطة الغيمة حيث أضيفت كميات مختلفة من (Triton X-١١٤) بتركيز (١٠٪ v/v)بحدود(٠,١- ml) مع تثبيت الظروف الأخرى والنتائج تشير الى ان حجم (٠,٢)مل من (Triton X-١١٤)هو الحجم الأفضل لإعطاء اعلى امتصاصية للمعقد المتكون .



الشكل (٤)

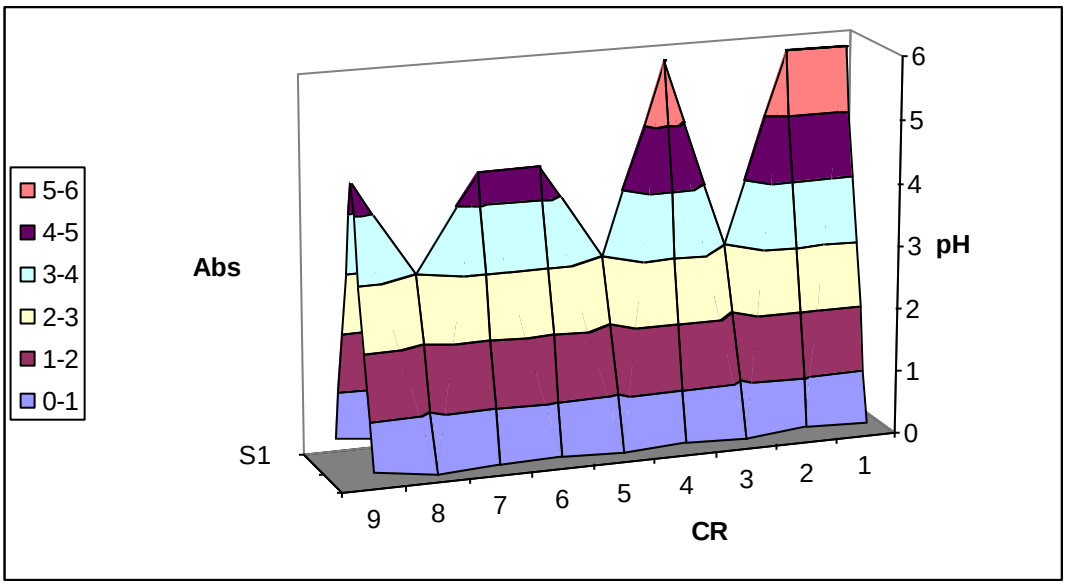
٣-٢ تعيين الظروف الفضلى باستخدام التصاميم العاملية

لتقييم النموذج وتعيين الظروف المثلى للمتغيرات المهمة (الدالة الحامضية و**ph** وتركيز الكاشف**CR**)أجريت التصاميم العاملية لها في ثلاث مستويات (جدول رقم٣) وان قيم الامتصاصية لكل قراءة موضحة بالجدول التالي

	الاشارة			القيمة الحقيقية		
القياس	PH	CR		PH	CR	الامتصاصية
١	+	+		٦	٠,٣	٠,١٥٧
٢	+	-		٦	٠,١	٠,٢٢٨
٣	-	+		٣	٠,٣	٠,١٣٧
٤	+	٠		٦	٠,٢	٠,٢٠٣
٥	-	٠		٣	٠,٢	٠,١٤٠
٦	٠	+		٤,٥	٠,٣	٠,١٨١
٧	٠	-		٤,٥	٠,١	٠,٢٥٩
٨	-	-		٣	٠,١	٠,١٣٨
٩	٠	٠		٤,٥	٠,٢	٠,٢٨١

جدول رقم (٣)

ومن هذه القيم رسمت الاستجابة على شكل ثلاثي الابعاد(٣D)كما مبين في الشكل رقم (٥)التالي

