وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل / كلية العلوم
قسم الكيمياء

تقدير ايون الحديد (II) في عينات مختلفة باستعمال الكاشف العضوي 1,10 فينانثرولين

رسالة مقدمة الى
مجلس كلية العلوم – قسم الكيمياء كونها جزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علوم الكيمياء

تقدمت بها الطالبة

ميقات عادل عبد الهادي عمران

بإشراف

المدرس الدكتور
صبا صاحب محسن

1443هـ 2022 م

Abstract

The reagent 1,10 phenanthroline was used to determine the iron(II) ion in different samples in a simple, fast and sensitive analytical way. The complex formed with the reagent 1,10 phenanthroline is absorbed at the maximum absorption wavelength of 510 nm and in a ratio of 3:1 from iron to the reagent and at PH = 5.5 molar absorption coefficient = 14910.615 liters.mol-1.cm-1, range of concentrations that comply with Beer's law in absorption (2.35 - 0.4) ppm iron (II) and detection limit = D.L 0.51 ppm, and the value of the stability constant is (Kst=1.299*105L.mol- 1) Sandell's Sensitivity (S) was also calculated by calculating the specific absorption coefficient.

الخلاصة

استخدم الكاشف 1,10 فينانثرولين لتقدير أيون الحديد الثنائي في عينات مختلفة بطريقة تحليلية بسيطة وسريعة وحساسة .المعقد المتكون مع الكاشف 1,10 فينانثرولين يمتص عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم 510 نانوميتر وبنسبة 1:3 من الحديد إلى الكاشف وعند PH=5.5 معامل الامتصاص المولاري = 14910.615 لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$، مدى التراكيز التي تطاوع قانون بير في الامتصاص (0.4 – 2.35) جزء بالمليون حديد (II) وبحد كشف D.L= 0.51 جزء بالمليون، وقيمة ثابت الاستقرارية (Kst=1.299*10^{5}L.mol^{-1}) كما حسبت حساسية ساندل Sandell's Sensitivity (S) من خلال حساب معامل الامتصاص النوعي

وكانت تساوي (0.003745318) مايكروغرام ، سم $^{-2}$ ومن خلال هذه النتائج يتبين أن الطريقة حساسة اضافة إلى امكانية استخدامها في تعيين التراكيز الواطئة من الحديد

1- طبيعة الكيمياء التحليلية [1, 2]

إن الكيمياء التحليلية تتضمن القياسات العلمية وتتألف من عدد من الطرائق النافعة في كل المجالات العلمية , وان التطبيقات العملية لطرائق الكيمياء التحليلية توصلنا إلى البحث عن وجود مادة في نموذج معين أو تقدير كمية المادة الموجودة في النموذج وعلى هذا الأساس تصنف طرائق الكيمياء التحليلية بصورة عامة إلى نمطين هما :

1- طرائق التحليل الوصفي Qualitative methods of analysis .

2- طرائق التحليل الكمي Quantitative methods of analysis .

و أن الطرائق التحليلية تطبق ضمن المجالات الصناعية والطب وكل حقول العلم الأخرى , فعلى سبيل المثال تقدير تركيز الأوكسجين وثنائي اوكسيد الكاربون في الدم وكذلك تقدير كميات الهيدركاربونات واكاسيد النتروجين وأحادي اوكسيد الكاربون في نواتج احتراق الوقود وان طرائق التحليل الكمي المتبعة منذ البدايات الأولى كانت تقع ضمن حقلين من الطرائق التحليلية هي .

1- الطرق الحجمية في التحليل Volumetric methods of analysis .

2- الطرق الوزنية في التحليل Gravimetric methods of analysis .

إن هذه الطرائق تعرف بالطرائق الكلاسيكية في التحليل Classical methods of analysis و إن هذه الطرق التحليلية تحتاج إلى كيمياويين مهرة قادرين على تطبيق هذه الطرق والحصول على نتائج تتصف بالدقة . وأن عملية التوسع العلمي الحاصل في كافة مجالات العلوم ومتطلبات المرحلة الراهنة أصبحت هذه الطرائق لا تفي بالغرض من ناحية الدقة وعدد النماذج الممكن تحليلها خلال زمن محدد ونتيجة لتطورا لأجهزة والمستلزمات العلمية فقد تم التوصل إلى طرائق تحليلية جديدة تتصف بالدقة والكفاءة والسهولة والسرعة وقد دعيت هذه الطرائق بطرائق التحليل الآلي Instrumental methods of analysis وان هذه الطرائق التحليلية تعتمد في تطبيقاتها على بعض الخواص الفيزيائية التي يمتلكها النموذج التحليلي ولهذا السبب فقد دعيت بالطرق الفيزيوكيمياوية في التحليل Physiochemical methods of analysis وتحتاج كل خاصية فيزيائية معتمدة في عملية التحليل إلى جهاز خاص يعتمد في عمله على تلك الخاصية كما أن الخواص الفيزيائية المعتمدة في طرائق التحليل الآلي تشمل تداخل الطاقة الإشعاعية مع المادة ويتجسد ذلك بقياس الانكسار ومعامل الانكسار والتشتت وكذلك الاستقطاب ودوران مستوى التذبذب للشعاع المستقطب والمعروف بالفعالية البصرية للمادة وظاهرة التأثير الكهروضوئي وظاهرة الإضاءة Luminescence (Fluorescence and phosphorescence) phenomena وظاهرة امتصاص الإشعاع Absorption of radiation وظاهرة انبعاث الإشعاع Emission of radiation ومن الخواص الأخرى المعتمدة في عمليات التحليل الآلي هي الخواص الكهربائية Electrical properties وهناك

مجموعة من التقنيات التي تعتمد في قياساتها على الخواص الكهربائية التي تتصف بها المادة التحليلية مثل الجهد والتيار والتوصيل والمقاومة وبذلك فقد نظمت مجموعة من الطرق تشمل القياسات الجهدية Potentiometry والترسيب الكهربائي Electrode position والقياس الكولومي Coulometry والفولتامتري Voltametry والبولاروغرافي Polarography والتوصيلية Conductivity إضافة إلى طرق أخرى تعتمد كل منها على خاصية فيزيائية محدودة للمادة التحليلية مثل التحليل الوزني الحراري Therogravimetric analysis ومطيافية الكتلة Mass spectroscopy .

2-1 الطرق الكيميائية الطيفية في التحليل. [3]

تقع هذه الطرق تحت عنوان تداخل الطاقة الإشعاعية مع المادة حيث أن كل القياسات تعتمد بالدرجة الأساس على طبيعة الإشعاع الكهرومغناطيسي وطبيعة المادة و أن التداخلات للإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة يعرف بالقياس الطيفي Spectroscopy إذ إن هذه التقنية تتضمن قياس كمية الإشعاع الكهرومغناطيسي الممتص من المادة الماصة للإشعاع وان هذه المادة قد تكون جزيئات ماصة للإشعاع ويعرف حينذاك بالامتصاص الجزيئي Molecular absorption أو ذرات وتعرف بالامتصاص الذري Atomic absorption .

أن القياسات الطيفية يمكن تطبيقها حسب منطقة الإشعاع الكهرومغناطيسي الذي تتم فيه القياسات وان مناطق الطيف المستعملة في القياسات الطيفية هي أشعة x (x-ray) والأشعة فوق البنفسجية (UV Radiation) والأشعة المرئية (Visible radiation) والأشعة تحت الحمراء IR-radiation والأشعة المايكروية Microwave radiation .