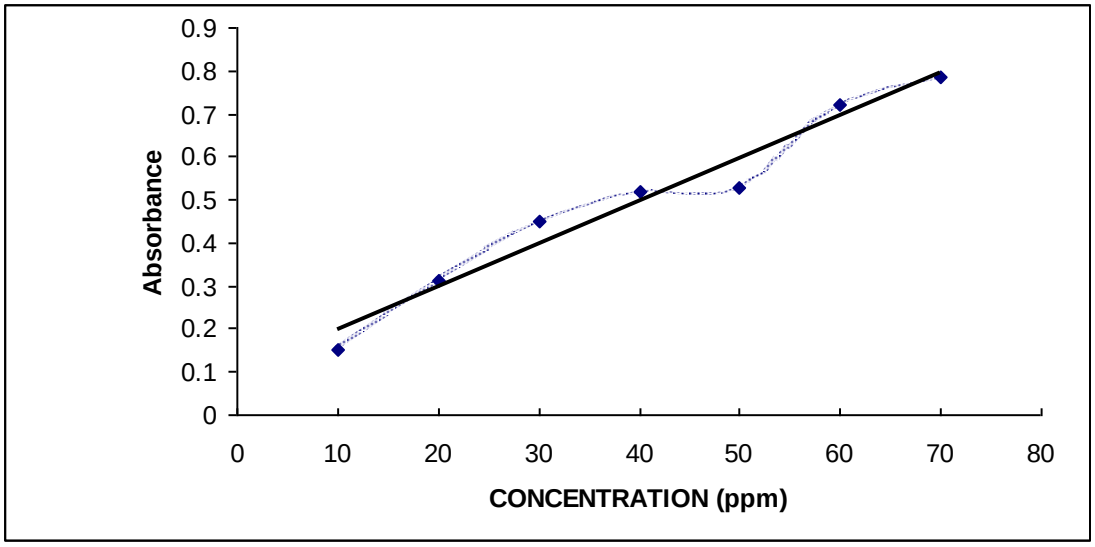


الشكل(٥)

ومن خلال الشكل(رقم ٥) نلاحظ انه من الضروري الحفاظ على قيم PHمابين)٥–(٤,٥بقيمة مُثلى PH=٤,٧ وهي قريبة من القيمة التي حصلنا عليها عن طريق تعيين الظروف المُثلى الكلاسيكية

٣-٣ منحني المعايرة :-

تحت الظروف المثلى التي حصلنا عليها من تطبيق تقنية الاستخلاص بنقطة الغيمة تم الحصول على منحني معايرة خطي عن طريق رسم قيم الامتصاصية ضد تراكيز ايون المنغنيز والشكل (رقم٦) يوضح النتائج حيث يلاحظ من الشكل(رقم ٦) ان مدى الخطية يتراوح بين التراكيز (PPM ٧٠-١٠)ومنه حصلنا على عامل اغناء بقيمة (٩٣)



شكل رقم(٦)

المصادر

١-K.G.AL-Adely and F.H.Hussein .Natio J.of chem,١،٨٧(٢٠٠١)

٢-J and Teo,K,C (Determination of cadmium ,copper,Lead and Zinc in water sample by Flame Atomic absorption spectrometry after cloud point Extraction ,Analyticachimica ,Acta ,Vol ٤٥٠ ,pp.٢١٥-٢٢٢ (٢٠١٠)

٣-قاسم حسن كاظم [التقدير الطيفي لايون المنغنيز الثنائي باستخدام الكاشف]مجلة جامعة بابل/العلوم الصرفة والتطبيقية /المجلد ١٢ العدد ٣ (٢٠٠٦)

٤-كتاب دليل الباحثين في التحليل الاحصائي للبيانات باستخدام برنامج (Minitab),تاليفد.اسامه ربيع امين (٢٠٠٧)

١. ٥-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 ,١٢ (٤):١١٨٩-١٢٠٧,(٢٠١٤).
٢. ٦- Aubry, J. and Perrot, P. (١٩٥٦). Chim. Anal, ٤٧, No.٤, ١٧٧-١٧٩.
٣. ٧-Dauphas, N & Rowxel, O., (٢٠٠٦). Mass Spectrometry and Natural Variation of Iron.
٤. ٨-Educational Manual for the Spectronic ٢٠ and ٢٠D. (١٩٨٩). Spectro photometers, Milton Roy, July, pp.٣٠-٣٢.
٥. ٩-Journal of Minerals & Materials Characterization and Engineering,(٢٠٠٣). Vol.٢, No.١, pp.٦٥-٧٠.
٦. ١٠-Kentucky Transportation Cabinet, (٢٠٠١). KM ٦٤-٨١٦-٠١. Metalic Iron Content in Slag.