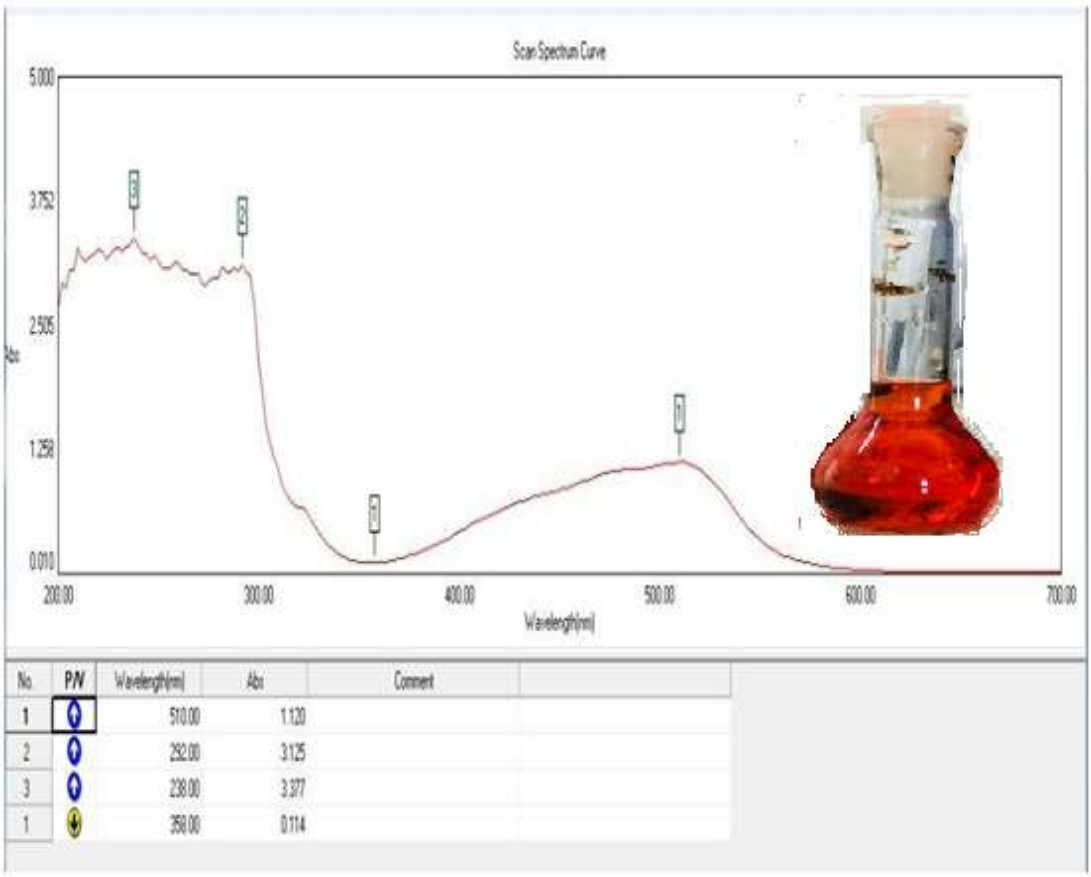
القياسات الطيفية تلعب دوراً حيوياً في التطبيقات التحليلية , حيث أخذت هذه التطبيقات حيزاً كبيراً في مجال دراسة تركيب الجزيئة للمركب فضلا عن الدور الواسع في التحليل الوصفي والكمي للمركبات العضوية واللاعضوية وان الإشعاع الكهرومغناطيسي هو صورة من صور الطاقة التي تنطلق من الجسم المشع لتنتقل في

الفراغ والأوساط المختلفة , ولفهم طبيعة التداخل الحاصل بين الإشعاع والمادة يجب فهم طبيعة الإشعاع , ولهذا فقد وصف الإشعاع بأنه دقائق تنبعث من الجسم المشع تسير بشكل خطوط مستقيمة وبسرعة تساوي سرعة الضوء $2.9979\ X10^{10}$ cm/sec وأطلق على هذه الدقائق بالفوتونات photons أو الكوانتا Quanta إلا أن هذه الفرضية لم تحقق الحاجة في تفسير كل أنماط التداخلات بين الإشعاع والمادة لذلك وضعت فرضية أخرى تقول أن الإشعاع هو موجات تنطلق من الجسم وبسرعة تساوي سرعة الضوء 2.9979×10^{10} cm\sec مع معايير ثابتة لكل موجة من الإشعاع والتي تعتبر هي مواصفات الإشعاع الصادر وهي الطول الموجي (λ) wave length , التردد (ν) Frequency , العدد الموجي($\bar{\nu}$) wave number , السعة (A) Aplitude , الشدة (I) Intensity , والقوة (P) Power وعجزت هذه الفرضية أيضا عن تفسير كل الظواهر للإشعاع , ثم جاءت فرضية الموجة الكهرومغناطيسية Electromagnetic wave التي تفترض أن الإشعاع المنبعث من المصدر هو موجة مكونة من مركبتين إحداهما موجة كهربائية والثانية موجة مغناطيسية متعامدتان على بعضهما وتسيران على خط أساس الموجة وتمتلكان نفس مواصفات الموجة , ولم تتمكن هذه الفرضية كسابقاتها من إعطاء التفسير العلمي لكل الظواهر الخاصة بالإشعاع ولهذا وضعت الفرضية الرابعة وهي الفرضية الدقائقية الموجية المزدوجة Dual wave particle theory وتفترض هذه الفرضية أن الإشعاع هو فوتونات تنطلق من الجسم المشع لتأخذ مسار الموجة ومن ثم فان هذه الفرضية جمعت بين المفهوم الدقائقي والموجي للإشعاع وبذلك فقد أستطاع هذا المفهوم تفسير جميع ظواهر الإشعاع بشكل دقيق .

- النتائج و المناقشة

3-1 الدراسة الطيفية

أظهرت دراسة طيف الامتصاص لمنطقتي فوق البنفسجية – المرئية UV-Vis فينونثرالين و معقده مع 1,10 لكل من الكاشف العضوي Spectrophotometry الحديد(II) كما في الشكل (1) قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي λ_{max} =510 nm) للمقعد.(



للكاشف العضوي UV-Visشكل (3-1) طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية 1,10-فينانثرولين مع الحديد

3-2 تحديد الظروف المثلى للمعقد

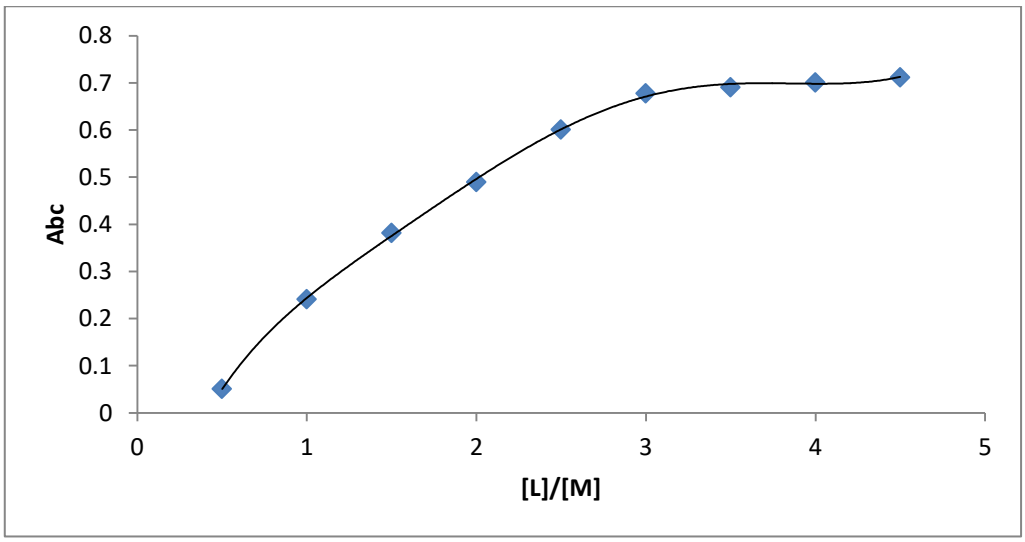
3-2-1 حجم الكاشف المضاف

Mole ratio methodطريقة النسب المولية

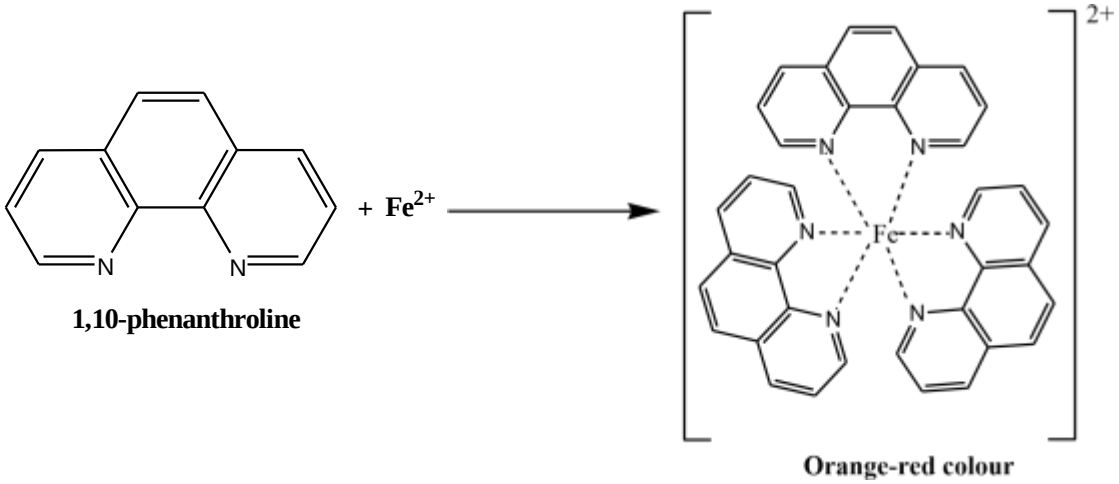
1,10) مع الكاشف العضوي IIللتأكد من التركيب المحتمل لآيون الحديد (

فينونثرالين

اظهرت النتائج في الشكل البياني (3-2) ان المعقد المخلبي كان له التركيب المحتمل (, $Fe(1,10\text{-phenanthroline})_3$)Metal:Ligand(1:3) (



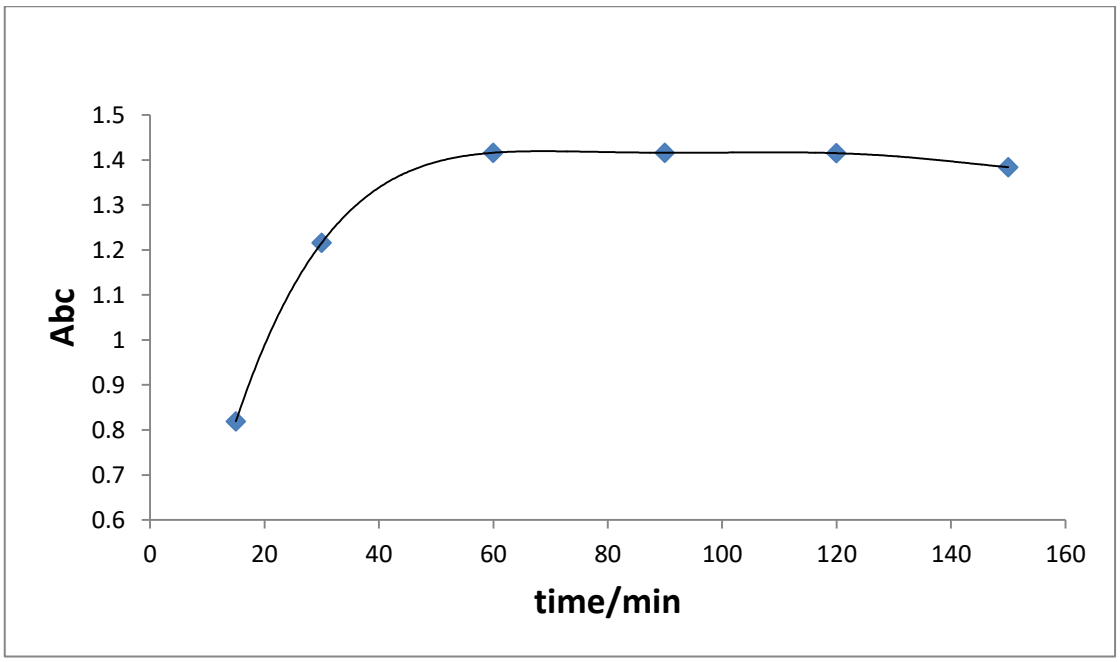
شكل (3-2) طريقة النسب المولية لتعيين التركيب المحتمل لمعقد الحديد مع فينونثرالين 1,10 الكاشف العضوي



فينونثرالين 1,10 شكل (3-3) يوضح طرية ترابط الحديد مع الكاشف العضوي

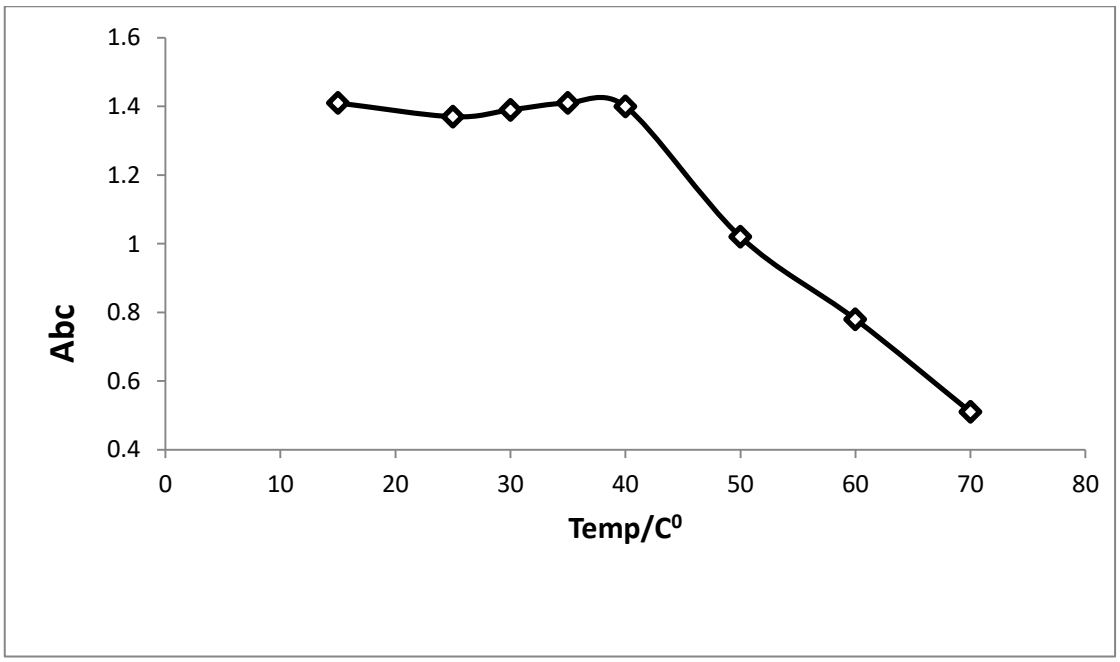
3-2-2 تاثير الفترة الزمنية و درجة الحرارة

) مستقرا IIوجد من خلال التجربة إن المعقد الذي يكونه الكاشف مع أيون الحديد (لفترة زمنية تصل إلى 24 ساعة كما في الشكل(3-4) وذلك نتيجة لبقاء الامتصاصية ثابتة خلال هذه الفترة ، وثبتت فترة ساعة واحدة باعتبارها الوقت الأفضل لاستكمال التفاعل بين الكاشف وأيون الحديد



شكل (3-4) استقرارية المعقد مع الزمن

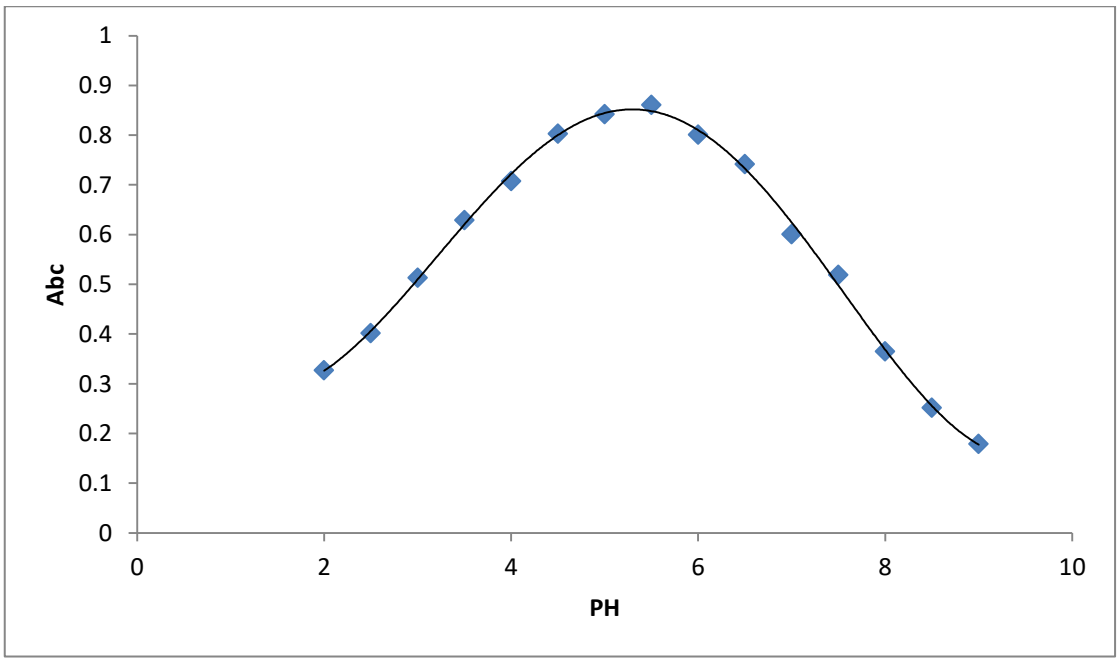
كذلك درس تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد كما في الشكل (3-5) ، إذ يتبين منه إن المعقد مستقر بدرجة حرارة (15 – 40) مْ بعدها تقل الامتصاصية وهذا يمكن ان يعزى الى تفكك المعقد بدرجات حرارية أعلى من 40 مْ ، ولذلك يفضل دراسة هذا المعقد بدرجات حرارية معتدلة.



شكل(3-5) استقرارية المعقد مع درجة الحرارة

3-2-3 تاثير الدالة الحامضية

للمعقد ، إذ λ_{max} المحلول وعند pHيبين الشكل (3-6) تغير امتصاصية المعقد بتغير يلاحظ زيادة في قيمة الامتصاصية باتجاه الزيادة في الدالة الحامضية للمحلول ،وهذا يعزى إلى تكوين أيون الازوليوم الموجب والناتج من ارتباط بروتون الحامض القوي مع المزدوج الإلكتروني غير المتأصر والموجود على نتروجين حلقة الفينانثرولين مما يزيد من فعالية الكاشف (قاعديته) للتفاعل مع أيون الحديد وبالتالي زيادة في تركيز معقد الحديد الناتج ، آما النقصان في الامتصاصية عند pH اكبر من 6 فهذا يعزى إلى حدوث منافسة ما بين أيون الهيدروكسيد والكاشف للتفاعل مع أيون الحديد، وكما يتبين فان افضل دالة حامضية للمعقد تتراوح مابين 5-6.



الشكل (3-6): تاثير الدالة الحامضية على معقد Fe(1,10- phenanthroline)

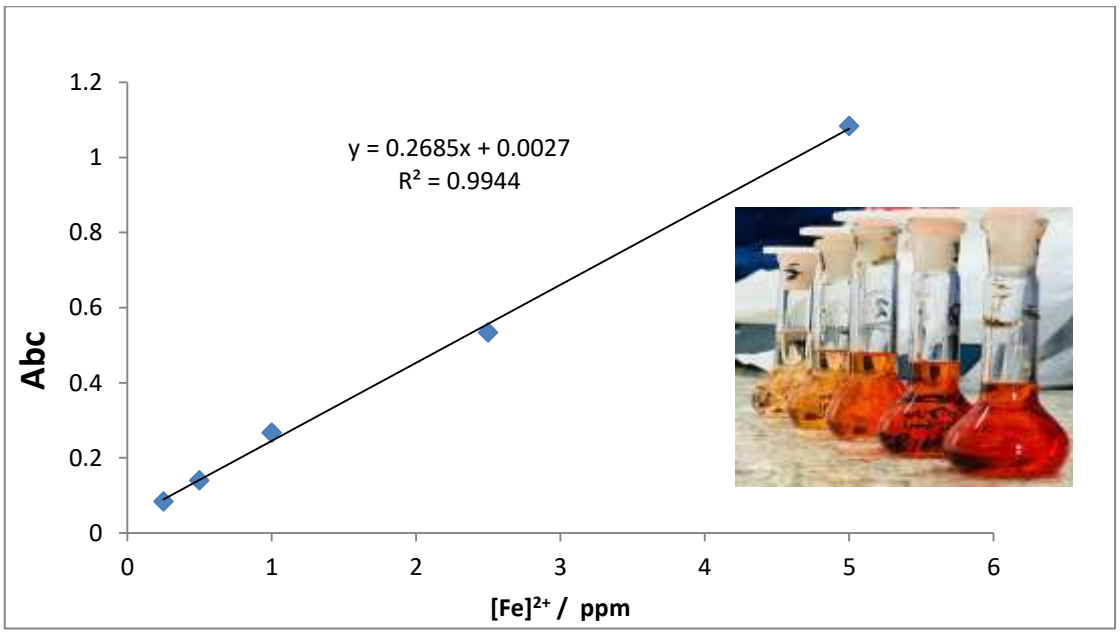
3 - 3 منحنى المعايرة :

ويظهر انطباقه لقانون بير فـــى مدى II بين الشكل (3-7) منحنى المعايرة للحديد (510) عند الطول الموجي (II) جزء بالمليون من محلول ايون الحديد (5- 0.25) جزء بالمليون.0.51) وبحد كشف (r=0.9944نـــــانومتر وبمعامل ارتباط (لتر مول سم$^{-1}$ 14910.615 وكانت قيمة معامل الامتصاص المولاري تساوي (من خلال حساب معامل Sandell's Sensitivity (S كمـا حسبت حساسية ساندل (الامتصاص النوعي من العلاقه الاتيه

$$a = \varepsilon * At.Wt*1000$$

$$S = (10^{-1})/a$$

مايكروغرام ، سم$^{-2}$ ومن خلال هذه النتائج يتبين 0.003745318 وكانت تساوي (أن الطريقـة حساسة اضافة إلى امكانية استخدامها في تعيين التراكيز الواطئة من الحديد



شكل (3-7) منحني المعايرة لتغير امتصاص المعقد Fe(1,10-phenanthroline)$_3$ كدالة لتركيز الحديد(II) في المحاليل المائية

4-3 حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية للمعقد

تم حساب درجة التفكك وثابت الاستقرارية لمعقد الحديد بموجب المعادلات ادناه، اذ تبين بعد تطبيقها أن درجة التفكك تساوي (0.144) وقيمة ثـابت الاستقرارية (Kst=1.299*10^{5}L.mol^{-1}) ، مما يدل على أن المعقد عـــالي الاستقرارية ويمكن دراسته بسهولة

$$\alpha = \frac{Em - Es}{Em} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1-1)$$

$$ABn \rightleftharpoons A + nB$$

التركيز الابتدائي	c	0	0
التركيز التوازني	$c(1-\alpha)$	αc	$n\alpha c$

التركيز الكلي للمعقد معبراً عنه بالمول.لتر$^{-1}$c إذ تمثل
ويمكن كتابة ثابت عدم استقرارية المعقد كما يأتي :

$$K_{ins.} = \frac{(\alpha c).(n\alpha c)^n}{c(1-\alpha)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1-2)$$

عدد مولات الكاشف ، وان ثابت الاستقرارية يعطى بالعلاقة : n إذ تمثل

$$K_{st.} = \frac{1}{K_{ins.}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1-3)$$

5-3Applications التطبيقات

تم تقدير ايون الحديد في خمس عينات مختلفة شملت مياه بئر النجف ومياه شط الحلة ومياه المنزل ونبات المعدنوس وحبة دواء. حيث تم تركيز العينات وقياسها بطريقتين الاولى تضمنت استخدام الكاشف 1،10- فينانثرولين بعد تطبيق جميع الظروف الفضلى يبين الجدول (3-1) تركيز ايون الحديد في العينات.

جدول 3-1): يبين تراكيز ايون الحديد (II) في خمس عينات مختلفة باستخدام (الطريقة الطيفية

اسم النموذج	تركيز ايون الحديد (II) ppm	تركيز ايون الحديد (II) (1 ml) ppm	تركيز ايون الحديد(II) ppm بعد تركيزهم	تركيز ايون الحديد(II) ppm في الحجم الاصلي
حبة الدواء	2.358659218	0.09434636872	9.43	9.43
نبات المعدنوس	1.110986965	0.0444394786	3.108	0.0334
ماء شط الحله	0.980633147	0.03922532588	0.980	0.0049
ماء بئر النجف	0.705027933	0.02820111732	0.705	0.01175
ماء المنزل	0.444320298	0.01777281192	0.6195	0.00433

شكل (3-8) العينات بعد تفاعلها مع الكاشف العضوي